

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

HELOISA HELENA BERREDO REIS DE MEDEIROS

**ESTUDO *IN VITRO* DA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS
GRAXOS E CAROTENÓIDE EM FIBRAS
ALIMENTARES**

BELÉM

2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

HELOISA HELENA BERREDO REIS DE MEDEIROS

**ESTUDO *IN VITRO* DA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS
GRAXOS E CAROTENÓIDE EM FIBRAS
ALIMENTARES**

Dissertação de Mestrado apresentada 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. Dr. Rosinelson da Silva Pena – UFPA

CO-ORIENTADOR

Prof. Dr. Hervé Louis Ghislain Rogez – UFPA

BELÉM

2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Medeiros, Heloisa Helena Berredo Reis de

Estudo in vitro da adsorção de ácidos graxos e β -caroteno em fibras alimentares /Heloisa Helena Berredo Reis de Medeiros; orientadores, Rosinelson da Silva Pena, Co-orientador, Hervé Louis Ghislain Rogez . Belém - 2009

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2009

1. Adsorção 2.Fibras na nutrição humana 3. Ácidos graxos 4. Carotenóides I. Título

CDD 22.ed. 660.284235



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

HELOISA HELENA BERREDO REIS DE MEDEIROS

**ESTUDO *IN VITRO* DA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS E
CAROTENÓIDES EM FIBRAS ALIMENTARES**

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena
(FEA/ITEC/UFPA – Orientador)

Prof. Dr. Hervé Louis Ghislain Rogez
(FEA/ITEC/UFPA – Co-orientador)

Prof^a. Dr^a. Alessandra Santos Lopes
(FEA/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho
(FQ/ICEN/UFPA – Membro)

Dr. Evaldo Martins da Silva
(Pesquisador DCR/CNPq – Suplente)

Este trabalho é dedicado a todas as pessoas que me apoiaram diretamente durante a execução do mesmo, em especial aos meus pais (Jorge, Ruth (*in memoriam*) e Edith), meu marido Orival, meus irmãos e minha riqueza Bernardo. Obrigada por fazerem parte da minha vida!

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pelo dom da vida e por estar sempre presente em todos os momentos. Por ter me guiado e me ajudado em mais uma jornada.

Ao meu querido orientador **Rosinelson da Silva Pena**, pela orientação e amizade. Por toda dedicação e atenção despendidas à realização do presente trabalho, mas principalmente, pela paciência que me orienta. Muito obrigada por todo o aprendizado. Você é um exemplo a ser seguido!

À pessoa maravilhosa chamada professor **Hervé Louis Ghislain Rogez**, pela disposição para esclarecimento de dúvidas, não importando hora e local, dedicação e rapidez que sempre demonstrou no atendimento de minhas necessidades. Pelas conversas e conselhos que tornaram esta etapa mais agradável. Serei eternamente grata!

Ao professor **Yvan Larondelle** pela ajuda na realização de algumas etapas nos testes de solubilidade das fibras.

Aos amigos **Evaldo Martins da Silva** e **Darly Rodrigues Pompeu** pelas dúvidas esclarecidas, sugestões dadas nas inúmeras etapas na adsorção e, acima de tudo, pela amizade de vocês. Agradeço também ao professor **Jesus Nazareno Silva de Souza** pelo esclarecimento de algumas dúvidas no decorrer deste trabalho. Valeu!

Ao professor **Antonio Manoel da Cruz Rodrigues** por, gentilmente, ter cedido inúmeras vezes o equipamento indispensável para realização das etapas (centrífuga).

A todos os professores que fazem parte do **Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PoGAL)**, em especial às professoras **Alessandra Santos Lopes** e **Luiza Helena Meller da Silva** pela disposição em ajudar e pela amizade.

Ao professor **Geraldo Narciso da Rocha Filho** por aceitar compor a banca de avaliação deste trabalho.

Aos **Laboratórios de Catálise e Oleoquímica** do Instituto de Ciências Exatas e Naturais e de **Microscopia Eletrônica de Varredura (LABMEV)** do Instituto de Geociências, ambos da Universidade Federal do Pará.

A **CAPES** pela bolsa de mestrado concedida.

Aos amigos **Tonye Matos, Renan Chisté, Telma (Dolly)** e **Lícia Araújo** por toda a amizade, companherismo e, principalmente, pelos inúmeros momentos de descontração e muitos, mas muitos risos. Obrigada por vocês estarem presentes na minha vida!

Aos amigos **Carissa Bichara, Patrícia Sampaio, Wellington Melo, Hugo Souza, Fábio Moura, Fagner Aguiar** (inúmeras ajudas no decorrer deste trabalho, principalmente no tratamento estatístico. Valeu!), **Ivonete Quaresma, Lorena Maciel, Anne Suellen, Camila Bastos, Luiza Helena, Johnatt Rocha, Jardilene Moura** e **Caroline Bezerra** pela amizade.

Aos amigos e colegas da **Usina de Alimentos** pela colaboração, incentivo e momentos de descontração proporcionados durante as longas horas de manipulação, em especial à **Socorro Lopes (Help), Antonio Alves, Saulo Edgar, Caroline Santos** e **Taiana Ladeira**.

Aos meus amados pais **Jorge, Ruth** (*in memoriam*) e **Edith**. Toda minha admiração e carinho não são suficientes para agradecer tudo o que fizeram por mim. Esse é o resultado do trabalho de vocês. Essa vitória é para vocês!

A maior riqueza da dindinha, **Bernardo**, por, sem perceber, conseguir proporcionar os momentos mais sublimes da minha vida. Você é a tradução do que é o amor!

Ao **Orival Medeiros**, meu esposo, o meu total agradecimento pelo seu amor, paciência e companherismo compartilhando minhas alegrias e tristezas no decorrer deste percurso.

Aos meus irmãos **Barbara, Marcelo**, em especial a **Flávia** e **Andréa**, por estarem sempre ao meu lado me apoiando, dando risadas, me consolando e, acima de tudo, solidárias em todos os momentos. O apoio de vocês é fundamental. Amo vocês!

“O único lugar onde o **Sucesso** vem antes do **Trabalho** é no dicionário.”

Albert Einstein

RESUMO

Fibras alimentares, ácidos graxos e carotenóides são compostos que apresentam efeitos benéficos ao organismo. A ingestão dos mesmos ajuda na prevenção e diminuição de doenças crônicas, tais como, doenças cardiovasculares, certos tipos de câncer, entre outras, além dos efeitos fisiológicos que fibras alimentares proporcionam no trato gastrointestinal. Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento da interação de ácidos graxos (oléico, linoléico e linolênico) e β -caroteno em fibras alimentares, através da cinéticas e isotermas de adsorção. Na cinética foram utilizadas soluções de ácidos graxos e de β -caroteno com concentrações de 100 mg/mL e 0,65 mg/mL, respectivamente. O pH da solução foi 7 e o tempo de contato variou de 2 a 120 min. Para as isotermas, a concentração dos ácidos graxos variou de 4 a 20%, por um tempo de contato de 30 min. Os processos foram conduzidas sob agitação mecânica a 36°C. A capacidade de adsorção dos ácidos graxos e β -caroteno foi quantificada através de espectrofotometria UV, em comprimento de onda de máxima absorção para cada composto. O β -caroteno proporcionou a maior capacidade adsortiva entre os adsorbatos estudados. Entre as fibras, a lignina apresentou a maior afinidade pelos ácidos graxos e a inulina pelo β -caroteno. A maior capacidade adsortiva (2,85 mg/g adsorvente) ocorreu com o β -caroteno em inulina após um tempo de contato de 120 min. O tempo não exerceu influência sobre a adsorção ($p < 0,05$), com exceção apenas para o ácido linolênico. Os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram bons ajustes para o ácido linolênico sobre lignina ($R^2 = 0,78$ e $0,83$, respectivamente).

ABSTRACT

Dietary fibers, fatty acids and carotenoids are compounds that present benefic effects to the organism. The consumption of these compounds helps in the prevention and reduction of chronic diseases, such as, cardiovascular diseases, certain types of cancer, and others, beyond the physiological effects that dietary fibers provide in the gastrointestinal tract. The aim of this work was to study the interactions between fatty acids (oleic, linoleic and linolenic) and β -carotene on dietary fibers, through the adsorption process (kinetics and isotherms). In the kinetics were used fatty acids solutions and β -carotene at 100 mg/mL and 0,65 mg/mL, respectively. The pH of the solution was 7 and the contact time evaluated ranged of 2 to 120 minutes. For the isotherms, the concentration of fatty acids ranged between 4 and 20%, for 30 minutes. The process were leaded under mechanical agitation at 36°C. The adsorption capacity of fatty acids and β -carotene was quantified through by spectrophotometry UV in wavelengths of maximum absorption of the compounds. β -carotene showed higher adsorptive capacity when compared to the others adsorbates. Among studied fibers, lignin presented higher affinity to fatty acids, whereas inulin presented higher affinity to β -carotene. The highest adsorptive capacity (2,85 mg/g adsorbent) occurred with β -carotene in inulin after a contact time of 120 min. The time did not exert influence in the adsorption process ($p < 0,05$), exception only for linolenic acid. Langmuir and Freundlich models showed good fit to the experimental data for linolenic acid in lignin ($R^2 = 0,78$ and $0,83$, respectively).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura básica de substâncias pécticas.....	24
Figura 2. Estrutura química da inulina.	25
Figura 3. Estrutura química da xilana.	27
Figura 4. Estrutura química da celulose.	28
Figura 5. Modelo da estrutura química da lignina.....	30
Figura 6. Estruturas químicas de carotenóides encontrados na natureza.....	42
Figura 7. Estrutura química do β -caroteno.	43
Figura 8. Isômeros geométricos comuns de β -caroteno.....	43
Figura 9. Molécula de ácido oléico.	53
Figura 10. Molécula de ácido linoléico.....	55
Figura 11. Molécula de ácido linolênico.....	56
Figura 12. Operação de adsorção com sorventes na fase sólida (adsorção).....	63
Figura 13. Passos no transporte de massa do fluido para o adsorvente (adaptado de Slejko (1985)).	64
Figura 14. Comportamentos típicos de isotermas de adsorção.....	68
Figura 15. Fluxograma simplificado das etapas da cinética de adsorção.....	76
Figura 16. Micrografias da pectina em pó: (A) imagem com aumento de 30x; (B) imagem com aumento de 150x; (C) imagem com aumento de 300x; (D) e (E) imagens com aumento de 1000x e; (F) imagem com aumento de 3000x.....	81
Figura 17. Micrografias da inulina em pó: (A) imagem com aumento de 30x; (B) imagem com aumento de 100x; (C) imagem com aumento de 300x; (D) e (E) imagens com aumento de 1000x e; (F) imagem com aumento de 3000x.....	82
Figura 18. Micrografias de xilana em pó: (A) imagem com aumento de 14x; (B) imagem com aumento de 815x; (C) imagem com aumento de 1000x e; (D) e (E) imagens com aumento de 3000x.	83
Figura 19. Micrografias de celulose microcristalina em pó: (A) imagem com aumento de 70x; (B) imagem com aumento de 300x; (C) e (D) imagem com aumento de 1000x; (E) imagem com aumento de 3000x e; (F) imagem com aumento de 3710x.	84

Figura 20. Micrografias de lignina em pó: (A) imagem com aumento menor que 70x; (B), (C) e (D) imagens com aumento de 1000x e; (E) e (F) imagens com aumento de 3000x.	85
Figura 21. Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em inulina.	89
Figura 22. Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em xilana.	91
Figura 23. Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em celulose.	93
Figura 24. Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em lignina.	95
Figura 25. Comportamento adsortivo dos ácidos graxos em fibras alimentares a 45 min.	97
Figura 26. Comportamento adsortivo do β -caroteno em fibras alimentares a 45 min.	99
Figura 27. Isotherma de adsorção de ácido linolênico em lignina a 36°C durante 30 min, ajustadas pelos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).	102
Figura 28. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do ácido oléico nas fibras alimentares.	106
Figura 29. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do ácido linoléico nas fibras alimentares.	107
Figura 30. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do ácido linolênico nas fibras alimentares.	108
Figura 31. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do β -caroteno nas fibras alimentares.	109
Figura 32. Curvas padrões dos ácidos oléico (A), linoléico (B) e linolênico (C) e, β -caroteno (D).	132
Figura 33. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da pectina.	133
Figura 34. Curva DSC da pectina.	134
Figura 35. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da inulina.	135
Figura 36. Curva DSC da inulina.	135
Figura 37. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da xilana.	136

Figura 38. Curva DSC da xilana.....	136
Figura 39. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da celulose.	137
Figura 40. Curva DSC da celulose.	137
Figura 41. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da lignina.	139
Figura 42. Curva DSC da lignina.	139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise de componentes de fibra alimentar em alimentos amiláceos.....	37
Tabela 2. Principais carotenóides no plasma humano e fontes alimentares.	45
Tabela 3. Alguns ácidos graxos de ocorrência natural.	52
Tabela 4. Contribuição percentual de ácidos graxos individuais na ingestão de ácidos graxos totais nas categorias alimentícias de indivíduos (idade \geq 20 anos)....	61
Tabela 5. Características da adsorção física e química.....	66
Tabela 6. Características físicas de fibras alimentares utilizadas.	80
Tabela 7. Temperatura de decomposição térmica e massa perdida das fibras alimentares.....	86
Tabela 8. Capacidade de adsorção de ácido oléico em inulina.	88
Tabela 9. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em inulina.....	88
Tabela 10. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em inulina.....	88
Tabela 11. Capacidade de adsorção de β -caroteno em inulina.	88
Tabela 12. Capacidade de adsorção de ácido oléico em xilana.	90
Tabela 13. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em xilana.....	90
Tabela 14. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em xilana.....	90
Tabela 15. Capacidade de adsorção de β -caroteno em xilana.....	91
Tabela 16. Capacidade de adsorção de ácido oléico em celulose.	92
Tabela 17. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em celulose.....	92
Tabela 18. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em celulose.....	92
Tabela 19. Capacidade de adsorção de β -caroteno em celulose.	93
Tabela 20. Capacidade de adsorção de ácido oléico em lignina.	94
Tabela 21. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em lignina.....	94
Tabela 22. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em lignina.....	94
Tabela 23. Capacidade de adsorção de β -caroteno em lignina.	95
Tabela 24. Capacidade de adsorção dos ácidos linoléico e linolênico em lignina e seus respectivos erros experimentais.	101
Tabela 25. Valores das constantes de Langmuir e de Freundlich.	103
Tabela 26. ANOVA para as cinéticas de adsorção do ácido oléico nas fibras alimentares.....	105

Tabela 27. ANOVA para as cinéticas de adsorção do ácido linoléico nas fibras alimentares.....	106
Tabela 28. ANOVA para as cinéticas de adsorção do ácido linolênico nas fibras alimentares.....	107
Tabela 29. ANOVA para as cinéticas de adsorção do β -caroteno nas fibras alimentares.....	108

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 FIBRAS ALIMENTARES	20
2.1.1 Considerações gerais	20
2.1.2 Classificação das Fibras Alimentares	21
2.1.2.1 Pectina	22
2.1.2.2 Inulina.....	24
2.1.2.3 Xilana	26
2.1.2.4 Celulose	28
2.1.2.5 Lignina.....	29
2.1.3 Propriedades físico-químicas nutricionalmente relevantes das fibras	32
2.1.3.1 Características da área superficial	32
2.1.3.2 Tamanho de partícula e volume	33
2.1.3.3 Propriedades de hidratação	33
2.1.3.4 Solubilidade e viscosidade	34
2.1.3.5 Adsorção/ligação de íons e moléculas orgânicas.....	35
2.1.4 Ingestão de fibras alimentares e seus benefícios	36
2.1.5 Interações das Fibras Alimentares (FA) e as consequências fisiológicas	37
2.2 CAROTENÓIDES.....	39
2.2.1 Considerações gerais	39
2.2.2 Estrutura e classificação dos carotenóides	40
2.2.3 Composição dos carotenóides nos alimentos e a Ingestão Diária Recomendada (IDR)	44
2.2.4 Algumas propriedades físico-químicas dos carotenóides	45
2.2.4.1 Solubilidade e absorção da luz.....	46
2.2.4.2 Adsorção e propriedades de partição.....	46
2.2.4.3 Isomerização e oxidação.....	47
2.2.5 Propriedades fisiológicas, nutritivas e benéficas dos carotenóides	47
2.3 ÁCIDOS GRAXOS	49
2.3.1 Conceitos gerais	49
2.3.2 Estrutura e classificação	50

2.3.2.1	Ácido oléico	53
2.3.2.2	Ácido linoléico	54
2.3.2.3	Ácido linolênico	56
2.3.3	Propriedades físico-químicas dos ácidos graxos	58
2.3.4	Recomendações alimentares, ingestão, absorção e metabolismo dos ácidos graxos	59
2.4	O PROCESSO DE ADSORÇÃO	62
2.4.1	Considerações gerais	62
2.4.2	Tipos de adsorção	65
2.4.3	Material adsorvente	66
2.4.4	Isotermas de adsorção	67
2.4.5	Modelos de equilíbrio	68
3	MATERIAL E MÉTODOS	70
3.1	MATÉRIA-PRIMA	70
3.1.1	Adsorvente	70
3.1.2	Adsorbato	70
3.1.3	Solvente	71
3.2	METODOLOGIA	72
3.2.1	Caracterização das fibras alimentares	72
3.2.1.1	Área específica, tamanho e volume de poros	72
3.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
3.2.1.3	Análises termogravimétricas	73
3.2.2	Testes preliminares	73
3.2.2.1	Solubilidade de fibras alimentares em água e solventes orgânicos	73
3.2.2.2	Estudo da interação adsorbato/adsorvente	74
3.2.3	Estudo da cinética de adsorção	75
3.2.4	Obtenção das isotermas de adsorção	78
3.2.5	Quantificação dos ácidos graxos e β -caroteno	78
3.2.6	Tratamento estatístico	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS ALIMENTARES	80
4.1.1	Área superficial, volume e tamanho de poros	80
4.1.2	Microscopia	81
4.1.3	Análise térmica	86

4.2 TESTES PRELIMINARES.....	86
4.3 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	87
4.3.1 Introdução.....	87
4.3.2 Adsorção em inulina.....	87
4.3.3 Adsorção em xilana.....	90
4.3.4 Adsorção em celulose.....	92
4.3.5 Adsorção em lignina.....	94
4.3.6 Adsorção dos ácidos graxos.....	96
4.3.7 Adsorção do β-caroteno.....	98
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	101
4.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	104
5 CONCLUSÕES.....	111
REFERENCIAS.....	112
ANEXO I – CURVAS PADRÕES DOS ADSORBATOS ESTUDADOS.....	132
ANEXO II – ANÁLISE TÉRMICA.....	133
ANEXO III - TESTES PRELIMINARES.....	141
III.1 Solubilidade das fibras alimentares.....	141
III.2 Estudo da interação entre adsorbato e adsorvente.....	142

1 INTRODUÇÃO

Até os anos 80, os alimentos eram tidos somente como fontes de substâncias essenciais para o preenchimento dos requisitos nutricionais básicos. Hoje, há uma percepção de que os alimentos oferecem muito mais. Eles são fontes de compostos ou elementos biologicamente ativos, que proporcionam benefícios adicionais à saúde, como a redução do risco de doenças crônicas, o fortalecimento do sistema imunológico e a desaceleração ou amenização dos males típicos do envelhecimento (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004).

Consumidores, profissionais de saúde, pesquisadores e fabricantes estão interessados nas fibras alimentares devido aos efeitos fisiológicos que elas proporcionam no trato gastrointestinal (LUNN; BUTTRISS, 2007). Alguns estudos mostraram o potencial das fibras em alimentos, mas quase não há considerações em relação às mudanças das fibras durante a incorporação ou as interações subsequentes com outros componentes (FEMENIA et al., 1997).

Por outro lado numerosos estudos epidemiológicos indicam que dietas ricas em β -caroteno, assim como outros carotenóides, estão correlacionadas com um menor risco de contrair determinados tipos de câncer, doenças coronárias (DC) e outras doenças. A atenção se centrou na ação do β -caroteno como antioxidante, interferindo na produção de radicais livres (tal como a peroxidação lipídica); característica de muitas doenças degenerativas (OMAYE et al., 1997; HURST, 2002).

Ácidos graxos monoinsaturados (MUFA's), bem como ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's), têm sido identificados como uma proteção contra as doenças cardiovasculares (LAPOINTE; COUILLARD; LEMIEUX, 2006). Estudos com humanos têm demonstrado que ácidos graxos dietéticos influenciam a concentração de colesterol e lipoproteínas no sangue, principais fatores de risco no desenvolvimento de DC (CHAN; BRUCE; McDONALD, 1991).

Decorrentes das diferentes possibilidades de interações, devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação. Um grande número de estudos tem sido pesquisado sobre adsorção de diversos compostos, tais como pigmentos, produtos de oxidação,

fosfolípidios e ácidos graxos livres em adsorventes individuais (RIBEIRO et al., 2001).

Baseado nos efeitos anti-nutricionais que podem ser provocados quando ácidos graxos e carotenóides são digeridos juntamente com fibras alimentares solúveis e insolúveis, este trabalho tem como objetivo estudar o comportamento dos efeitos interativos entre ácidos graxos e carotenóides por fibras alimentares, através da capacidade de adsorção, utilizando como variáveis: tipos de ácidos graxos e carotenóides, tipos de fibras e a relação entre as concentrações de adsorvente e adsorbato.

Este trabalho intitulado “**Estudo *in vitro* da adsorção de ácidos graxos e carotenóides por fibras alimentares**” é a etapa inicial de uma pesquisa mais complexa, na qual será estudado o processo de adsorção dos adsorbatos e adsorventes em sistemas *in vitro* (focalizando uma simulação a mais próxima do que acontece com esses compostos quando são ingeridos) e *in vivo*. Daí a necessidade de abordar assuntos relacionados a processos metabólicos e fisiológicos, bem como ressaltar a funcionalidade *in vivo* dos compostos estudados.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FIBRAS ALIMENTARES

2.1.1 Considerações gerais

O termo “Fibra Alimentar (FA)” foi usado primeiramente por Hipsley em 1953, para descrever os componentes não digeríveis de plantas, tais como as celuloses, hemiceluloses e ligninas. Naquele tempo, a descrição foi puramente fisiológica e botânica e, somente a partir dos anos 70 que pesquisadores começaram a usar o termo conjuntamente com hipóteses relacionadas à saúde (BURKITT; WALKER; PAINTER, 1972; TROWELL, 1972). No final dos anos 70, a definição de fibra alimentar foi expandida para incluir outros polissacarídeos não digeríveis, tais como as gomas e mucilagem (TROWELL et al., 1976). O conceito de fibra alimentar sofreu modificações no decorrer do tempo e definições continuam sendo propostas (DeVRIES, 2004).

Atualmente, fibra alimentar é considerada a parte comestível de plantas ou de carboidratos análogos, a qual é resistente à digestão e absorção no intestino delgado humano, com fermentação completa ou parcial no intestino grosso. Fibra alimentar inclui polissacarídeos; oligossacarídeos, tais como inulina e amido resistente; lignina e substâncias associadas de plantas (DeVRIES, 2003; JONES; LINEBACK; LEVINE, 2006), como: celulose, hemicelulose (beta glucanas, arabinoxilanas, entre outras) e pectina. Algumas gomas alimentícias, também chamadas hidrocolóides, são polissacarídeos considerados fibras alimentares (HURST, 2002).

O interesse pelas fibras alimentares surgiu no início dos anos 50, como resultado de estudos epidemiológicos realizados na África do Sul, por Walker e Arvidsson, que, pela primeira vez, correlacionaram à ingestão de alimentos contendo altos teores de fibra, com níveis reduzidos de colesterol no sangue (LAJOLO et al., 2001). Fibras alimentares promovem efeitos fisiológicos benéficos incluindo laxação (relaxamento) e/ou atenuação do colesterol sanguíneo e/ou atenuação da glicose sanguínea (BUNZEL; RALPH, 2006). Estes efeitos estão relacionados às propriedades físico-químicas e funcionais das fibras alimentares (FIGUEROLA et al., 2005).

Na realidade a fibra alimentar passou a ter importância como componente da alimentação, com a incidência de algumas doenças crônicas, que surgiram em populações dos centros urbanos de países industrializados, à medida que os alimentos naturais foram sendo substituídos pelos processados e refinados (LAJOLO et al., 2001).

O trato gastrointestinal é a área preliminar de ação das fibras alimentares, especialmente o intestino grosso. Os efeitos fisiológicos das fibras alimentares dependem de muitas variáveis, mas geralmente depende do tipo (parcialmente fermentáveis ou altamente fermentáveis), quantidade ingerida de uma fibra específica, composição da refeição completa (contendo fibras) e, perfil fisiológico individual. Entretanto, os principais efeitos fisiológicos das fibras alimentares são oriundos das interações com o conteúdo do cólon durante toda sua fermentação (TUNGLAND; MEYER, 2002).

Estudos mais detalhados têm sido realizados combinando experimentos *in vitro*, animal e humano, medindo efeitos agudos e, em longo prazo, em níveis celulares e em todo corpo. Estes estudos têm demonstrado que diferentes fontes de fibra podem ter efeitos metabólicos e fisiológicos diferentes. As propriedades físicas e químicas, o destino durante o trânsito intestinal e a fermentação da fibra alimentar tem sido estudado para determinar seus efeitos fisiológicos e o impacto metabólico quando a mesma é consumida (GUILON; CHAMP, 2000).

2.1.2 Classificação das Fibras Alimentares

Diversos sistemas têm sido utilizados para classificar os componentes das fibras alimentares, baseando-se em seu papel na estrutura vegetal, tipo de polissacarídeo, solubilidade gastrointestinal, local da digestão, produtos da digestão e na classificação fisiológica. A classificação mais amplamente utilizada é baseada na distinção de componentes dietéticos, no que diz respeito à sua solubilidade em tampão com pH definido e/ou sua fermentabilidade em um sistema *in vitro*, usando solução aquosa de enzimas digestivas (TUNGLAND; MEYER, 2002).

As fibras alimentares podem ainda ser classificadas em fibras solúveis (FS) e fibras insolúveis (FI), de acordo com a solubilidade em água. A maior parte das pectinas, gomas e certas hemiceluloses são fibras solúveis, enquanto celulose,

algumas pectinas, grande parte das hemiceluloses e lignina são fibras insolúveis (MATTOS; MARTINS, 2000).

A fibra alimentar exerce vários efeitos metabólicos e fisiológicos no organismo animal, sendo diferenciados conforme as frações que a constituem, solúvel ou insolúvel. Esses efeitos podem ser decorrentes da taxa de excreção endógena e da passagem do alimento pelo trato gastrintestinal (REFSTIE et al., 1999); alterações no bolo alimentar e digesta, tais como a capacidade de hidratação, volume, pH e fermentabilidade; ou ainda, por alterações nas populações e na atividade da microbiota intestinal (WENK, 2001).

As fibras insolúveis têm propriedades passivas de atração com água, que ajudam a aumentar o volume, melhorar a consistência das fezes e diminuir o tempo do trânsito intestinal. Fibra solúvel indica uma fonte de fibra que captura a água, formando uma solução viscosa, a qual passa pelo trato gastrintestinal sendo fermentada no intestino grosso (LUNN; BUTTRISS, 2007).

A matriz insolúvel da parede celular mantém sua integridade durante a passagem da digesta pelo intestino delgado, por ser resistente à ação dos microrganismos neste segmento. Mantém desta forma, a capacidade de hidratação e pode atuar como barreira física capaz de limitar o acesso das enzimas digestivas ao conteúdo interno das células (amido, açúcares, proteínas, entre outros), diminuindo a digestão e absorção dos nutrientes (VANDERHOOF, 1998).

A fibra solúvel geralmente apresenta-se mais ramificada e com grande quantidade de grupos hidrofílicos na sua estrutura (ANNISON; CHOCT, 1994), o que lhe confere maior capacidade de hidratação que a fração insolúvel (STEPHEN; CUMMINGS, 1979).

Alimentos ricos em fibras insolúveis são o trigo e o centeio; pequenas quantidades estão presentes em frutas e vegetais. Fibras solúveis são amplamente encontradas em vegetais, especialmente legumes, e em muitas frutas e alguns grãos, tais como aveia e cevada (LUNN; BUTTRISS, 2007).

2.1.2.1 Pectina

Na nutrição humana a pectina é uma das mais importantes fontes de fibra alimentar. Está presente nos vegetais e nas frutas, como um componente da parede celular (DONGOWSKI; LORENZ; ANGER, 2000). São polissacarídeos muito

solúveis em água, ricos em galactose, arabinose e ácido galacturônico, o que lhes confere um caráter ácido. Por apresentarem carga elétrica, estas moléculas são capazes de alterar o ambiente iônico ao qual a célula está exposta, modificando a difusão de íons na parede. Este domínio é o principal elemento regulador da porosidade da parede, alterando também a permeabilidade desta às moléculas neutras. Alguns alimentos são especialmente ricos em pectina, como: maçã, laranja e cebola (LAJOLO et al., 2001).

Pectina consiste principalmente em longas cadeias lineares de ácido D-galacturônico, com ligações glicosídicas α -1,4. Como outros tipos de fibra alimentar, a pectina não é despolimerizada por enzimas gastrointestinais endógenas, durante a passagem no estômago e intestino delgado (DONGOWSKI; LORENZ; ANGER, 2000).

Pectinas são extraídas da parede celular dos vegetais por meio ácido e tem seus grupamentos carboxílicos parcialmente esterificados, com grupos metila (CH_3), com o objetivo de neutralizar as cargas elétricas negativas e levar à formação de géis fracos e fortes, dependendo do seu grau de esterificação (CASTRO, 2002). A parede celular contém aproximadamente 60% de água e 40% de polímeros, dos quais a pectina representa 20 – 35% (SHI; MAZZA; MAGUER, 2002).

Em função do grau de esterificação, as pectinas podem ser classificadas como: pectina de alto grau de metoxilação, as quais apresentam mais de 50% das carboxilas esterificadas com o grupo metil ($-\text{COOCH}_3$) e pectina de baixo grau de metoxilação, as quais apresentam menos de 50% das carboxilas esterificadas com o grupo metil ($-\text{COOCH}_3$). Ambas apresentam capacidade de formação de gel, desenvolvendo uma rede polimérica capaz de segurar o solvente no seu interior (CASTRO, 2002). A representação esquemática da estrutura básica de substâncias pecticas é apresentada na Figura 1 (VACLAVIK; CHRISTIAN, 2003).

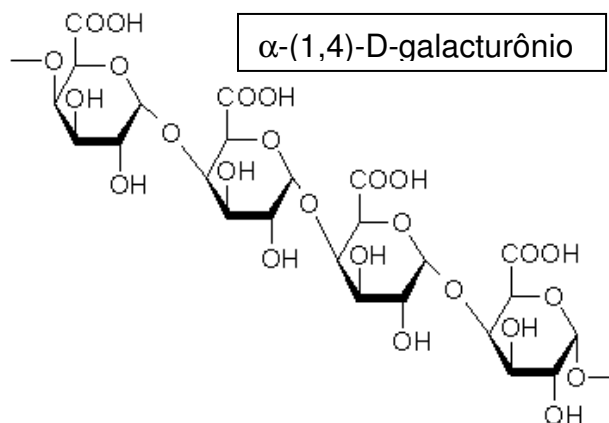


Figura 1. Estrutura básica de substâncias pécicas.

Pectinas exibem uma larga escala de efeitos fisiológicos e nutritivos importantes para saúde e nutrição humana (SHI; MAZZA; MAGUER, 2002), os quais incluem a diminuição nos níveis do colesterol plasmático, aumento da excreção fecal e interação com íons metálicos e com ácidos biliares *in vitro*. Estes efeitos dependem do estado macromolecular da pectina (DONGOWSKI; LORENZ; ANGER, 2000). Algumas dessas funções são determinadas por estruturas químicas, enquanto outras estão mais relacionadas com as propriedades físicas (mesmo controladas pela estrutura). Embora não digerida e absorvida no trato gastrointestinal superior, a pectina pode ser fermentada pela microflora do cólon em CO₂, CH₄, H₂ e ácidos graxos de cadeia curta, principalmente, acetato, propionato e butirato (SHI; MAZZA; MAGUER, 2002).

2.1.2.2 Inulina

A inulina é o carboidrato de reserva presente em raízes e tubérculos de muitas plantas (GENNARO et al., 2000), entre elas: chicória, alcachofra, aspargo, cebola, alho, banana e trigo. Comercialmente se extrai o composto com água, da raiz da chicória (LAJOLO et al., 2001), a qual é a matéria-prima mais apropriada para a aplicação industrial, por produzir cadeia longa e estável da molécula terminal de glicose (TONELI et al., 2007).

Inulina consiste de uma cadeia de moléculas de frutose, com uma molécula terminal de glicose (TONELI et al., 2007), cujo grau de polimerização varia de 2 a 60. A ligação química entre as unidades de frutose é do tipo β -1,2 (LAJOLO et al., 2001). O grau de polimerização (GP) da inulina e a presença de ramificações são

parâmetros importantes que influenciam suas propriedades de forma notável (ROBERFROID, 2005).

Devido à configuração β do carbono anomérico C_2 nos monômeros de frutose, a inulina é resistente à hidrólise pelas enzimas digestivas presentes no intestino delgado humano, as quais são específicas para ligações α -glicosídicas. Isto faz com que a inulina seja classificada como um oligossacarídeo não-digerível (ROBERFROID, 2005).

Para garantirem o estímulo da multiplicação de bifidobactérias no cólon, doses diárias de 4 a 5 g de inulina e/ou oligofrutose são eficientes (JELEN; LUTZ; 1998; CHARTERIS et al., 1998; NINESS, 1999; ROBERFROID, 1999). O consumo diário por pessoa de inulina tem sido estimado entre 1 a 4 g, nos EUA e entre 3 a 11 g, na Europa (LAJOLO; MENEZES, 2006).

A inulina tem pouca solubilidade em água, melhora a estabilidade de emulsões e apresenta características excepcionais, semelhantes à gordura quando é usada em forma de gel em água (LAJOLO; MENEZES, 2006). A Figura 2 mostra a representação da estrutura química da inulina.

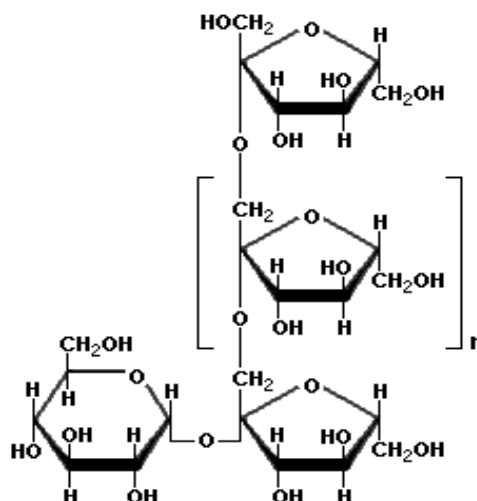


Figura 2. Estrutura química da inulina.

Durante a digestão a inulina age como fibra alimentar, contribuindo com o desenvolvimento da bifidobactéria e com a melhora de todas as condições no sistema gastrintestinal humano. Devido a estas propriedades, indústrias alimentícias e farmacêuticas têm buscado aplicações para inulina na produção de alimentos funcionais (TONELI et al, 2007).

Por sua propriedade de fermentar, a inulina pode modular vários aspectos da integridade do epitélio intestinal, reduzindo o risco de enfermidades gastrintestinais (LAJOLO; MENEZES, 2006). Além das propriedades comuns das fibras alimentares, frutanos de baixo peso molecular possuem atividade prebiótica (GENNARO et al., 2000).

Efeito hipocolesterolêmico da inulina foi investigado por diversos pesquisadores, tanto em animais quanto em humanos. Em estudos com humanos, observou-se uma diminuição dos triacilgliceróis e níveis de colesterol plasmáticos em pacientes hipercolesterolêmicos. Estes efeitos são relacionados a uma atividade reduzida das enzimas lipogênicas hepáticas (BRIGHENTI et al., 1995; HIDAKA et al., 1986; SANNO, 1986; YAMASHITA; KANAI; ITAKUCA, 1984).

Hata et al. (1983) estudaram durante 4 semanas o efeito do consumo de 13g/dia de oligofrutoses em 46 pacientes com hiperlipidemia. Foi observada uma diminuição significativa no colesterol sérico total e na pressão sangüínea e uma discreta diminuição no peso corporal, glicemia, triacilgliceróis e ácidos graxos livres. Trautwein, Rieckhoff e Erbersdobler (1998) demonstraram que ao administrar quantidades de 2, 8 e 16% de inulina na dieta de hamsters, os mesmos apresentaram uma diminuição no colesterol plasmático total (especialmente na VLDL – lipoproteína de densidade muito baixa) e nos triacilgliceróis plasmáticos, alteração da circulação dos ácidos biliares e um aumento da excreção de ácido biliar fecal.

Diversos estudos têm sido realizados, para avaliar o efeito da inulina na diminuição dos triacilgliceróis presentes nas células sanguíneas e hepáticas. Busserolles et al. (2003) mostraram que ratos alimentados com dieta contendo 10% de inulina apresentaram uma diminuição de aproximadamente 30% na concentração de triacilgliceróis presentes no sangue. Kok, Roberfroid e Delzenne (1996) estudaram o impacto de dietas ricas em oligofrutose sobre concentrações de triacilgliceróis presentes no tecido hepático e verificaram que as mesmas diminuíram em aproximadamente 24%.

2.1.2.3 Xilana

Xilana é, quantitativamente, a hemicelulose mais importante e mais abundante nas paredes celulares de gramíneas. Diferentes plantas podem conter a

mesma estrutura básica de xilana, mas diferentes arranjos com outros resíduos de glicose, especialmente L-arabinose, ácido D-glicurônico e éter 4-metil, podem estar presentes em sua estrutura. Xilanas de diferentes fontes podem diferir altamente na complexidade estrutural (DEY; BRINSON, 1984; KABEL et al., 2007). Apresenta somente dois grupos hidróxil em sua unidade de açúcar, ao passo que a dextrana e a inulina têm três grupos hidróxil (FUKAYA; SUGIMOTO; OHNO, 2006).

Xilana, como se apresenta nas paredes celulares de cereais e gramíneas, consiste em cadeias lineares de resíduos de β -(1,4) ligados com resíduos de D-xilopiranosil, os quais podem ser substituídos com α -L-arabinofuranosil na posição 2-O e/ou 3-O e, α -D-glucuronopiranosil ou seu derivado 4-O-metil na posição 2-O (KABEL et al., 2007). As cadeias laterais mais comumente encontradas são grupos simples de L-arabinofuranosil, ligadas em 3-O de alguns resíduos da estrutura do xilosil ou D-glucosilurônico simples ou grupos 4-O-metil-D-glucosilurônico, ligados à posição 2-O de algumas das unidades estruturais de xilose (ZAHEDIFAR, 2006).

Outros polissacarídeos da parede celular, embora não solúveis, também podem ser intensivamente degradados durante a passagem no intestino grosso. Xilana com estrutura linear, presente em células aleuronas de pão de centeio, mostrou ser lentamente, mas completamente fermentada durante a digestão. Ao contrário, celulose, arabinoxilanas e xilanas, quando presentes em tecidos lignificados, são mais resistentes à degradação no intestino grosso (GLITSO et al., 1999).

Além dos detalhes estruturais das xilanas, os aspectos de solubilidade também são de importância para sua adsorção. Em geral, xilanas que contêm poucos substituintes tendem a se associar independentemente, formando agregados com baixa solubilidade (KABEL et al., 2007). A estrutura química da molécula de xilana é apresentada na Figura 3.

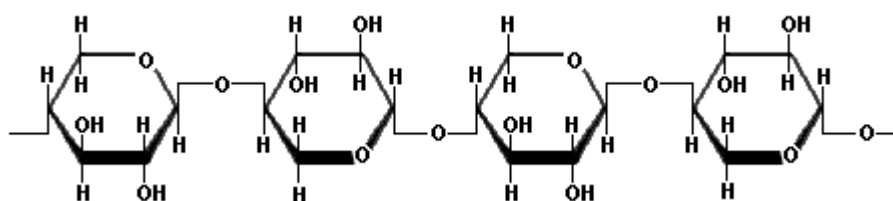


Figura 3. Estrutura química da xilana.

2.1.2.4 Celulose

A celulose é o polissacarídeo da parede celular mais abundante na natureza (ZAHEDIFAR, 1996). Insolúvel em água (VACLAVIK; CHRISTIAN, 2003) é o principal constituinte da maioria das paredes celulares, exceto de algumas sementes (McDOUGALL; MORRISON; STEWART, 1993). Seu teor varia de 20 a 40% (em base seca) em plantas superiores, mas quando comparadas diferentes partes da planta ou subproduto vegetal esta variação torna-se mais significativa (VAN SOEST, 1994).

É constituída de um polímero de resíduos de glicose, ligados entre si por ligações glicosídicas do tipo β -(1,4), formando longas cadeias lineares (LAJOLO et al., 2001), com alto grau de polimerização (8000 a 15000 unidades) e elevado peso molecular (GIGER-REVERDIN, 1995). Estas cadeias podem se unir através de pontes de hidrogênio, formando as microfibrilas de celulose (30 a 100 cadeias de diâmetro) (VAN SOEST, 1994). A Figura 4 apresenta a estrutura química da celulose.

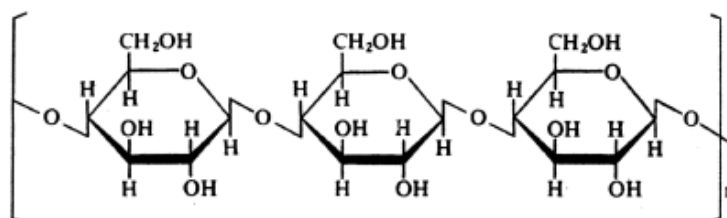


Figura 4. Estrutura química da celulose.

Ocorre, principalmente, na forma cristalina, organizada como microfibrilas. A cadeia de glucano é mantida unida por pontes de hidrogênio, as quais formam ligações intra e intermoleculares. Essa conformação favorece a formação de tais ligações e explica a força mecânica da celulose, bem como sua resistência, tanto à degradação enzimática e microbiana quanto à hidrólise ácida (JÚNIOR et al., 2005).

O uso da celulose como suporte de sorção não é recente. Trabalhos têm demonstrado a habilidade deste material natural em adsorver determinados compostos orgânicos, como pesticidas e corantes. A capacidade da celulose em adsorver íons metálicos tem sido amplamente estudada; entretanto, as propriedades de sorção da celulose nativa variam de acordo com sua origem e tratamentos

preliminares. Ressalta-se, porém, que a sua capacidade de sorção é geralmente baixa, quando comparada ao carbono ativado ou as zeólitas (100 a 1000 vezes menor) (ALLOULOU; BOUFI; LABIDI, 2006).

Fibras que são pouco fermentadas, como a celulose, exercem um efeito indireto no volume das fezes, causando um menor tempo de trânsito fecal, uma maior massa fecal e efeitos laxativos. Diversos pesquisadores trabalhando com várias fontes de fibra (fibras pouco fermentáveis e fibras bastante fermentáveis), tais como farelos de trigo e cevada, celulose, fibra de soja e inulina, relataram os efeitos do volume fecal/laxação que os mesmos proporcionaram quando ingeridos (WRICK et al., 1983; SLAVIN et al., 1985; JENKINS et al., 1987; LUPTON; MORIN; ROBINSON, 1993; OUELLET et al., 1996; KLEESSEN et al., 1997; SCHNEEMAN, 1998; CAUSEY et al., 2000).

Hillman et al. (1983) observaram que o aumento nos teores de celulose em dietas consumidas por humanos diminuiu o tempo da digestão e o pH fecal, enquanto a adição de pectina ou de lignina, independente da solubilidade, não causou alteração nestas medidas. De acordo com os autores, os resultados são promovidos pela alteração do perfil da flora bacteriana, quando há um maior consumo de celulose.

2.1.2.5 Lignina

A lignina é o segundo material natural mais abundante (SUHAS; CARROTT; CARROTT, 2007), não sendo um polissacarídeo (LUNN; BUTTRISS, 2007) e sim um polímero fenólico não-carboidratado, o qual pode ser descrito como uma rede multiramificada, consistindo de unidades de fenilpropano (HINDRICHSEN et al., 2006); porém é considerada como um componente da fibra alimentar (LUNN; BUTTRISS, 2007). Usando a determinação gravimétrico-enzimática de fibra alimentar, a lignina é parte da fração insolúvel (BUNZEL; RALPH, 2006).

Na parede celular, a lignina é parcialmente ligada aos polissacarídeos não celulósicos e apresenta duas funções principais: preencher e fundir as microfibrilas de celulose e outras matrizes de polissacarídeos e, devido o complexo lignino-polissacarídeo ser firme, ele endurece as paredes celulares, protegendo-as da degradação e dos danos físicos (HINDRICHSEN et al., 2006).

As ligninas estão presentes em uma grande variedade de alimentos e são particularmente abundantes, em alguns cereais. Estes compostos não são tóxicos e são extremamente versáteis; qualidades que têm lhes feito crescer cada vez mais em muitas aplicações industriais (VINARDELL; UGARTONDO; MITJANS, 2008). Apresentam um número de grupos químicos tais como anéis aromáticos, grupos fenólicos, álcool alifático e grupos metoxil, que são locais possíveis para modificações químicas.

A rede de polissacarídeo, proteína e lignina que constitui as paredes vegetais vasculares forma uma arquitetura tridimensional na qual o espaçamento entre polímeros define a estrutura do poro da parede celular (CARPITA; GIBEAUT, 1993). A Figura 5 apresenta um modelo da estrutura da lignina.

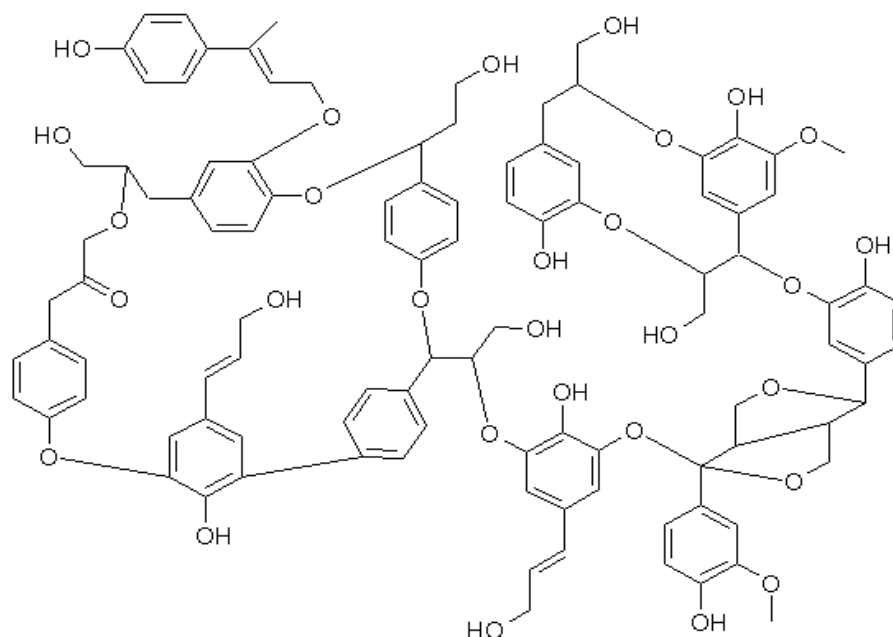


Figura 5. Modelo da estrutura química da lignina.

A concentração e a composição da lignina influenciam nas capacidades de sorção do sistema complexo que é a parede celular (FUNK et al., 2006). Experimentos com animais usando carcinogênese intestinal quimicamente induzida mostraram que a incidência e a multiplicação de adenocarcinomas no intestino delgado e o número destes no cólon foram menores em animais que ingeriram uma dieta rica em lignina, quando comparada aos animais que ingeriram uma dieta normal (REDDY; MAEURA; WAYMAN, 1983).

Embora a lignina seja comumente considerada não digerível por microrganismos intestinais, um estudo recente mostrou que ligninas são convertidas em lignanas mamárias em ratos. Estruturas de resinol das ligninas são metabolizadas pela microflora do intestino (BEGUM et al., 2004).

Medidas feitas por adsorção gasosa mostraram que paredes celulares de vegetais possuem uma faixa de tamanhos de poro de 0,5 a 5 nm de raio, com poros de menor raio predominantes. Plantas nas quais a estrutura da parede é rígida tendem a mostrar uma série de poros discretos dentro desta escala (GARDNER et al., 1999).

Além da sorção de metais, lignina também tem sido utilizada para remover outros materiais tais como: tinturas, ácidos biliares, colesterol, surfactantes, pesticidas e fenóis (DIZHBITE et al., 1999; LUDVÍK; ZUMAN, 2000; ALLEN et al., 2005; VAN BEINUM; BEULKE; BROWN, 2006). Por exemplo, Dizhbite et al. (1999) estudou hidrólise ácida da lignina e seus derivados de nitrogênio para a remoção de poluentes orgânicos, ácidos biliares e colesterol. Os materiais mostraram boa capacidade de sorção para os fenóis e nitrogênio contendo compostos aromáticos. Mais adiante foi sugerido que a aminação de materiais lignocelulósicos realça a capacidade de sorção do ácido biliar.

Alguns estudos publicados mostram que a lignina pode ser um bom adsorvente sobre uma grande faixa de concentração. Entretanto, houve algumas diferenças significantes entre os resultados relatados por diferentes autores e também algumas discussões aprofundadas se a ligação dos adsorbatos com a lignina é um processo de sorção simples ou uma combinação de processos (SUHAS; CARROTT; CARROTT, 2007).

A solubilidade relativamente baixa e a presença de quantidades significativas de diferentes grupos contendo oxigênio na estrutura da lignina, com ligação cruzada, são pré-requisitos para atividade de sorção por mecanismos tais como adsorção física, ligação de hidrogênio, ligação covalente e interações ácido-base. Lignina e celulose têm grupos funcionais em sua superfície que formam ligações de hidrogênio com moléculas de água (DIZHBITE et al., 1999).

Diferentes métodos de modificação foram propostos para aumentar a atividade de sorção da lignina e oferecem oportunidades adicionais para sua aplicação como adsorvente. Materiais com base aromática mostram ser bons

adsorventes para fenóis e são eficazes na sorção de compostos orgânicos não polares, em solução aquosa (DIZHBITE et al., 1999).

Novos usos para lignina como um adsorvente de baixo custo podem ganhar ampla aceitação. A lignina é estável em água, soluções salinas, ácidos e bases diluídas e solventes orgânicos. Os poros e a superfície interna são requisitos para um adsorvente eficiente (MOHAN; PITTMAN JR.; STEELE, 2006).

O interesse no papel fisiológico de compostos bioativos presentes em plantas aumentou dramaticamente nas últimas décadas e o interesse particular é em relação à saúde humana. Lignina é um sequestrador de radicais livres e estabiliza as reações induzidas pelo oxigênio e por sua espécie radical (SAKAGAMI et al., 1992; DIZHBITE et al., 2004). A ingestão diária média por pessoa de lignina é estimada em 1,6-2,0 g/dia (BUNZEL; RALPH, 2006).

2.1.3 Propriedades físico-químicas nutricionalmente relevantes das fibras

As funções fisiológicas das fibras alimentares são atribuídas freqüentemente às suas propriedades físico-químicas: capacidade de ligação de água, inchamento, capacidade de suprimir a difusão (através do aumento da viscosidade e formação de gel), propriedades de ligação e suscetibilidade ou resistência à degradação bacteriana e à fermentação (DIKEMAN; FAHEY, 2006; LAZARIDOU; BILIADERIS, 2007). Portanto, não somente a quantidade, mas também o tipo de fibra pode ser considerado, embora a ênfase seja dada ao aumento da ingestão de fibra (FEMENIA et al., 1997).

Efeitos reconhecidos das fibras alimentares incluem redução no tempo do trânsito intestinal, aumento do volume fecal, promoção da fermentação pela microflora do cólon, redução do colesterol-LDL e total, redução da glicose sanguínea pós-prandial e/ou níveis de insulina (MANN; CUMMINGS, 2009).

2.1.3.1 Características da área superficial

Porosidade e superfície disponível podem influenciar na fermentação da fibra alimentar (disponibilidade à degradação microbiana no cólon), quando a quimiorregião da camada superficial pode exercer um papel em algumas

propriedades físico-químicas (adsorção ou ligação de algumas moléculas), estimando alguns efeitos fisiológicos da fibra alimentar (GUILLON; CHAMP, 2000).

As maneiras das macromoléculas interagirem e combinarem dentro das paredes celulares, mas também a maior ou menor coesão dentro do tecido definem a porosidade da matriz da fibra (bruto $> 1 \mu\text{m}$ e microporosidade $< 1 \mu\text{m}$) (CARPITA et al., 1979; GUILLON et al., 1998).

2.1.3.2 Tamanho de partícula e volume

A escala de tamanho da partícula depende do tipo de paredes celulares presentes nos alimentos e do seu grau de processamento. O tamanho da partícula de fibra pode variar durante o trânsito no trato digestivo, como resultado da mastigação, trituração no estômago e degradação bacteriana no intestino grosso. A forma das fibras, úmidas ou secas, é importante à medida que algumas fibras podem inchar-se em soluções aquosas e como consequência, observa-se um aumento no tamanho das partículas. A medida do tamanho da partícula na forma úmida pode ser mais relevante quando comparada à capacidade de volume da fibra no trato digestivo (GUILLON; CHAMP, 2000).

2.1.3.3 Propriedades de hidratação

Propriedades de hidratação de fibras alimentares referem-se a sua habilidade de reter água dentro de sua matriz. Fibra com forte propriedade de hidratação pode aumentar o peso das fezes e diminuir potencialmente a relação de absorção de nutrientes no intestino (FIGUEROLA et al., 2005).

De acordo com López et al. (1996) a água pode estar segura nas estruturas capilares das fibras como resultado da força de tensão superficial e também pode interagir com componentes moleculares da fibra, através de ligação de hidrogênio e formas dipolo.

A capacidade de hidratação determina parcialmente o destino da fibra alimentar no trato digestivo (indução de fermentação) e considera alguns de seus efeitos fisiológicos (aumento do volume fecal de fibra alimentar minimamente fermentada) (GUILLON; CHAMP, 2000). Condições do meio, tais como: pH, força iônica e natureza dos íons podem influenciar na hidratação das fibras que contêm

polieletrólitos (grupos carregados tais como carboxil, nas fibras ricas em pectinas e carboxil e sulfato, nas fibras das algas marinhas) (FLEURY; LAHAYE, 1991; RENARD; CREPEAU; THIBAUT, 1994). A constante dielétrica da solução que envolve a fibra e a temperatura também podem influenciar nas propriedades de hidratação, com modificações das propriedades elétricas nas superfícies das fibras dos vegetais (FLEURY; LAHAYE, 1991).

2.1.3.4 Solubilidade e viscosidade

A solubilidade tem fortes efeitos na funcionalidade das fibras. Já está bem estabelecido que os polissacarídeos viscosos solúveis podem impedir a digestão e a absorção de nutrientes no intestino (GUILLON; CHAMP, 2000).

A estabilidade relativa de formas ordenadas e desordenadas determina se, ou não, um polissacarídeo se dissolverá. Se a estrutura do polissacarídeo for tal que as moléculas se combinem em uma estrutura cristalina, o polímero é provavelmente, energeticamente mais estável no estado sólido que na solução. Assim, polissacarídeos lineares tais como celulose são insolúveis enquanto que polissacarídeos com algumas irregularidades em sua estrutura ou cadeias laterais tendem a ser solúveis (goma guar, polímeros celulósicos com grupos funcionais ligados, etc.) (GUILLON; CHAMP, 2000).

Polissacarídeos com alguns grupos carregados tais como pectinas serão, geralmente, solúveis na solução salina, devido à repulsão eletrostática que inibe o preenchimento ordenado. Ao contrário, eles podem ser insolúveis na sua forma acidificada bem como na presença de uma força iônica forte. Algum material insolúvel em água fria pode ser solúvel em alta temperatura (GUILLON; CHAMP, 2000).

A viscosidade é determinada pelo peso molecular dos polissacarídeos, sua capacidade de interagir em solução, seu volume e a presença de partículas sólidas insolúveis, além da sua concentração, do solvente e da temperatura (GUILLON; CHAMP, 2000; ROBERFROID, 2005).

A viscosidade da fibra alimentar solúvel é mais importante que a sua quantidade em um alimento. Fibra alimentar solúvel se torna viscosa quando adicionada em água (FIGUEROLA et al., 2005). Componentes das fibras

alimentares insolúveis praticamente não têm efeito na viscosidade (ROBERFROID, 2005).

No fluido digestivo (estômago e intestino delgado), com quantidade significativa de polissacarídeos solúveis, estes determinam a viscosidade total. Avaliar a viscosidade gerada pelas fibras alimentícias solúveis no fluido digestivo diluído não é tão simples, pois a concentração destas no lúmen pode ser diferente daquela ingerida. Os polissacarídeos podem submeter-se a alguma despolimerização enquanto passam pelo trato digestivo superior (JOHANSEN et al., 1997).

O aumento da viscosidade causado pela fibra alimentar solúvel influencia o aumento da emulsificação da gordura pelo aumento do tamanho da gotícula da emulsão a qual pode impedir a absorção da gordura (PASQUIER et al., 1996).

2.1.3.5 Adsorção/ligação de íons e moléculas orgânicas

In vitro, determinadas fibras alimentares apresentam capacidade de prejudicar a absorção mineral ao se ligar com íons metálicos, devido aos seus polissacarídeos carregados (tais como pectinas através de seus grupos carboxil) e substâncias associadas (tais como fitatos em fibras de cereal) (GUILLON; CHAMP, 2000). Em contrapartida, algumas fibras alimentares (por exemplo, celulose, β -glucanas, inulina), por não apresentarem carga iônica, não fazem ligação com minerais e alguns desses componentes não iônicos da fibra alimentar, particularmente inulina, mostram um aumento na absorção de minerais (especialmente cálcio e magnésio) (ROBERFROID, 2005).

A habilidade de várias fibras seqüestrar e igualar quimicamente ácidos biliares ligados foi sugerida como um mecanismo possível, porque determinadas fibras alimentares, ricas em ácidos urônicos e compostos fenólicos, podem ter uma ação hipocolesterolêmica. Mecanismos de adsorção dos ácidos biliares às fibras não são inteiramente compreendidos devido às interações hidrofóbicas e iônicas envolvendo Ca^{2+} ou Al^{3+} (THIBAULT; LAHAYE; GUILLON, 1992). As condições do meio (duração da exposição, pH), as formas física e química das fibras e a natureza dos ácidos biliares podem influenciar na capacidade de adsorção da fibra (THIBAULT; LAHAYE; GUILLON, 1992; DONGOWSKI; EHWALD, 1998). Algumas fibras, *in vivo*,

têm sido indicadas como responsáveis por aumentar as excreções ílea e fecal de ácidos biliares e esteróis (GUILLON; CHAMP, 2000).

2.1.4 Ingestão de fibras alimentares e seus benefícios

As fibras possuem a capacidade de complexar-se com outros constituintes da dieta, através de vários mecanismos, podendo arrastá-los em maior quantidade na excreção fecal. Dessa forma, as substâncias tóxicas, mas também nutrientes, podem ser excretados em maior ou menor quantidade, dependendo da fibra presente na dieta (WALKER, 1975; CUMMINGS, 1978; TOMA; CURTIS, 1986; DaVIES; BROWN; LIVESEY, 1991; OLIVEIRA et al., 1991; RAUPP; SGARBIERI, 1996).

Segundo Lunn e Buttriss (2007) dietas com alto teor de fibras alimentares podem ser consideradas por causar cinco conseqüências fisiológicas principais: melhorar a saúde gastrintestinal; melhorar a tolerância à glicose e na resposta à insulina; reduzir a hiperlipidemia, a hipertensão e outros fatores de risco de doenças coronárias; reduzir o risco do desenvolvimento de alguns tipos de câncer e aumentar a saciedade. Por outro lado, o baixo consumo de fibras alimentares está associado a inúmeros problemas de saúde, incluindo a constipação e doença diverticular, assim como câncer do cólon retal, hérnia de disco, apendicite, obesidade, doenças cardiovasculares, úlceras duodenais, câncer de mama, entre outros.

A relação fibra alimentar solúvel/fibra alimentar insolúvel (FAS/FAI) é importante para propriedades dietética e funcional. Geralmente é aceito que as fontes de fibra adequadas para consumo como ingrediente alimentício devem ter uma relação FAS/FAI próximo de 1:2 (SCHNEEMAN, 1987; JAIME et al., 2002).

Uma ingestão diária adequada de fibra alimentar de 38 e 25 g/dia, para homens e mulheres, respectivamente, entre 19 e 50 anos de idade tem sido recomendada (DeVRIES, 2003). A Tabela 1 apresenta o teor de fibras alimentares (solúveis e insolúveis) em alguns alimentos amiláceos (LUNN; BUTTRISS, 2007).

Tabela 1. Análise de componentes de fibra alimentar em alimentos amiláceos.

Alimento	Amido resistente (g/100g b.s.)	Fibra solúvel (g/100g b.s.)	Fibra insolúvel (g/100g b.s.)
Legumes			
Feijão tipo vermelho	24,6	0,5	36,3
Lentilhas	25,4	0,1	33,0
Ervilhas	17,7	0,2	32,4
Grãos de cereais			
Cevada	18,2	5,0	12,0
Milho	25,2	3,6	16,0
Arroz branco	14,1	0,3	1,2
Trigo	13,6	2,3	14,7
Aveia	7,2	3,8	33,9
Farinhas			
Milho	11,0	0,0	2,8
Trigo	1,7	3,6	8,5
Arroz	1,6	1,7	3,4
Batata	1,7	1,0	1,1
Produtos alimentícios (grãos)			
Macarrão	3,3	1,9	3,7
Aveia	8,5	3,4	6,6
Substratos de referência			
Amido de milho	8,1	0,0	0,0
Amido de batata	66,9	0,0	0,0
Amido maisena com alto teor de amilose	52,0	2,1	3,2

b.s. – base seca; FONTE: Lunn e Buttriss (2007).

2.1.5 Interações das Fibras Alimentares (FA) e as consequências fisiológicas

Estudos relacionados com alimentação animal e humana têm mostrado que certos tipos de fibras alimentares podem inibir a digestão e/ou absorção de lipídeos. O efeito na diminuição do colesterol por fibras alimentares solúveis viscosas parece estar ligado ao transporte de ácidos biliares nas partes inferiores do trato intestinal e ao aumento da sua excreção. Dessa forma, interações entre pectina e ácidos biliares foram encontradas em estudos *in vitro* e *in vivo* (DONGOWSKI; LORENZ, 2004). Estudo realizado por Judd e Truswell (1985) mostrou que pectinas macromoleculares e com alto grau de metoxilação foram mais efetivas na diminuição do colesterol plasmático de ratos.

De acordo com Dongowski e Lorenz (2004) a pectina pode interromper ou influenciar a formação da micela, bem como a digestão do lipídeo e absorção no intestino delgado. Efeitos fisiológicos no trato gastrintestinal são influenciados pelas suas propriedades físico-químicas ou funcionais, que são causadas por parâmetros

estruturais (peso molecular, grau de metoxilação, arranjo dos grupos carboxil metoxilados e livres, entre outros).

Dados experimentais consolidados sustentam que o colesterol sanguíneo pode diminuir quando se consome tipos de fibra de alta fermentabilidade, as quais produzem viscosidade relativamente elevada (RIPSIN et al., 1992; OLSON et al., 1997; ANDERSON et al., 2000) e, evidências epidemiológicas apóiam a relação entre ingestão elevada de fibra alimentar e a redução do risco de doença cardiovascular (RIMM et al., 1996; WOLK et al., 1999).

Rield et al. (1999) estudaram os efeitos de algumas fibras alimentares, tais como: pectina, goma guar e alginato (fibras solúveis), celulose e farelo de trigo (fibras insolúveis) em reduzir a absorção de carotenóides plasmáticos em humanos. De acordo com os estudos, a fibra alimentar pode ser parcialmente responsável pela menor biodisponibilidade dos carotenóides presentes no alimento do que suplementos purificados. Os efeitos desta absorção não podem ser explicados por um único critério e sim, como o resultado de muitas interações complexas, tais como: as estruturas físicas e químicas das fibras, as quais estão diretamente relacionadas com os mecanismos de ligação fibra-carotenóide.

No caso do β -caroteno, fibras alimentares solúveis em água têm efeitos mais fortes na biodisponibilidade relativa (reduzem significativamente a quantidade de β -caroteno plasmático), que as insolúveis (RIELD et al., 1999). Rock e Swendseid (1992) acompanharam a concentração do β -caroteno plasmático em humanos durante 192 h, encontrando resultados muito similares para o efeito da pectina na biodisponibilidade do β -caroteno.

Erdmann, Fahey e White (1986) mediram os efeitos de vários tipos de fibras alimentares (hemicelulose, lignina e pectina) na biodisponibilidade do β -caroteno, em galinhas. Os resultados indicaram que as respectivas fibras diminuíram a concentração do β -caroteno presente no tecido hepático dos animais estudados quando comparadas à dieta controle (0% de fibra).

2.2 CAROTENÓIDES

2.2.1 Considerações gerais

Carotenóides têm atraído o interesse de pesquisadores de diversos campos, incluindo a química, bioquímica, biologia, ciência e tecnologia de alimentos, medicina, farmácia e nutrição (KRINSKY, 1989; PALOZZA; KRINSKY, 1992). São compostos de grande importância alimentar, não somente como precursores da vitamina A, mas também como moléculas que fazem parte da proteção celular (HURST, 2002) e como pigmentos naturais lipossolúveis, responsáveis pelas cores amarelo, alaranjado, vermelho e violeta (DURING; HARRISON, 2005) de muitos alimentos como frutas, hortaliças, peixes e crustáceos, onde estão amplamente distribuídos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004).

Carotenóides também ocorrem com frequência em algas, bactérias, fungos e animais. A partir dos produtos vegetais comumente consumidos por humanos, mais de 600 carotenóides diferentes (este número inclui as formas isoméricas *cis* e *trans*) já foram isolados (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997), dos quais apenas 50 são passíveis de serem precursores da vitamina A, com base nas suas estruturas (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004). A natureza produz cerca de 100 milhões de toneladas de carotenóides, anualmente (VARGAS; LÓPEZ, 2003).

Somente as plantas, bactérias, fungos e algas podem sintetizar os carotenóides (STAHL; SIES, 2003). Embora animais não possam biossintetizar carotenóides, estes estão frequentemente presentes, algumas vezes em altas concentrações, nos tecidos animais. Animais obtêm seus carotenóides das dietas (BRITTON; LIAAEN-JENSEN; PFANDER, 2004), os quais são seletivamente, ou não, absorvidos, convertidos em vitamina A, depositados como tal ou levemente alterados para formar carotenóides típicos de espécies animais (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997).

Cerca de 80% do β -caroteno e licopeno plasmático humano são transportados pelas lipoproteínas de baixa densidade (LDL's), enquanto que carotenóides polares, tais como a luteína e a zeaxantina, são igualmente distribuídos entre as LDL's e HDL's (proteínas de alta densidade) (HAROLD; FURR; CLARK, 1997; DUGAS; MOREL; HARRISON, 1999). A lipofilicidade desses compostos

também influencia positivamente na sua absorção, transporte e excreção no organismo (STAHL; SIES, 1995).

Juntamente com as vitaminas, os carotenóides reagem com os radicais livres, notavelmente com os radicais peróxidos e com o oxigênio molecular; sendo a base de sua ação antioxidante. Esses constituintes são substâncias investigadas como agentes quimiopreventivos, funcionando como antioxidantes em sistemas biológicos. β -caroteno, licopeno, zeaxantina e luteína exercem funções antioxidantes em fase lipídica, bloqueando os radicais livres que danificam as membranas lipoprotéicas (SIES; STAHL, 1995; SHAMI; MOREIRA, 2004).

Vale ressaltar alguns pontos negativos acerca dos carotenóides, como a sua toxicidade e não recomendação para determinados grupos de pessoas, tais como os fumantes (pois durante a absorção dos carotenóides, o mesmo apresenta atividade pró-vitamina A, uma vez que absorvidos podem ser metabolizados a ésteres de retinil durante a absorção intestinal). Cerca de 70% do β -caroteno absorvido é metabolizado, entretanto, esse processo é influenciado pelo status nutricional do indivíduo, níveis de vitamina A no organismo e composição da dieta (CASTENMILLER; WEST, 1998).

Heinonen e Albanes (1994) estudaram a relação do β -caroteno (e α -tocoferol) com certos tipos de câncer, principalmente o de pulmão. Nesta pesquisa realizada com 29.133 homens fumantes com idade entre 50 a 69 anos durante 5 a 8 anos, foi observado uma maior incidência (aproximadamente 18%) de câncer de pulmão nos indivíduos que receberam a suplementação contendo 20mg de β -caroteno.

Estudo similar ao anterior foi conduzido Omenn et al. (1996), no qual suplementos de β -caroteno (30mg/dia) e retinil éster (25.000UI/dia) foram oferecidos a fumantes, ex-fumantes e trabalhadores expostos ao asbesto. O estudo terminou após 4 anos porque a incidência de câncer de pulmão cresceu 28% e o total de mortalidade foi 17% maior quando comparada ao grupo suplementado com placebo.

2.2.2 Estrutura e classificação dos carotenóides

Do ponto de vista químico, carotenóides são compostos poliisoprenóides com estrutura básica simétrica, linear e, com uma cadeia longa conjugada de duplas ligações, localizadas centralmente na molécula. Todas as estruturas químicas dos

carotenóides podem ser derivadas da estrutura acíclica $C_{40}H_{56}$ (OMAYE et al, 1997; RODRIGUEZ-AMAYA, 1997; QUIRÓS; COSTA, 2006).

Em geral, carotenóides podem ser divididos em dois grupos principais, sendo: (a) carotenos ou carotenóides hidrocarbonetos, que são compostos somente de átomos de carbono e hidrogênio e (b) xantofilas, que são derivados oxigenados do hidrocarboneto, que contêm ao menos uma função oxigenada, tal como grupos hidroxil, ceto, epoxi, metoxi ou ácido carboxílico (QUIRÓS; COSTA, 2006).

Há também dois principais sistemas usados para classificação dos carotenóides, os quais são: (1) pela sua estrutura química: dois grupos são formados (carotenos e xantofilas) e (2) pela sua funcionalidade: são agrupados como carotenóides primário e secundário (VARGAS; LÓPEZ, 2003).

Estruturalmente, os carotenóides podem ser acíclicos (por exemplo, o licopeno) ou conter um anel de cinco ou seis carbonos em uma ou ambas extremidades da molécula (por exemplo, o β -caroteno) (HURST, 2002). Sua característica estrutural é um sistema de duplas ligações conjugadas, as quais influenciam suas propriedades químicas, físicas e bioquímicas (QUIRÓS; COSTA, 2006).

Embora carotenóides sejam principalmente encontrados na configuração *all-trans* (sua forma mais estável), isômeros *cis* podem ser detectados em quantidades traço nos produtos naturais ou podem ser formados em quantidades significativas durante o processamento do alimento, durante o aquecimento e exposição à luz UV. A presença destes compostos nos alimentos aumentou o interesse em estudar sua absorção intestinal (GAZIANO et al., 1995; STAHL et al., 1995; YOU et al., 1996; JOHNSON et al., 1997).

Os carotenóides com conformação *Z* (*cis*) estão presentes em menores quantidades na natureza e são geralmente menos biodisponíveis que todas as formas *E* (*trans*); aparentemente por ter a forma *cis* uma menor tendência em produzir agregados microcristalinos e assim apresentar maior solubilidade. De acordo com o número de duplas ligações, muitas configurações *cis/trans* são possíveis para dada molécula (HURST, 2002).

Licopeno e outros carotenos (α -, β -, γ - e ζ - caroteno) não contêm oxigênio. Estes hidrocarbonetos polienóis são apolares. Xantofilas tais com β -criptoxantina, luteína e zeaxantina são mais polares que os carotenos, por serem oxigenados (LAJOLO et al, 2001).

A Figura 6 apresenta a nomenclatura de algumas estruturas químicas de carotenóides (VARGAS, LÓPEZ, 2003).

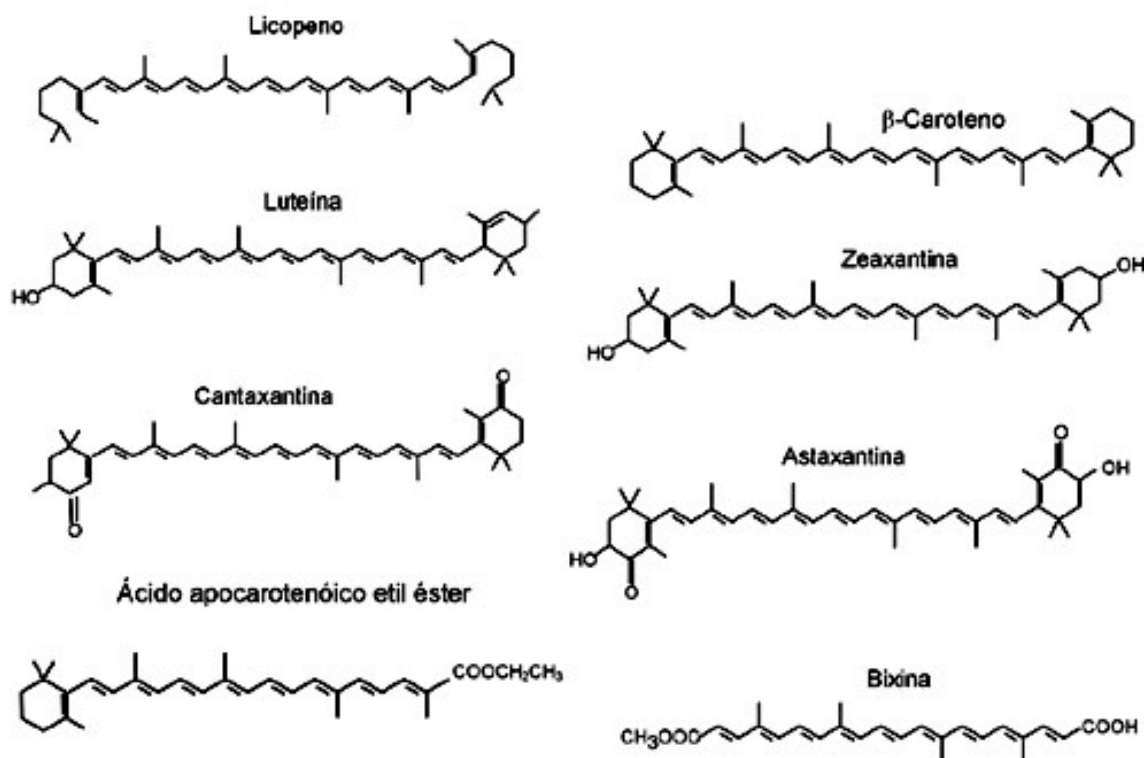


Figura 6. Estruturas químicas de carotenóides encontrados na natureza.

β -caroteno

β -caroteno, um pigmento presente em todas as plantas, pode ser encontrado em membranas celulares, inclusive nos lipossomos. A vitamina A tem pouca ação antioxidante e é incapaz de agir sobre o oxigênio singlete, mas seu principal precursor, o β -caroteno, é o mais eficiente ligante desta forma reativa de oxigênio encontrada na natureza e pode agir como antioxidante nas plantas (MACHLIN; BENDICH, 1987).

As melhores fontes alimentares de β -caroteno são frutas e vegetais amarelos e alaranjados. Algumas delas contêm mais de 80% de sua provitamina A, na forma de β -caroteno (por exemplo, cenouras). Outras fontes ricas são vegetais verdes, coloridos intensivamente, tais como: espinafres, repolho verde e brócolis (CAROTENOIDS, 2005).

O β -caroteno bicíclico é o mais difundido de todos os carotenóides, em alimentos (HURST, 2002). O α -caroteno bicíclico e o γ -caroteno monocíclico às vezes acompanham o β -caroteno; geralmente em concentrações muito mais baixas. A Figura 7 apresenta a estrutura química de uma molécula de β -caroteno (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

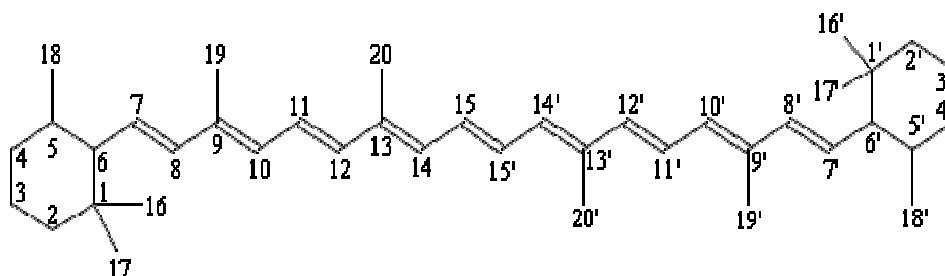


Figura 7. Estrutura química do β -caroteno.

Estruturalmente, a vitamina A é meia molécula de β -caroteno, com uma molécula adicional de água no fim da cadeia lateral (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004). Grupos metil laterais próximos ao centro são separados por seis ou cinco átomos de carbono. Comumente encontra-se a configuração *cis*- β -caroteno, como mostra a Figura 8 (RODRIGUEZ-AMAYA, 1997). Os carotenóides tendem à isomerização e formam misturas de mono e poli-*cis* isômeros, em adição à sua forma *all-trans* (HURST, 2002).

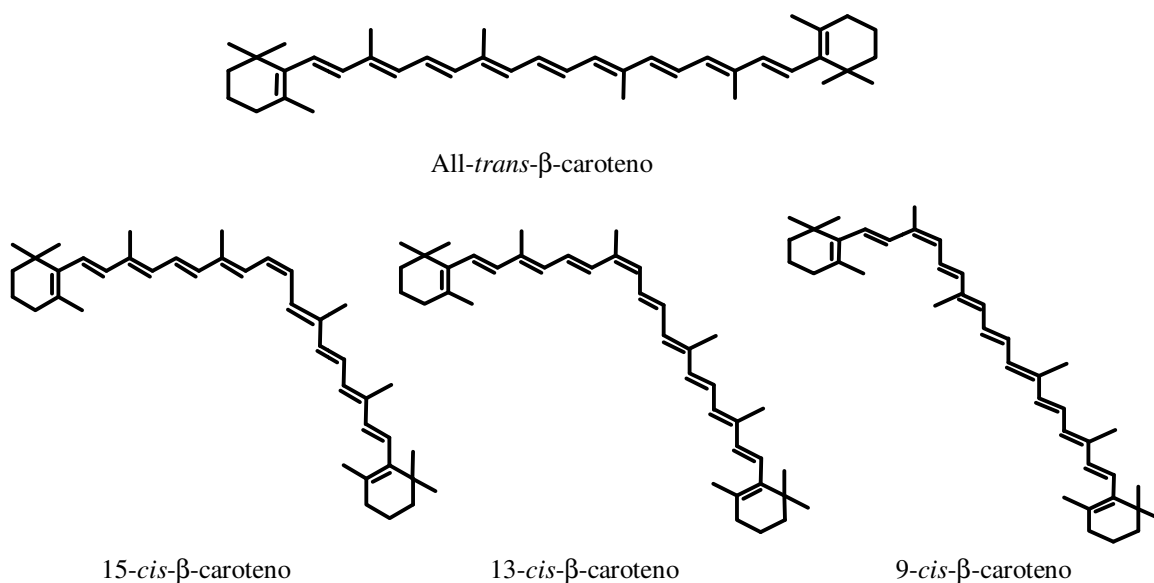


Figura 8. Isômeros geométricos comuns de β -caroteno.

O β -caroteno apresenta maior atividade potencial, visto que a segmentação enzimática central de sua molécula origina duas moléculas de vitamina A (retinol), que por sua vez é esterificado com ácidos graxos de cadeia longa, transportado e armazenado no fígado. O valor da pró-vitamina A de um alimento é calculado usando a equivalência proposta pela FAO/WHO (1967), tal que um equivalente de retinol corresponde a 6 μ g de β -caroteno. Um equivalente de retinol é também igual a 10 unidades internacionais (UI) de atividade da pró-vitamina A, calculado do β -caroteno. Outros carotenos, como: α -caroteno, γ -caroteno, β -apo-8'-carotenal e β -criptoxantina formam somente uma molécula de vitamina A, devido eles possuírem apenas um anel β em sua estrutura (HURST, 2002).

A conversão de carotenóide em retinol ocorre na mucosa intestinal, pela ação da enzima β -caroteno-15,15'-dioxigenase. Embora uma molécula de β -caroteno possa ser metabolizada em duas de retinol, experimentos *in vitro* realizados, em 1967 pela FAO/WHO, estabeleceram que somente metade do β -caroteno é convertido a retinol e apenas 1/3 do carotenóide é absorvido no intestino; conseqüentemente, 1/6 de β -caroteno ingerido está metabolicamente disponível como vitamina A (HURST, 2002).

2.2.3 Composição dos carotenóides nos alimentos e a Ingestão Diária Recomendada (IDR)

Nos mamíferos, em geral, os carotenóides ingeridos na dieta são parcialmente absorvidos do mesmo modo e são depositados em vários tecidos (adiposo) e no plasma. Os carotenóides mais comumente encontrados no plasma são: α -caroteno, β -caroteno, licopeno, zeaxantina, luteína, cantaxantina e β -criptoxantina (HURST, 2002).

As recomendações alimentares atuais, as quais tendem a aumentar o consumo de frutas e vegetais, são baseadas na evidência epidemiológica que relaciona tais dietas com uma vida mais longa e de melhor qualidade. Frutas e vegetais são considerados fontes ricas de antioxidantes, tais como: vitamina C, vitamina E, carotenóides, flavonóides, entre outros. Porém eles não são a única fonte de antioxidantes alimentares. Produtos lácteos, óleos vegetais e alguns produtos de origem animal podem ser considerados fonte importante desses compostos (OMAYE et al, 1997).

A Tabela 2 contém uma lista de carotenóides amplamente conhecidos, presentes no plasma humano e sua fonte alimentar (HAROLD; FURR; CLARK, 1997).

Tabela 2. Principais carotenóides no plasma humano e fontes alimentares.

Carotenóides	Fontes dietéticas	Concentração no plasma ($\mu\text{mol/L}$)
β -caroteno	Vegetais verdes folhosos, cenouras, abóboras, tomates, cenouras e frutas vermelhas e amarelas	0,25 – 0,75
α -caroteno	Vegetais verdes folhosos, cenouras, abóboras, milho e pimentas verdes	0,05 – 0,2
Licopeno	Tomates e derivados	0,27 – 1,00
β -criptoxantina	Milho, pimentas verdes, limão e laranja	0,2 – 0,45
Luteína	Vegetais verdes folhosos, cenoura, milho, pimentas verdes e tomates	0,28 – 0,65
Zeaxantina	Milhos, pimentas verdes, pêssego e laranjas	0,28 – 0,65

FORTE: Harold; Furr; Clark (1997).

A Ingestão Diária Recomendada (IDR) ou *Recommended Dietary Allowance* (RDA) é a ingestão diária de nutriente que é suficiente para atender as necessidades nutricionais de quase todos os indivíduos saudáveis (97 a 98%), de um determinado grupo de mesmo sexo e estágio de vida (estágio de vida considera-se idade e, quando aplicável, gestação e lactação).

O Comitê do Food and Nutrition Board/Institute of Medicine (2001) dos Estados Unidos relata que o consumo diário de 3 a 6 mg de β -caroteno mantém os níveis sanguíneos deste composto dentro de uma faixa associada com o menor risco de doenças crônicas. Uma dieta composta por 5 ou mais porções de frutas e vegetais por dia, incluindo vegetais verde-escuros e vegetais e/ou frutas amarelas permite uma adequada fonte de β -caroteno e outros carotenóides.

2.2.4 Algumas propriedades físico-químicas dos carotenóides

As propriedades do pigmento carotenóide *in vitro* podem ser diferentes daquelas *in vivo* devido à interação com o ambiente físico-químico (principalmente lipídeos e proteínas), que os envolvem. Isto pode ser particularmente importante em relação à funcionalidade e a ação dos carotenóides *in vivo* (HURST, 2002).

2.2.4.1 Solubilidade e absorção da luz

Os carotenóides são insolúveis em água e, conseqüentemente, solúveis em solventes orgânicos, tais com acetona, éter etílico, clorofórmio e etil acetato. Também são rapidamente solúveis em éter de petróleo, hexano e tolueno. A solubilidade do β -caroteno e da luteína mostrou ser muito boa em tetrahidrofurano (CRAFT; SOARES, 1992).

O sistema de duplas ligações conjugadas constitui o cromóforo que permite a absorção da luz e dá aos carotenóides sua cor atrativa, permitindo também a absorção na região do visível, que serve como base para sua identificação e quantificação (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

O comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) e a absorvidade dos carotenóides variam com a natureza do solvente no qual eles são dissolvidos (CRAFT; SOARES, 1992). A maioria dos carotenóides absorve em três comprimentos de onda, resultando em um espectro de três picos. Por exemplo, o espectro visível do β -caroteno em etanol tem uma pequena estrutura fina com absorbância máxima em 425, 450 e 477 nm (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

Com o desenvolvimento da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), numerosos métodos, tanto em fase normal como reversa, têm sido descritos na separação de xantofilas e carotenos. Na análise de carotenos em CLAE, o detector mais amplamente utilizado é o ultravioleta-visível (UV-Vis) (HUCK et al., 2000).

2.2.4.2 Adsorção e propriedades de partição

A influência das duplas ligações é melhor ilustrada pelas afinidades de adsorção dos carotenóides acíclicos seguido dos monocíclicos e bicíclicos. A ciclização diminui a afinidade da adsorção. Assim, o β -caroteno é mais fracamente adsorvido que o γ -caroteno, o qual elui, por sua vez, antes do licopeno. A presença de substituintes do oxigênio aumenta a adsorção e a extensão de tal aumento depende do tipo, número, e posição das funções. A contribuição de grupos funcionais influencia na afinidade da adsorção. Devido à ciclização, o beta-caroteno bicíclico, embora possuindo o mesmo número de duplas ligações conjugadas que o licopeno apresenta uma coloração amarelo-alaranjada e tem um comprimento de onda máximo em 450 e 477 nm (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

2.2.4.3 Isomerização e oxidação

Condições necessárias para isomerização de formas *trans* para *cis* e oxidação de carotenóides existem durante a preparação, processamento e armazenamento de alimentos. As conseqüências práticas são perda de cor e da atividade biológica, além da formação de compostos voláteis, que dão o sabor desejável ou indesejável em alguns alimentos. A ocorrência da oxidação depende da exposição à luz; presença de oxigênio, metais pró-oxidantes (tais como ferro e cobre) ou antioxidantes; enzimas, lipídeos insaturados; tipo e estado físico do carotenóide presente; severidade do tratamento (destruição da ultra-estrutura que protege os carotenóides, aumento da área superficial e duração e temperatura do tratamento térmico) (MARSILI; CALLAHAN, 1993; VAN DEN BERG et al., 2000; RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

2.2.5 Propriedades fisiológicas, nutritivas e benéficas dos carotenóides

As evidências científicas para uma ação biológica de alimentos ou componentes de alimentos provêm de estudos epidemiológicos, estudos biológicos/experimentais e ensaios de intervenção. Na década de 80 numerosos estudos epidemiológicos mostraram consistentemente que a ingestão de β -caroteno ou o nível de β -caroteno plasmático está correlacionada inversamente com a incidência de câncer; principalmente câncer de pulmão. Esta observação foi apoiada por estudos *in vitro* e em animais. A relação inversa foi também relatada, com referência às doenças cardiovasculares (RODRIGUEZ-AMAYA, 2004). Porém, como mencionado anteriormente, em determinados grupos, tais como os fumantes, esta correlação com a incidência de câncer é positiva.

Estudos mostram a relação entre o aumento no consumo de alimentos ricos em carotenóides e a diminuição no risco de várias doenças (SHAMI; MOREIRA, 2004), tais como certos tipos de cânceres, doenças cardiovasculares e degeneração macular relacionada à idade (DURING; HARRISON, 2005). Segundo Olson (1999) os carotenóides seqüestram o oxigênio singleto, removem os radicais peróxidos, modulam o metabolismo carcinogênico, inibem a proliferação celular, estimulam a comunicação entre células (junções *gap*) e elevam a resposta imune. Testes *in vitro*

e *in vivo* sugerem que os carotenóides são excelentes antioxidantes, seqüestrando e inativando os radicais livres.

A habilidade dos carotenóides de extinguir o oxigênio singlete está relacionada ao sistema de dupla ligação conjugada e a proteção máxima é dada por aqueles que têm nove ou mais duplas ligações (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001). Interceptando estas substâncias prejudiciais, os pigmentos carotenóides transformam-se em quimioprotetores ou substâncias anti-cancerígenas (HURST, 2002).

A biodisponibilidade é definida como a fração de carotenóides ingerida que será disponível para uso das condições fisiológicas normais ou de estocagem, as quais envolvem sua absorção, transporte e metabolismo (VAN HET HOF et al., 2000).

A velocidade de absorção do β -caroteno, após o consumo, depende fortemente da fonte e do método de preparação do alimento. O β -caroteno de frutas e vegetais crus tem baixa biodisponibilidade (NUTRITION NEWS, 2005).

Um fator primordial na biodisponibilidade dos pigmentos carotenóides é a natureza lipossolúvel destas substâncias. Sua absorção e transporte são reduzidos quando o consumo de gordura é baixo, de modo que um consumo mínimo de gordura é necessário para aumentar a absorção e o subsequente o transporte dos carotenóides. O consumo de fibras alimentares conduz a uma menor absorção de gorduras e substâncias lipossolúveis e a uma diminuição na biodisponibilidade dos carotenóides (HURST, 2002).

Diferentes observações quanto à saturação do transporte de β -caroteno, discriminação entre seus isômeros e absorção diferencial dos carotenóides, além das interações dos carotenóides, também relatadas previamente (DURING et al., 2002), sugerem que a absorção intestinal dos carotenóides pode ser facilitada pela participação de um transportador epitelial específico (DURING; HARRISON, 2005).

2.3 ÁCIDOS GRAXOS

2.3.1 Conceitos gerais

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos, com cadeias de hidratos de carbonos de comprimento entre 4 e 36 carbonos (C₄ a C₃₆) (NELSON; COX, 2002), encontrados em todas as moléculas do sistema biológico. Eles ocorrem como componentes de lipídeos, notavelmente fosfolipídeos e glicolipídeos, nas membranas e triacilgliceróis em óleos de sementes de plantas, óleo de peixe e tecido adiposo nos animais. Eles estão presentes em quantidades apreciáveis em muitos gêneros alimentícios e, embora haja um grande interesse sobre o consumo demasiado de gordura, deve-se levar em consideração que o consumo de ácidos graxos essenciais é necessário (BENTLEY, 2007).

O uso de ácidos graxos é amplamente aceito na indústria farmacêutica e alimentícia. Muitas drogas e alimentos contêm estes compostos, os quais são freqüentemente sujeitos a tratamento térmico durante o processamento, armazenamento e preparação (DEMIRBAS; SARI; ISILDAK, 2006).

A quantidade e o tipo de gordura alimentar têm efeitos significativos em lipídeos e lipoproteínas plasmáticos, e isto pode explicar muitos dos efeitos que os lipídeos exercem sobre fatores de risco associados com diversas doenças importantes (NORUM, 1992). Em particular, o metabolismo de ácidos graxos essenciais, a relação entre ácidos graxos polinsaturados (PUFA's) ômega 3 e 6 (n-3 e n-6) e, a regulação da produção de eicosanóides por ácidos graxos alimentares, mostra ser uma das mais importantes áreas de pesquisa no futuro (NELSON, 2000; LANDS, 2000; NAKAMURA et al., 2001; BERRY, 2001).

A maioria dos ácidos graxos é sintetizada no corpo, porém dois deles são "essenciais", pois não podem ser sintetizados devido o corpo humano não produzir uma enzima necessária para tal. É conseqüentemente essencial que eles sejam fornecidos pela dieta (BENTLEY, 2007).

Nos seres humanos, os ácidos graxos essenciais são os ácidos α -linolênico (PUFA n-3) e o linoléico (PUFA n-6), os quais representam aproximadamente 1/3 dos ácidos graxos intracelulares (SIKORSKI; KOLAKOWSKA, 2003). Embora os seres humanos possam alongar o ácido α -linolênico alimentar a ácidos eicosapentaenóico e docosahexaenóico (PUFA's n-3 de cadeias longas), a taxa da

síntese pode não ser suficiente para as exigências adequadas, e, então, recomenda-se que boas fontes destes ácidos graxos (ex. peixes ricos em óleo) sejam incluídas na dieta (LUNN; THEOBALD, 2006).

Os ácidos graxos desempenham importantes funções na fisiologia humana, tais como de substrato energético e na estrutura de membranas celulares. Quando mobilizados do tecido adiposo, os ácidos graxos são transportados no plasma sanguíneo sob a forma não esterificada (ácidos graxos não-esterificados ou AGNE), associados à albumina plasmática. Durante o jejum, o tecido adiposo sofre maior mobilização e os AGNE passam a ser o principal substrato energético para o organismo. Sua concentração plasmática total varia de 300 a 2000 $\mu\text{mol/L}$, no período da alimentação e no jejum, respectivamente (NEY; TORRES; TRUGO, 2004).

Há poucos estudos sobre adsorção de diferentes ácidos graxos na literatura (DEMIRBAS; SARI; ISILDAK, 2006). Proctor e Palaniappan (1990) mostraram a capacidade da cinza da casca de arroz (CCA) em absorver ácido graxo livre do óleo de soja. Saleh e Adam (1994) relataram que os ácidos graxos adsorvidos na cinza da casca do arroz (CCA) poderiam ser fácil e completamente eluídos pela acetona e sugeriram que tal adsorção ocorre por fisissorção. Adam e Chua (2004) estudaram a adsorção de ácido graxo saturado em CCA modificada quimicamente com íon de Al (III), usando a técnica do sol-gel, seguida das isotermas de Langmuir. Topallar e Bayrak (1999) investigaram as isotermas de adsorção dos ácidos mirístico, palmítico e esteárico na cinza da casca de arroz e mostraram que a adsorção dos três ácidos graxos seguiram a isoterma de Langmuir.

2.3.2 Estrutura e classificação

A estrutura do triglicerídio de uma gordura ou óleo comestível está relacionada aos ácidos graxos presentes e ao ponto de ligação de cada ácido graxo à glicerina. Os triglicerídios com três ácidos graxos idênticos são chamados *triglicerídios monoácidos*. Triglicerídios contendo mais de um tipo de ácido graxo são chamados *triglicerídios misturados*. Um *triglicerídio misturado* contendo três ácidos graxos diferentes tem 3 formas regioisoméricas e 6 estereoisoméricas, dependendo de qual ácido graxo encontra-se na posição central ou *beta* (*sn-2*), da porção glicerol da molécula e quais ácidos graxos estão nas posições externas ou *alfa* (*sn-1* e *sn-*

3). A distribuição dos ácidos graxos é considerada não randômica quando os ácidos graxos saturados estão posicionados predominantemente nas posições *sn-1* ou *sn-3* e os ácidos graxos insaturados estão posicionados predominantemente na posição *sn-2* (O'BRIEN, 2004).

A estrutura de um ácido graxo é comumente denominada por um nome sistemático (por exemplo, ácido *cis*-12-octadecadienóico), após a nomenclatura de seu hidrocarboneto principal, pelo seu nome comum (por exemplo, ácido linoléico), ou por uma abreviação conveniente (por exemplo, 18:2n6), mostrando o número de átomos de carbono e o número de duplas ligações; separados por dois pontos (NELSON; COX, 2002; SEPPÄNEN-LAAKSO; LAAKSO; HILTUNEN, 2002; O'BRIEN, 2004).

A gordura alimentar encontra-se majoritariamente na forma de triacilgliceróis, os quais consistem em uma molécula de glicerol com três cadeias de ácidos graxos ligadas. Há dois tipos de ácidos graxos: ácidos graxos saturados (AGS) e ácidos graxos insaturados (AGI). Os ácidos graxos insaturados podem ser ainda de dois tipos: ácidos graxos monoinsaturados (MUFA's), nos quais há uma ligação dupla, e ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's), nos quais há mais de uma ligação dupla presente (BENTLEY, 2007).

Os principais ácidos graxos saturados são: láurico (C-12:0), mirístico (C-14:0), palmítico (C-16:0), esteárico (C-18:0), araquidíco (C-20:0), behênico (C-22:0) e lignocérico (C-24:0). Os ácidos graxos monoinsaturados mais importantes são: oléico (C-18:1) e erúcico (C-22:1). Os ácidos graxos poliinsaturados essenciais são: linoléico (C-18:2) e linolênico (C-18:3) (O'BRIEN, 2004).

Em alguns ácidos graxos a cadeia é totalmente saturada e não-ramificada; em outros a cadeia contém uma ou mais duplas ligações (Tabela 3). Alguns poucos contêm anéis de três carbonos, grupos hidroxila ou ramificações através do grupo metila. As duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, quase nunca são conjugadas, mas são separadas por um grupo metileno (NELSON; COX, 2002).

Tabela 3. Alguns ácidos graxos de ocorrência natural.

Esqueleto carbônico	Estrutura	Nome sistemático	Nome comum (derivação)
12:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	Ácido <i>n</i> -dodecanóico	Ácido láurico
14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	Ácido <i>n</i> -tetradecanóico	Ácido mirístico
16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Ácido <i>n</i> -hexadecanóico	Ácido palmítico
18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Ácido <i>n</i> -octadecanóico	Ácido esteárico
20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	Ácido <i>n</i> -eicosanóico	Ácido araquídico
24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	Ácido <i>n</i> -tetracosanóico	Ácido lignocérico
16:1 (Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido <i>cis</i> -9-hexadecenóico	Ácido palmitoléico
18:1 (Δ ⁹)	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido <i>cis</i> -9-octadecenóico	Ácido oléico
18:2 (Δ ^{9,12})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12-octadecadienóico	Ácido linoléico
18:3 (Δ ^{9,12,15})	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -9,12,15-octadecatrienóico	Ácido α-linolênico
20:4 (Δ ^{5,8,11,14})	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₃ COOH	Ácido <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -, <i>cis</i> -5, 8, 11, 14-icosatetraenóico	Ácido araquidônico

FONTE: Nelson; Cox (2002).

Os ácidos graxos são denominados *trans* quando hidrogênios ligados aos carbonos de uma insaturação encontram-se em lados opostos. Na natureza, os ácidos graxos geralmente são encontrados na configuração *cis*. Nesta configuração, os hidrogênios ligados aos carbonos da dupla ligação se encontram do mesmo lado (MARTIN; MATSHUSHITA; SOUZA, 2004).

Os ácidos graxos *trans* vêm sendo associados com o aumento dos níveis de triacilgliceróis no plasma sanguíneo (KATAN; MENSINK; ZOCK, 1995; ASCHERIO et al., 1999). Este efeito tem sido observado através da substituição de ácidos graxos com a configuração *cis* por ácidos graxos *trans* (AGT), na mesma dieta. Hu, Manson e Willett (2001) sugeriram uma provável contribuição deste efeito na elevação do risco de doenças cardiovasculares (DC) enquanto que Sundram et al. (1997) e Nestel et al. (1992) não verificaram diferenças significativas entre os níveis de triacilgliceróis avaliados.

Certamente, desde a década passada, a ingestão de ácidos graxos *trans* tem diminuído ficando bem abaixo dos 2% da energia total recomendada ajustada pelo Departamento de Saúde do Reino Unido em 1991 (DH, 1991). Isto não quer dizer que a ingestão de ácidos graxos *trans* não seja mais um problema, e a recomendação dietética indica que aqueles indivíduos, os quais estão no limite

superior da distribuição da ingestão, deveriam se esforçar em reduzir suas ingestões (STANNER, 2005).

2.3.2.1 Ácido oléico

O principal ácido graxo do azeite de oliva, ácido oléico (18:1 n-9), é um agente hipocolesterolêmico eficaz (MATTSON; GRUNDY, 1985; BARRADAS et al., 1990), e, como um componente chave da dieta do mediterrâneo, foi considerado ser potencialmente útil na prevenção de doenças cardiovasculares (DC) (HUNTER et al., 2000). O ácido oléico (Figura 9) destaca-se como um dos ácidos mais amplamente distribuído na natureza. Encontrado praticamente em todos os óleos e gorduras, no azeite de oliva alcança níveis de até 75% e nas gorduras animais excede 40%. Poucos lipídios simples provenientes de plantas ou animais produzem menos de 10% deste ácido (MORETTO; FETT, 1998).

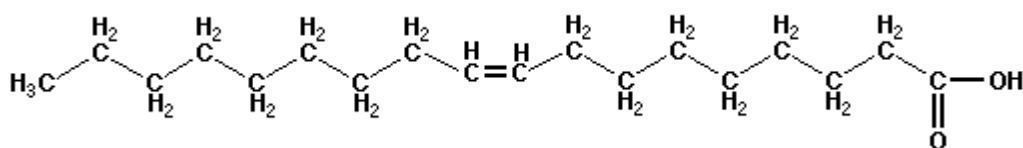


Figura 9. Molécula de ácido oléico.

Estudos relataram que o ácido oléico é tão eficiente quanto o ácido linoléico na redução das concentrações de colesterol plasmático. O efeito hipocolesterolêmico do ácido oléico foi confirmado por Grundy et al. (1994), os quais observaram, porém, que o ácido oléico foi menos eficiente que o linoléico na redução das concentrações de colesterol plasmático, apesar de ambos produzirem decréscimo similar nas concentrações da apolipoproteína B (Apo-B) (CHAN; BRUCE; McDONALD, 1991).

Essencialmente, em alguns estudos em que o 18:1 foi substituído pelos ácidos graxos saturados 12:0 a 16:0, resultaram em um aumento no efeito do colesterol total e do colesterol LDL plasmático. Ao contrário, os efeitos do 18:1 comparados com os dos ácidos graxos saturados 12:0 e 14:0 foram menos consistentes para o colesterol HDL; embora os dados sugiram que o 18:1 diminui o colesterol HDL, comparado com os 12:0 e 14:0 (KRIS-ETHERTON; YU, 1997).

Os dados para o 18:0 sugerem que o 18:1 produz um efeito similar no colesterol total e lipoprotéico. Um estudo revelou o efeito intensificador no colesterol plasmático total e colesterol LDL pelo 18:1, quando comparado com o 18:2 n-6; enquanto outro estudo sugeriu que 18:1 e 18:2 n-6 produzem efeitos colesterolêmicos similares (KRIS-ETHERTON; YU, 1997).

O 18:1 (ácido oléico) é do interesse de muitos epidemiologistas devido a descoberta que a dieta do mediterrâneo pode proteger contra o câncer de mama (MARTIN-MORENO; WILLETT; GORGOJO, 1994; IRICHOPOULOU; KATSOUYANNI; STUVER, 1995). Apesar disso, poucas evidências estão disponíveis para confirmar a hipótese de que o 18:1, quando adicionado em grandes quantidades a uma dieta animal, inibirá a ocorrência do tumor dependente das doses habituais.

A maioria dos estudos com 18:1 envolve a comparação da alimentação com óleo de oliva (uma fonte rica em 18:1), com a alimentação de gorduras de outras fontes. Óleo de milho ou óleo de açafrão são geralmente usados como um controle porque estes óleos contêm grandes quantidades de 18:2 n-6 (ácido linoléico), o qual tem sido relatado como estimulador da carcinogênese, em modelos animal (ROSE, 1997). Conseqüentemente, o efeito do azeite de oliva deve ser interpretado com cautela, até que sejam feitas comparações contra o efeito de outras gorduras ricas em 18:2 n-6 (CLEMENT, 1997).

2.3.2.2 Ácido linoléico

O ácido linoléico (18:2 n-6) (Figura 10) é o principal ácido graxo essencial, em termos de massa consumida, e representa a base da família n-6 (WIJENDRAN; HAYES, 2004). Sementes de plantas são boas fontes de ácidos graxos n-6. Óleos de milho, açafrão e girassol são, também, fontes alimentícias comuns desses ácidos graxos (KRIS-ETHERTON et al., 2000; SIDDIQUI et al., 2004). Sua predominância reflete no fato de que é o PUFA mais comumente incorporado nos fosfolipídios energéticos (especialmente lecitina), envolvido no transporte de lipídio; necessário para a estrutura da membrana e lipoproteínas (particularmente fosfolipídios ricos em HDL) (WIJENDRAN; HAYES, 2004).

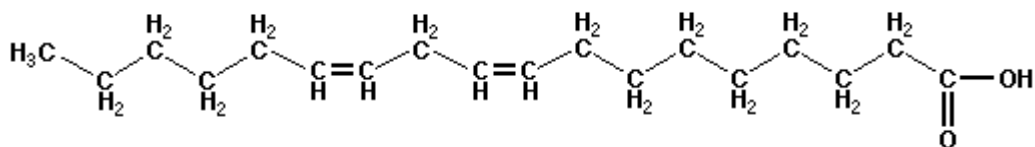


Figura 10. Molécula de ácido linoléico.

Este ácido pode ser alongado e dessaturado, para formar ácidos graxos com 20 carbonos, tais como o ácido araquidônico (20:4 n-6) (WIJENDRAN; HAYES, 2004), o qual junto com outros PUFA's (incluindo alguns ácidos graxos n-3) pode servir como precursor para eicosanóides (SIMOPOULOS, 2002; STULNIG, 2003). Existem diferentes famílias de eicosanóides, sendo: prostaglandinas (regulam a contração muscular, resposta imune e inflamação), prostaciclina (inibem a agregação de plaquetas), tromboxanas (induzem a agregação das plaquetas), leucotrienos (afetam a dilatação ou a contração bronquial ou microvascular) e hidróxi de ácidos graxos (regulam a adesão celular). Eicosanóides são produzidos pelas células para atuarem imediatamente em resposta aos estímulos extracelulares, por exemplo, danos no vaso sanguíneo (LUNN; THEOBALD, 2006).

Torna-se cada vez mais claro que PUFA's têm efeitos imunomodulatórios em cultura celular e *in vivo* (SIMOPOULOS, 2002; STULNIG, 2003). De fato, evidências epidemiológicas confirmam um papel para o ácido linoléico dietético em reduzir o risco de doenças coronárias. Um estudo realizado com homens saudáveis, de quatro populações europeias, mostrou que um tecido adiposo com maior concentração em ácido linoléico e uma ingestão marcante do ácido na dieta, foi associado com a diminuição da mortalidade por doenças coronárias. Além disso, ácido linoléico do soro foi relacionado negativamente com morte cardiovascular, nos homens de meia idade, e que uma baixa ingestão de ácido linoléico na dieta predispõe ao infarto do miocárdio (WIJENDRAN; HAYES, 2004).

Sintomas comuns na deficiência de n-6 (ácido linoléico) incluem retardo no crescimento, lesões cutâneas, problemas de reprodução, queda de cabelo, excesso de gordura armazenada no fígado, etc. (SIKORSKI; KOLAKOWSKA, 2003).

As propriedades originais dos ácidos linoléico e α -linolênico são relacionadas com suas interações competitivas. Estes ácidos graxos são de fundamental importância para a saúde, e um número de anormalidades nos perfis de ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's) devido à má nutrição ou doenças tem sido relatado (SEPPÄNEN-LAAKSO; LAAKSO; HILTUNEN, 2002). As propriedades que diminuem

o colesterol do ácido linoléico (18:2 n-6) têm sido descobertas há muitos anos (BRONTE-STEWART et al., 1995).

Em particular, o metabolismo dos ácidos graxos essenciais, o balanço entre PUFA's de cadeias longas n-3 e n-6, e a regulação da produção de eicosanóides por ácidos graxos alimentares, são algumas das áreas mais importantes da pesquisa para o futuro (SEPPÄNEN-LAAKSO; LAAKSO; HILTUNEN, 2002).

2.3.2.3 Ácido linolênico

Ácidos graxos polinsaturados (PUFA's) n-6 e n-3 são componentes estruturais e funcionais importantes de fosfolipídios da membrana celular. Uma fonte importante de PUFA n-3 na dieta é o ácido α -linolênico (ALA, 18:3, n-3), fornecido por fontes vegetais, tais como a linhaça, canola, soja, nozes, entre outros, o que reforça a presença deste ácido em quantidades apreciáveis em alguns óleos vegetais, tais como: linhaça (semente: aproximadamente 53%), canola (11%), nozes (10%) e soja (7%). Já os ácidos graxos de cadeia mais longa, PUFA n-3 (LCPUFA, n-3), principalmente o ácido eicosapentaenóico (EPA, 20:5, n-3) e o ácido docosahexaenóico (DHA, 22:6, n-3), são fornecidos pelos produtos marinhos ou formados a partir do ácido linolênico (HUNTER, 1990; GEBAUER, et al., 2006). A Figura 11 representa uma molécula de ácido linolênico.

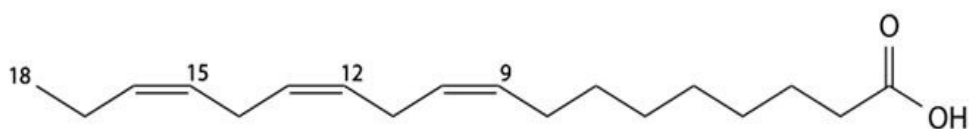


Figura 11. Molécula de ácido linolênico.

Ácido α -linolênico (ALA, 18:3, n-3) pode produzir todos os outros PUFA's n-3. Este PUFA contém três duplas ligações e é inicialmente dessaturado a ácido estearidônico (SDA, 18:4 n-3), através da Δ -6 dessaturase. O ácido eicosapentaenóico (EPA, 20:5, n-3) é formado após o alongamento de SDA em ácido eicosatetraenóico (20:4 n-3), com a adição de dois carbonos e subsequentemente de uma dupla ligação, através da Δ -5 dessaturase. Ambas Δ -5 e Δ -6 dessaturases são enzimas limitantes da membrana associadas com o retículo

endoplasmático (RE) das células, como por exemplo, as mamárias. EPA é também metabolizado para ácido docosahexaenóico (DHA, 22:6 n-3), através de uma série exclusiva de reações previamente atribuídas a Δ -4 dessaturases. O DHA é formado a partir do 24:6 n-3, através da remoção de dois carbonos via β -oxidação peroxisomal (VOSS et al., 1991; SPRECHER, 1999; NAKAMURA; NARA, 2004; WHELAN; RUST, 2006).

Novos mecanismos ainda estão sendo descobertos no metabolismo de PUFA's, tais como a retroconversão envolvendo a formação de EPA e DHA (SPRECHER, 1992; NELSON, 2000).

Alimentação com dietas ricas em PUFA'S do tipo n-3 (por exemplo, óleo de linhaça e óleo de peixe) resulta em um enriquecimento dos fosfolipídios presentes na membrana com EPA e DHA. Deficiência na ingestão de n-3 não está ligada ao crescimento e a reprodução, mas está associada com a diminuição da aprendizagem, visão debilitada, sede excessiva, entre outros (SIKORSKI; KOLAKOWSKA, 2003).

A incorporação de PUFA n-3 foi relatada em influenciar na diminuição da resposta de β -adrenérgica em células cardíacas e da frequência cardíaca *in vivo*, em ratos e homens (GRYNBERG et al., 1996; ROUSSEAU et al., 2003; DALLONGEVILLE et al., 2003). Estudo realizado por Ayalew-Pervanchon et al. (2007) relatou que ratos alimentados com DHA, após 2 meses apresentaram uma diminuição na frequência cardíaca e um aumento correspondente à estimulação de β -adrenérgica. Interessantemente, um efeito similar foi observado com uma dieta rica em ALA, porém esse efeito só pode ser percebido após um período de 6 meses de dieta.

Estudo realizado por Brochot et al. (2009) mostrou que, embora não conseguindo um nível similar de DHA nas membranas, uma dieta rica em ALA foi caracterizada por apresentar uma habilidade de manter elevado o PUFA n-3 total durante o período da experiência, principalmente em nível de retículo endoplasmático. Esta única propriedade é capaz de explicar parcialmente por que em estudos anteriores, a resposta adrenérgica foi observada após 2 meses com dieta rica em DHA, mas somente após 6 meses com dieta rica em ALA.

2.3.3 Propriedades físico-químicas dos ácidos graxos

As propriedades físico-químicas de óleos e gorduras são determinadas pela presença de ácido graxo constituinte dos mesmos, que são distinguidos de três modos: (1) comprimento da cadeia, (2) número e posição das duplas ligações (grau de insaturação) e (3) posição dos ácidos graxos na molécula de glicerídeo. Variações nestas características são responsáveis por diferenças químicas e físicas presentes em gorduras e óleos comestíveis (O'BRIEN, 2004). Essa cadeia não-polar é responsável pela baixa solubilidade de ácidos graxos em água (NELSON; COX, 2002).

Pontos de fusão também são fortemente influenciados pelo comprimento e pelo grau de insaturação da cadeia de carbono. Nos ácidos graxos insaturados, uma dupla ligação em *cis* provoca uma curvatura na cadeia de carbono. Ácidos graxos com uma ou mais dessas conformações não podem se agrupar de forma tão compacta, como os ácidos graxos totalmente saturados, e as interações entre eles são conseqüentemente mais fracas (NELSON; COX, 2002). Os pontos de fusão dos ácidos graxos se elevam com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbonada. Os ácidos graxos saturados com dez ou mais átomos de carbono são sólidos em temperatura ambiente. Todos os insaturados são líquidos nesta temperatura (MOTTA, 2005).

A relação entre a solubilidade e a temperatura é praticamente linear em solventes apolares. O mesmo não pode ser afirmado para solventes polares. Além disso, a solubilidade dos ácidos graxos diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbonada e, aumenta com as insaturações, em uma determinada temperatura (KARLESKIND; WOLFF, 1996). A carbonila, função presente na molécula dos ácidos graxos, é polar (e ionizada em pH neutro) e responsável pela pequena solubilidade em água de ácidos graxos de cadeia curta enquanto que a cadeia hidrocarbônica apolar é a responsável pela pequena solubilidade dos ácidos graxos na água (NELSON; COX, 2002).

2.3.4 Recomendações alimentares, ingestão, absorção e metabolismo dos ácidos graxos

O fundamento biológico para a hipótese da dieta do coração tem se baseado principalmente nos efeitos do perfil de ácidos graxos saturados (SAF's), monoinsaturados (MUFA's) e poliinsaturados (PUFA's) nos lipídeos (KEYS; ANDERSON; GRANDE, 1957; MENSINK; KATAN, 1992), mas a qualidade da gordura alimentar também pode interferir nas conseqüências cardiovasculares, através de seu efeito na trombose, função endotelial, inflamação, gordura abdominal, sensibilidade à insulina, desenvolvimento de diabetes tipo-2 e arritmias (CHARNOCK et al., 1991; VESSBY et al., 1994; KNAPP, 1997; CALDER, 2001; SALMERON et al., 2001; VESSBY et al., 2001; LAAKSONEN et al., 2002; SUMMERS et al., 2002).

Recomendações para ingestão de PUFA total, indicam que 1 a 2% da energia total de ácido linoléico são necessárias para prevenir uma deficiência de ácido graxo (HOLMAN, 1970) e a ingestão total de PUFA deve ser de 7% da energia (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1989) e não exceder 10% da mesma (NATIONAL CHOLESTEROL EDUCATION PROGRAM, 1993).

Ácidos graxos poliinsaturados (PUFA's) contribuem com mais de 7% do total de energia ingerida e 19-22% de energia ingerida da gordura, nas dietas de adultos. Este nível está dentro das ingestões recomendadas para homens e mulheres. Ácido linoléico (18:2, n-6) corresponde a 84-89% da energia total de PUFA's (KRIS-ETHERTON et al, 2000).

A relação alimentar estimada de PUFA n-6 (primariamente como ácido linoléico, 18:2, n-6) com ALA (ácido linolênico, 18:3, n-3) (relação n-6:n-3) é aproximadamente 10:1 (SHI; MAZZA; MAGUER, 2002).

As composições em ácido graxo de gorduras e óleos naturais variam significativamente dependendo, não somente das espécies vegetal ou animal, mas também dentro das espécies. Dentre os fatores que afetam as composições de ácido graxo de óleo vegetal estão às condições climáticas, tipo de solo, sazonalidade, maturidade da planta, saúde da planta, condições microbiológicas, localização da semente dentro da flor e variação genética da planta. A composição de gordura e óleo animal varia de acordo com a espécie animal, dieta, saúde, localização da gordura na carcaça e maturidade (O'BRIEN, 2004).

No homem, a composição do ácido graxo influencia vários processos fisiológicos e bioquímicos, incluindo regulação da pressão sangüínea (IACONO et al., 1983; PUSKA et al., 1983; KNAPP; FITZGERALD, 1989), metabolismo da glicose (SALOMMA et al., 1990; FOLSOM; McGOVERN; ECKFELDT, 1996), metabolismo dos lipídios (KEYS; PARLIN, 1966), agregação das plaquetas (DYERBERG; BANG, 1979; RENALD, 1990) e deformação do eritrócito (TERANO et al., 1983; TSAI et al., 1994). Diversos estudos de caso mostraram que uma menor proporção de ácido linoléico no sangue, plaquetas, eritrócitos ou tecido adiposo está associada com aumento no risco de Acidente Vascular Cerebral (AVC) total ou isquêmico (ISO et al., 2002).

Principais óleos vegetais têm perfis muito distintos de ácidos graxos; por exemplo, óleos de açafrão, girassol, milho e soja apresentam teores elevados em ácido linoléico (18:2 n-6, > 50%), óleos de canola e oliva em ácido oléico (18:1 n-9, > 50%), enquanto que óleo de palma é composto principalmente de ácidos graxos saturados (AGS's) (aproximadamente 50%). Outras fontes alimentares de gordura incluem margarinas, as quais têm índices tipicamente variados de ácidos graxos monoinsaturados (MUFA's) e PUFA. Margarinas contêm geralmente cerca de 20% de ácidos graxos saturados, 45% de ácidos graxos monoinsaturados e 35% de ácidos graxos poliinsaturados (SEPPÄNEN-LAAKSO; LAAKSO; HILTUNEN, 2002).

A Tabela 4 apresenta a contribuição percentual de ácidos graxos individuais à ingestão de ácidos graxos totais nas categorias alimentícias de dietas de homens e mulheres com idade mínima de 20 anos, de acordo com a Inspeção do Consumo de Alimentos do Departamento de Agricultura Nacional dos Estados Unidos (JONNALAGADDA et al., 1995).

Tabela 4. Contribuição percentual de ácidos graxos individuais na ingestão de ácidos graxos totais nas categorias alimentícias de indivíduos (idade \geq 20 anos).

Categoria alimentícia	16:0		18:0		18:1		18:2n6		18:3n3	
	H	M	H	M	H	M	H	M	H	M
Leite e produtos lácteos	18	19	18	19	10	11	2	2	11	12
Carne, aves, peixe e misturas	41	37	40	36	39	36	23	21	29	26
Ovos	4	2	5	3	4	4	4	3	4	2
Feijão seco, ervilhas, legumes, nozes e sementes	3	3	3	2	3	4	5	5	2	2
Produtos de semente	18	19	19	21	21	22	26	26	20	21
Frutas	0,4	1	0,1	0,1	0,3	0,4	1	1	1	1
Vegetais	7	7	7	7	11	10	18	16	16	16
Gorduras, óleos e temperos de salada	9	10	8	9	10	12	22	25	18	20
Açúcares, compotas e bebidas	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1

H – Homens; M – Mulheres.

FONTE: Adaptada de Jonnalagadda et al. (1995).

Uma descoberta interessante em um estudo da associação entre a composição de ácidos graxos livres do soro e o risco de um primeiro infarto do miocárdio foi que o teor percentual, tanto de ácidos graxos de cadeia muito longa (n-3) quanto de ácido esteárico, é inversamente associado ao risco de infarto do miocárdio. Os pesquisadores especularam que os ácidos graxos de cadeia muito longa (n-3) podem refletir na dieta, mas também que estes ácidos graxos livres podem, de alguma maneira, ser relacionados ao processo patogênico (GERMAN; DILLARD, 2004).

Os efeitos dos ácidos graxos alimentares nos lipídeos plasmáticos e o sistema cardiovascular são variáveis dependentes do comprimento de suas cadeias e número de duplas ligações (MILLER et al., 1997). Estudo realizado por Hunter et al. (2000) concluiu que a mudança na composição dos ácidos graxos (ácido esteárico, oléico ou linoléico) de gordura alimentar não tem nenhum efeito virtualmente nos lipídeos plasmáticos (LDL, HDL, colesterol total e triacilgliceróis). Todas três dietas experimentais, entretanto, tiveram efeitos na diminuição do colesterol plasmático quando comparadas com as dietas habituais. Isto foi devido, provavelmente, ao fato de que estas dietas tinham menos ácido mirístico e continham pelo menos 36% de ácido oléico. O efeito no aumento do colesterol do ácido mirístico e o efeito na diminuição do colesterol de ácidos oléico e linoléico são conhecidos (MATTSON; GRUNDY, 1985; BRONTE-STEWART et al., 1995);

entretanto, o efeito do ácido esteárico ainda não está bem resolvido (HUNTER et al., 2000).

O estudo dos lipídeos e seus principais elementos estruturais, os ácidos graxos, remanesce um dos campos mais enigmáticos da pesquisa na biologia e nutrição. Como um componente específico na dieta, a gordura fornece ácidos graxos essenciais, dissolve-se e ajuda na absorção de vitaminas lipossolúveis e de nutrientes essenciais. Gorduras na dieta também produzem efeitos metabólicos que são uma consequência complexa do teor de gordura, composição do ácido graxo, entre outras. Ácidos graxos são requeridos não somente para síntese da membrana, modificações de proteínas e carboidratos, construção de vários elementos estruturais nas células e tecidos, produção de compostos sinalizadores e, combustível, mas também como solubilizante de uma variedade de constituintes celulares e extracelulares não polar e fracamente solúvel (CLEMENT, 1997).

2.4 O PROCESSO DE ADSORÇÃO

2.4.1 Considerações gerais

A adsorção é um processo físico-químico que envolve transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar (reter) na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gases, ou seja, o soluto presente na fase fluída se transfere à superfície do adsorvente até que o equilíbrio termodinâmico da concentração do adsorbato seja alcançada, o que permite separá-las dos demais componentes da solução (GOMIDE, 1988; BELTER; CUSSLER; HU, 1988; DORAN, 1995; CUSSLER, 1997).

A adsorção envolve transferência de material de uma fase, seja ela líquida ou gasosa, para uma superfície sólida, através de forças intermoleculares e/ou ligações químicas (HINES; MADDOX, 1985). Quando diversos componentes puderem ser adsorvidos, geralmente o sólido é seletivo, o que torna possível fracionar a solução. A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 a 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar excepcionalmente a 50% (GOMIDE, 1988).

No processo de adsorção, a separação/purificação dos compostos desejados, ocorre devido às diferenças de peso molecular, forma da molécula, polaridade e pela

maior ou menor afinidade que a molécula apresenta pelo adsorvente. Em função disso, algumas moléculas são mais fortemente aderidas na superfície do adsorvente, que outras (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

Em um processo de adsorção, moléculas, átomos ou íons, em um gás ou líquido, difundem-se na superfície de um sólido (Figura 12), os quais se ligam com a superfície do sólido ou são capturados por forças intermoleculares fracas (SEADER; HENLEY, 1998).

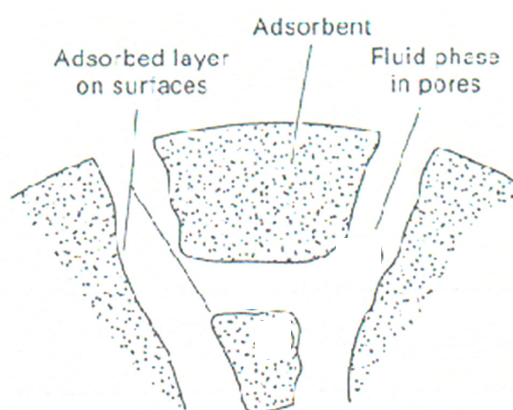


Figura 12. Operação de adsorção com sorventes na fase sólida (adsorção).

A substância concentrada na superfície é definida como adsorbato e o material no qual a substância é adsorvida é chamado de adsorvente (HINES; MADDOX, 1985). Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfície externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos de elevada porosidade (GOMIDE, 1988).

A adsorção é utilizada em muitos casos de purificação de fluidos, que contêm contaminantes, que conferem sabores e odores desagradáveis. Nos sucos de laranja, a limonina é um composto que confere um sabor amargo e que pode ser eliminada por adsorção sob polímeros. Da mesma maneira, as melaninas e as melanoidinas, formadas por escurecimento enzimático e não enzimático, podem ser eliminadas por adsorção sobre carvão ativo (RIBAS et al, 2000).

A base do processo de adsorção é a distribuição de um soluto entre duas fases, uma sólida e a outra fluida (SLEJKO, 1985). O processo total da adsorção consiste em uma série de etapas consecutivas. Quando o fluído está fluindo para a partícula, em uma camada fixa, o soluto primeiramente difunde-se da solução fluída

à superfície exterior da partícula. Então o soluto difunde-se dentro do poro até a superfície do poro. Finalmente, o soluto é adsorvido na superfície (GEANKÓPLIS, 1993; SCORDINO et al, 2004). Muitas vezes o soluto também pode precipitar sobre a superfície, passando da forma líquida a sólida. Resumidamente, pode-se melhor visualizar as etapas do processo de adsorção através da Figura 13 (SLEJKO, 1985).

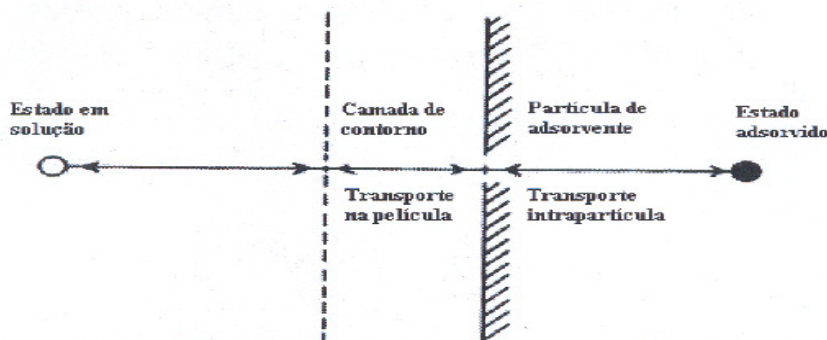


Figura 13. Passos no transporte de massa do fluido para o adsorvente (adaptado de Slejko (1985)).

Sathivel e Prinyawiwatkul (2004) estudaram a capacidade de adsorção de ácidos graxos livres (18:3 e 22:6) obtidos de óleo de peixe-gato *in natura* sobre quitosana, carvão ativado e terra diatomácea. O processo de adsorção foi acompanhado por um período de 5h, e os autores evidenciaram que o ácido 22:6 não sofreu redução significativa durante o processo, diferente do que foi observado em relação ao ácido 18:3, o qual sofreu uma redução significativa.

A capacidade de adsorção de ácidos graxos livres no limite da saturação (mg/g) foi de 71,2 para a quitosana, 65,5 para o carvão ativado e 57,0 para terra diatomácea. Resultados estes que confirmam a quitosana como sendo um bom adsorvente na remoção desses ácidos graxos livres. A quitosana é um biopolímero que em seu estado sólido apresenta uma rede complexa. A natureza frágil desta rede complexa proporciona a quitosana uma fácil dispersão em líquidos. Conseqüentemente, a dispersão da quitosana no óleo de peixe-gato *in natura* pode ter fornecido mais área de superfície para fixar uma quantidade maior de ácidos graxos livres do que os outros dois adsorventes. Os átomos de nitrogênio presentes na estrutura molecular da quitosana são um grupo funcional excelente para adsorver impurezas.

2.4.2 Tipos de adsorção

Dependendo do tipo de forças entre as moléculas do fluido e do sólido, a adsorção pode ser classificada como: adsorção física (adsorção de Van der Waals) ou adsorção química (adsorção ativada) (SEADER; HENLEY, 1998). A primeira ocorre quando o soluto (adsorbato) se adere à superfície do adsorvente, por forças de van der Waals (por exemplo, forças de dispersão e Coulômbica). Geralmente ocorre entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida interna do poro (GEANKÓPLIS, 1993). Em virtude da pequena energia envolvida (5 – 40 kJ/mol), o equilíbrio entre o adsorbato e a fase fluida é atingido rapidamente (THOMAS; THOMAS, 1997; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; SOMASUNDARAN, 2006). A adsorção física costuma ser reversível (RIBAS et al, 2000).

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, o qual pode ser novamente utilizado (TREYBAL, 1981; RUTHVEN, 1984). O calor liberado na adsorção física é aproximadamente igual ao calor de condensação, sendo esta freqüentemente descrita como um processo de condensação (HINES; MADDOX, 1985).

A adsorção também pode dever-se a uma reação química entre o soluto e o adsorvente, denominando-se quimissorção (SEADER; HENLEY, 1998), a qual é caracterizada pelo compartilhamento de elétrons, que resulta na liberação de uma quantidade de calor próxima ao calor de reação (HINES; MADDOX, 1985). A energia gerada pela quimissorção é da ordem de 80 – 400 kJ/mol (THOMAS; THOMAS, 1997; INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; SOMASUNDARAN, 2006).

A diferença primária da adsorção química com a física é a natureza da ligação que é formada entre a molécula do adsorbato e a superfície do adsorvente (HINES; MADDOX, 1985). A Tabela 5 apresenta, de forma resumida, as principais diferenças entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 5. 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 da 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 por Pompeu (2007) de Hougen; Watson e Ragatz (1984) e; Ruthven (1984).

2.4.3 Material adsorvente

Os adsorventes são materiais altamente porosos, permitindo que a adsorção ocorra nas paredes dos poros ou em um lugar específico no interior da partícula, chamado volume de adsorção. Esses poros são numerosos e muito pequenos e a soma de suas áreas superficiais é muito maior que a área externa; alcançando $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$, em alguns adsorventes (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001), e de $3.000 \text{ m}^2/\text{g}$ em adsorventes específicos (CUSSLER, 1997).

Muitos adsorventes foram desenvolvidos para separações em larga escala. Frequentemente são encontrados na forma de pellets ou de grânulos que variam de 0,01 mm a 12 mm em tamanho. Uma partícula de adsorvente tem uma estrutura com muitos poros e volumes de poros finos, que chega a representar 50% do volume total da partícula (GEANKÓPLIS, 1993).

Os 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). Esta classificação é frequentemente aceita e foi desenvolvida baseada na adsorção de nitrogênio numa ampla faixa de sólidos porosos (DO, 1998).

Para ser comercialmente importante um adsorvente deve reunir uma série de características, tais como: eficiência, seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, aglomeração, inércia química e densidade; porém a propriedade mais

importante é a área interfacial (área externa + área dos poros), pois quanto maior for essa área, mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1988).

Uma membrana adsortiva ideal requer propriedades superficiais ajustadas (por exemplo, hidrofóbica ou hidrofílica), grande área superficial específica, alta porosidade, com tamanho de poro desejável e alta densidade de grupos reativos (LIU; BAI, 2006).

Muitas vezes os poros têm dimensões com ordem de grandeza molecular, resultando, conseqüentemente, em áreas de adsorção elevadíssimas (GOMIDE, 1988). Entre os vários tipos de adsorventes, pode-se citar a alumina ativada, a sílica gel, o carvão ativado, a terra diatomácea e as resinas poliméricas (POMPEU, 2005).

2.4.4 Isotermas de adsorção

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluida e sua concentração no adsorvente, em determinada temperatura (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001). O equilíbrio de adsorção é a propriedade mais fundamental da interação adsorbato-adsorvente e diversos modelos teóricos e empíricos que descrevem a adsorção reversível foram desenvolvidos (DORAN, 1995). Este equilíbrio é caracterizado pelos valores numéricos de algumas constantes que expressam propriedades qualitativas e a afinidade do adsorvente com o adsorbato, tais como as constantes de Langmuir e Freundlich (SCORDINO et al, 2004).

Para gases a concentração é dada usualmente em percentual molar ou como pressão parcial. Para líquidos é comumente expressa como unidade mássica (mg/L ou $\mu\text{g/L}$). A concentração do adsorbato no sólido é dada como massa de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

Isotermas de adsorção podem ser estudadas em experimentos em batelada e são utilizadas para predizer o comportamento de adsorventes em sistemas dinâmicos, como o processo cromatográfico em leito fixo (GOMIDE, 1988).

Algumas isotermas de adsorção são apresentadas esquematicamente na Figura 14. Uma isoterma com a curvatura para baixo é referida como favorável e quando apresenta curvatura para cima é referida como não favorável. Se uma isoterma é altamente favorável para a adsorção, será desfavorável quando se quiser recuperar a espécie adsorvida (dessorção) (CUSSLER, 1997).

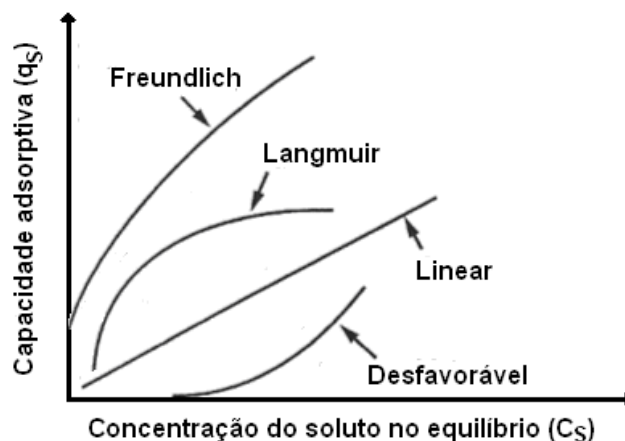


Figura 14. Comportamentos típicos de isotermas de adsorção.

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

2.4.5 Modelos de equilíbrio

Na predição das isotermas de adsorção, os seguintes modelos são frequentemente utilizados: o modelo linear, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (CUSSLER, 1997). Eles são os mais usados devido suas amplas aplicações, números limitados de parâmetros e larga faixa de condições de operação (CHU et al., 2004). Tendem também a explicar a adsorção de compostos biológicos (RIBEIRO; SILVEIRA; FERREIRA-DIAS, 2002).

A isoterma de Langmuir é a mais conhecida e a mais utilizada na adsorção de um soluto em solução. Langmuir (1918) propôs um modelo que considera que:

- as moléculas adsorvidas formam uma monocamada na superfície do adsorvente;
- cada sítio de adsorção é equivalente em termos de energia de adsorção;
- não há interações entre moléculas adsorvidas adjacentes.

O modelo de Langmuir, para soluções diluídas, geralmente é expresso pela Equação 1 (LANGMUIR, 1918).

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

onde q_s (mg/g) é a massa de soluto por massa de adsorvente (fase sólida), também conhecida como capacidade adsortiva; C_s (mg/L) é a concentração do soluto em solução (fase líquida), no equilíbrio; a_L (L/mg), Q_M (mg/g) e K_L (L/g) são as constantes de Langmuir.

a_L é a razão entre adsorção e dessorção, a taxas constantes (constante de equilíbrio da adsorção); Q_M é a capacidade máxima de sorção, correspondente à cobertura completa da monocamada e K_L é a adsortividade do soluto (LANGMUIR, 1918). A forma linearizada da equação de Langmuir (Equação 2) facilita o cálculo dessas constantes.

$$\frac{1}{q_s} = \frac{1}{K_L \cdot C_s} + \frac{1}{Q_M} \quad (2)$$

O modelo de Freundlich é uma equação empírica, para sistemas de adsorção não ideais. Este modelo de isoterma descreve as condições de equilíbrio para adsorção em superfície de forma heterogênea e não assume a capacidade de formação de uma única camada (FREUNDLICH, 1909). A equação de Freundlich pode ser expressa como na Equação 3.

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

onde q_s e C_s têm as mesmas definições ditas acima e K_F (L/g) e b_F (adimensional) são constantes empíricas que dependem de alguns fatores intrínsecos à solução, ao soluto e ao adsorvente.

K_F dá uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente e o expoente b_F dá uma indicação da facilidade e da intensidade da adsorção. Valores de $b_F < 1$ representam uma adsorção favorável (BILGILI, 2006). A forma linearizada do modelo de *Freundlich* é apresentada na Equação 4.

$$\log q_s = \log K_F + b_F \cdot \log C_s \quad (4)$$

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATÉRIA-PRIMA

3.1.1 Adsorvente

Foram utilizados como adsorventes, padrões de fibras alimentares, sendo: pectina de casca de cítricos (Fluka, grau de esterificação de aproximadamente 60%), inulina de chicória (Fluka), xilana de aveia (Fluka), celulose microcristalina (Sigma–Aldrich) e lignina (Sigma–Aldrich); todos no estado sólido (pó). As fibras foram mantidas em frascos opacos à temperatura ambiente; seguindo recomendações do fabricante.

A escolha das fibras alimentares, bem como dos padrões de ácidos graxos (ácidos oléico, linoléico e linolênico) e do carotenóide (β -caroteno), utilizados no estudo, foi feita de acordo com suas características nutricionais, disponibilidade e importância da interação dos mesmos com outros nutrientes na alimentação humana, além da influência de suas propriedades físico-químicas durante o processo de adsorção.

3.1.2 Adsorbato

Padrões dos ácidos graxos: oléico (Sigma Aldrich), linoléico (Sigma Aldrich) e linolênico (Fluka) e um carotenóide: β -caroteno (Fluka) foram utilizados como adsorbato nos ensaios de adsorção. Os padrões dos ácidos graxos e do β -caroteno foram mantidos sob condições de temperatura controlada, 4°C, seguindo as recomendações dos fabricantes.

De acordo com as especificações dos fabricantes, os padrões de ácidos graxos apresentam os seguintes graus de pureza: ácido oléico (90%), ácido linoléico (95%) e ácido linolênico (70%).

Os ácidos graxos utilizados no estudo foram selecionados quanto a sua importância na dieta humana e suas interações com fibras alimentares, com base em parâmetros como: presença ou ausência de duplas ligações bem como a posição das mesmas na cadeia carbônica (n-9, n-6 e n-3, respectivamente). A escolha do β -caroteno foi devido a sua ocorrência na natureza e ampla

disponibilidade, além das características de sua molécula, tais como polaridade, solubilidade, presença de duplas ligações conjugadas, entre outras.

3.1.3 Solvente

Solventes orgânicos utilizados neste estudo têm como finalidade dissolver os padrões de adsorbatos, bem como desorver os mesmos. Foram utilizados três solventes nos ensaios de adsorção. O éter etílico foi utilizado na preparação da solução padrão dos diferentes adsorbatos (ácidos graxos e β -caroteno). A escolha deste solvente foi fundamentada no fato de que um bom solvente (fase móvel) a ser utilizado no processo de adsorção deve proporcionar uma boa solubilidade ao adsorbato e não solubilizar o adsorvente, favorecendo a separação das partes após o contato; além de ser um solvente de fácil evaporação. O segundo solvente utilizado foi uma solução aquosa contendo tampão fosfato pH 7 (K_2HPO_4/KH_2PO_4) a 0,1M e 1% (em relação à massa de adsorbato) de emulsificante monoleato de sorbitano polioxietileno (Tween® 80). O preparo desta solução foi realizado através da dispersão de Tween® 80 em tampão fosfato pH 7, a qual foi homogeneizada até sua completa dissolução. Esta solução foi colocada em contato com o conjunto fibra alimentar/adsorbato, após o processo de adsorção, visando retirar a fração de adsorbato não adsorvido na fibra, na forma de uma emulsão. Esta solução foi utilizada por favorecer condições que se aproximam do que acontece na digestão humana. A escolha do tampão pH 7 foi baseada na fisiologia digestiva em nível intestinal.

O hexano P.A. foi o último solvente utilizado no processo de desorção, com o objetivo de extrair a fração do adsorbato adsorvido nas fibras, para posterior quantificação. O hexano foi utilizado nesta etapa por favorecer a solubilidade dos adsorbatos estudados.

Com base nas particularidades apresentadas, os solventes utilizados no estudo foram eleitos através de testes preliminares de solubilidade. Como adsorventes e adsorbatos estudados possuem diferentes polaridades, foram testados solventes, também, com polaridades diferentes, tais como metanol e etanol (solventes orgânicos mais polares) e hexano, clorofórmio e acetona (solventes de baixa polaridade).

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Caracterização das fibras alimentares

3.2.1.1 Área específica, tamanho e volume de poros

As medidas de área específica, tamanho e volume de poros das fibras alimentares utilizadas (pectina, inulina, xilana, celulose e lignina) foram determinadas a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K (-196°C), em um analisador por adsorção gasosa da marca QUANTACHROME modelo NOVA 1200, utilizando as isotermas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) para medir a área específica. A medição do tamanho e volume dos poros foi realizada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Antes das medidas realizou-se um pré-tratamento de secagem das amostras à 100°C por 1 hora. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará.

3.2.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras das fibras alimentares utilizadas (pectina, inulina, xilana, celulose e lignina) foram submetidas à visualização microscópica com auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo LEO-1430. As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μ A, voltagem de aceleração constante = 15kv, distância de trabalho = 10 mm. Lâminas contendo cada fibra foram metalizadas com ouro para sua posterior visualização. Os aumentos utilizados na observação microscópica se encontram nas micrografias onde a barra indicativa de aumento varia em uma faixa correspondente a 3 - 500 μ m. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

3.2.1.3 Análises termogravimétricas

A termogravimetria (TG) consiste em medir a variação de massa de um material quando submetido a uma determinada temperatura. A Análise Térmica diferencial (ATD) é uma técnica em que a temperatura de uma amostra é comparada com a temperatura de um material termicamente inerte. A mudança de temperatura na amostra com relação à referência deve-se a processos físicos e químicos (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Análise de Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC) é um dos métodos mais importantes na observação das características térmicas de diversos materiais (XIE; HOU; SUN, 2007). Esta análise consiste em medir a diferença de energia fornecida a uma amostra e ao material de referência, quando submetida a um programa de temperatura (RAHMAN, 1995).

ATD, Análise Termogravimétrica (ATG) e DSC foram realizadas em equipamento modelo DTG-60H da marca SHIMADZU. As condições de análise foram: temperatura de até 600°C, com uma razão de aquecimento de 5°C/min, atmosfera de ar, vazão de 50 mL/min e massa de amostra entre 10 e 20 mg, em cadinhos de alumina (ATD e ATG) e de alumínio (DSC). A decomposição térmica das fibras foi medida através de valores plotados em duas curvas de análises térmicas (ATD e ATG).

As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará.

3.2.2 Testes preliminares

3.2.2.1 Solubilidade de fibras alimentares em água e solventes orgânicos

Os padrões de fibras alimentares secas (pectina, inulina, xilana, celulose e lignina) foram submetidos a dois testes de solubilidade.

O primeiro teste foi realizado pelo contato de cada fibra com água ultrapura. Utilizou-se um banho ultrassônico durante 15 min, a fim de promover um contato máximo entre fibra e água. Na etapa seguinte o conjunto foi submetido à centrifugação sob refrigeração (4 °C) (REFRIGERATED CENTRIFUGE, EXCELSA® 4 280R, FANEM®, São Paulo), sendo avaliado o efeito dos parâmetros: velocidade de

rotação (4500, 6500 e 8500 rpm) e tempo de centrifugação (10, 20 e 30min). Após a centrifugação procedeu-se a retirada do sobrenadante, sendo o residual sólido remanescente submetido à secagem a 105°C, em estufa com circulação de ar (QUIMIS, modelo Q314M223, São Paulo), por 4h, com posterior pesagem.

O segundo teste foi realizado com solventes orgânicos polares (metanol e etanol) e de baixa polaridade (hexano, clorofórmio e acetona). Amostras de cada fibra foram colocadas em contato com os solventes individuais e agitadas por 2 h, em mesa agitadora a T ambiente (aproximadamente 25°C), com velocidade de agitação de 300rpm. Após o tempo de contato, as soluções foram filtradas, e o resíduo retido foi submetido à secagem a 105°C, por 30 min, seguido de pesagem.

A quantidade de fibra solúvel, nos diferentes solventes, foi determinada gravimetricamente, pela diferença entre a massa de fibra seca, antes do contato com o solvente e após o contato. A partir desta massa calculou-se a percentagem de fibra solúvel, em relação a massa de fibra inicial.

3.2.2.2 Estudo da interação adsorbato/adsorvente

Testes de interação entre adsorbatos e adsorventes foram previamente realizados, visando identificar as melhores condições de trabalho a serem utilizadas nos ensaios de adsorção dos ácidos graxos e β -caroteno sobre as fibras alimentares (inulina, xilana, celulose e lignina).

O primeiro teste consistiu da adição de solução padrão (contendo solução tampão pH 7, emulsificante Tween® 80 e adsorbato) em tubos de ensaio contendo a fibra alimentar, revestidos com papel alumínio. Em seguida os tubos foram vedados com parafilme e submetidos a temperatura de 36°C, sob agitação constante, por tempos que variaram de 2 min a 4 h. Após o tempo de contato as amostras foram submetidas à centrifugação em 3500 rpm durante 15 min, para separação do adsorvente e quantificação do adsorbato adsorvido.

No segundo teste ocorreram mudanças em relação ao primeiro, tais como, a) a solução padrão foi preparada com éter etílico e adsorbato e; b) o recipiente que proporcionou o contato adsorbato/adsorvente foram eppendorf's igualmente revestidos com papel alumínio e tampados. A solução padrão foi adicionada à fibra alimentar e o conjunto submetido à evaporação, com o objetivo de eliminar o éter, deixando apenas o adsorbato em contato com a fibra alimentar. Em seguida, a

solução tampão pH 7 com emulsificante Tween® 80 foi adicionada ao conjunto. As condições de temperatura, agitação e tempos de contato foram as mesmas dos primeiros testes. As amostras, após o tempo de contato foram submetidas à centrifugação, em rotações de 6500 e 8500 rpm, durante 10 min.

Em todos os testes, o sobrenadante foi retirado e, a fibra contendo o adsorvido foi levada à estufa com circulação de ar (QUIMIS, modelo Q314M223, São Paulo) (105°C/30 min). As fibras secas, contendo o adsorvido, foram submetidas à extração, através de lavagens com hexano, o qual foi recolhido e quantificado em espectrofotômetro UV/Visível (Modelo ULTROSPEC 2000 UV/Visible, Pharmacia Biotech, Cambridge, Inglaterra), nos comprimentos de onda de absorção máxima de cada composto (ácidos graxos e β -caroteno).

3.2.3 Estudo da cinética de adsorção

Para uma melhor visualização das etapas descritas a seguir, a Figura 15 apresenta o fluxograma simplificado da cinética de adsorção.

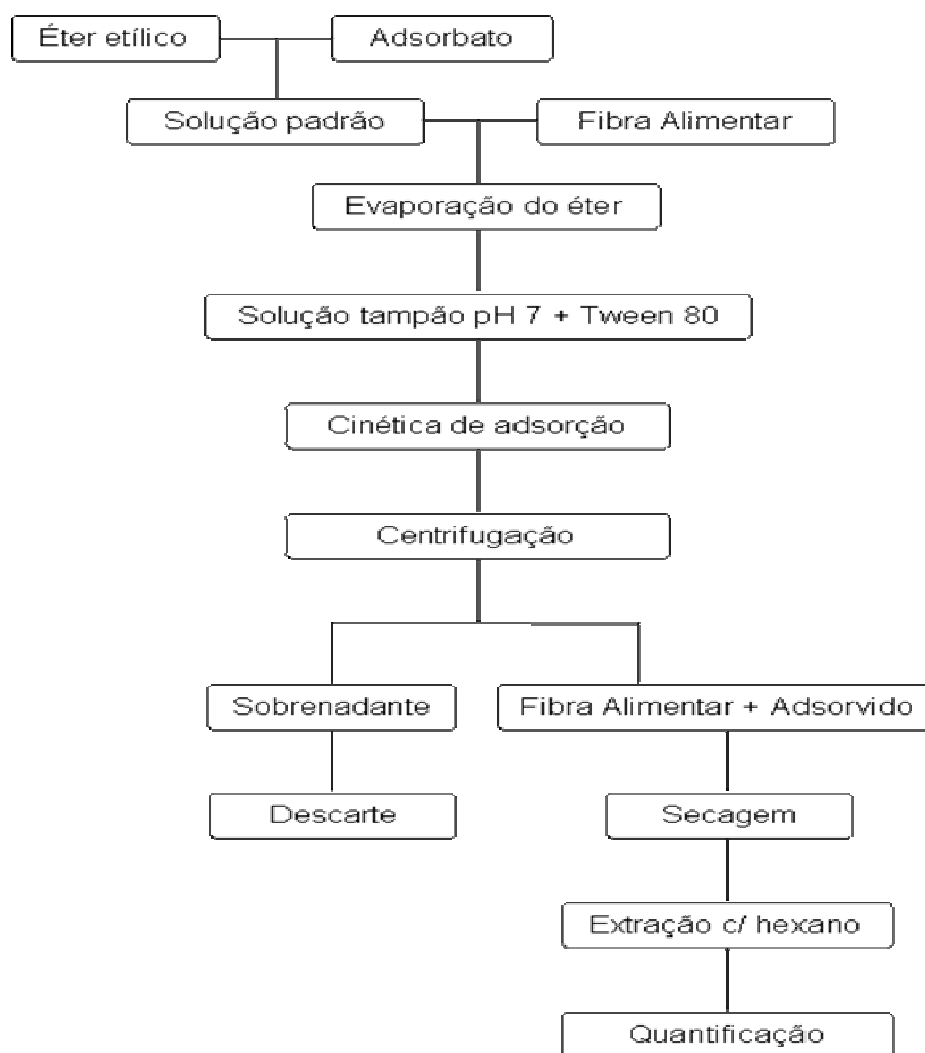


Figura 15. Fluxograma simplificado das etapas da cinética de adsorção.

A cinética de adsorção foi realizada para avaliar a afinidade dos diferentes adsorventes e adsorbatos, estabelecendo o melhor tempo de contato e a faixa de concentração adsorbato/adsorvente a serem utilizados nos ensaios de adsorção.

Soluções padrões de ácidos graxos e de β -caroteno foram preparadas a partir da solubilização dos solutos em éter etílico, em concentrações de 100 mg/mL para os ácidos graxos e 0,65 mg/mL para o β -caroteno. Imediatamente após o preparo das soluções, alíquotas foram retiradas e adicionadas em eppendorf (capacidade de 2 mL) contendo 50 mg de fibra alimentar. No caso dos ácidos graxos foi adicionado 0,1 mL da solução padrão e completado com 1,4 mL de éter etílico, enquanto para o β -caroteno foi adicionado apenas 1,5 mL de solução padrão. A concentração de ácidos graxos foi de 20% em relação à fibra alimentar, enquanto que a concentração do β -caroteno foi de 2% em relação à fibra alimentar.

Os eppendorf's contendo a solução padrão dos adsorbatos (ácido oléico, ácido linoléico, ácido linolênico e β -caroteno) e a fibra alimentar (inulina, xilana, celulose ou lignina) foram submetidos à evaporação do éter, com agitação mecânica em mesa agitadora (QUIMIS, modelo Q22511, São Paulo), para que apenas o adsorbato ficasse em contato com a fibra alimentar. Após este procedimento, a amostra contendo fibra alimentar e adsorbato foi transferida para outro eppendorf, no qual a solução tampão pH 7,0 com emulsificante foi adicionada e o sistema homogeneizado em vórtex por 30 segundos, a fim de favorecer um maior contato entre adsorvente, adsorbato e o novo solvente. Em seguida o sistema foi acondicionado em DBO (QUIMIS, modelo Q315 D26, São Paulo) a 36°C (temperatura média do corpo humano), com agitação mecânica constante, em mesa agitadora. Os ensaios de cinética foram realizados em tempos de contato adsorbato/adsorvente de 2, 6, 18, 45 e 120 minutos.

Após os respectivos tempos de contato, as amostras foram centrifugadas a 6500 rpm durante 10 min (xilana, celulose e lignina) e 8500 rpm durante 10 min (inulina), em centrífuga (REFRIGERATED CENTRIFUGE, EXCELSA[®]4 280R, FANEM[®], São Paulo), sob temperatura de 25°C. A etapa de centrifugação foi realizada com o objetivo de facilitar a retirada do sobrenadante, o qual foi descartado.

O conjunto fibra alimentar e adsorvido foi submetido a secagem em estufa com circulação de ar a 60°C, por 30 min (xilana, celulose e lignina) e 1 h (inulina), com o objetivo de evaporar o restante de solução aquosa que não foi retirada através da centrifugação. A secagem proporcionou uma melhor extração do adsorvido que estava em contato com a fibra alimentar.

O conjunto adsorvente/adsorvido foi submetido a extração com solvente hexano P.A., o qual foi previamente selecionado através de testes de solubilidade em fibras. A extração foi realizada em temperatura ambiente (\approx 25°C), com 2 lavagens de 1,5 mL de hexano (cada), sob agitação mecânica, em mesa agitadora. Cada lavagem foi recolhida em garrafas de vidro âmbar e, ao final das duas lavagens, as garrafas foram saturadas com nitrogênio e armazenadas para posterior quantificação.

3.2.4 Obtenção das isotermas de adsorção

Dos resultados obtidos na cinética de adsorção, foram selecionados dois ácidos graxos (linoléico e linolênico) e uma fibra alimentar (lignina) para a construção das isotermas de adsorção. As condições de processo foram iguais àquelas utilizadas no estudo da cinética de adsorção (descrita no item 3.2.3) (Figura 15), com exceção da quantidade de adsorbato colocado em contato com adsorvente, a qual variou em cinco concentrações, sendo: 4, 8, 12, 16 e 20% de ácidos graxos em relação à fibra alimentar. O tempo de contato adsorvente/adsorbato foi de 30 min. O tempo bem como a faixa de concentração utilizada foram pré-determinados a partir da cinética de adsorção.

3.2.5 Quantificação dos ácidos graxos e β -caroteno

A quantificação dos respectivos compostos adsorvidos (ácidos oléico, linoléico e linolênico, e β -caroteno) foi realizada logo após as etapas de contato adsorbato/adsorvente, através de espectrofotometria UV/Visível, em espectrofotômetro (Modelo ULTROSPEC 2000 UV/Visible, Pharmacia Biotech, Cambridge, Inglaterra). Soluções padrões dos ácidos graxos e do β -caroteno foram preparadas com hexano P.A. Os comprimentos de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) utilizados na quantificação dos diferentes compostos adsorvidos foram encontrados através da varredura da absorbância em comprimentos de onda na faixa de 200 a 800 nm. Os comprimentos de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) foram: 250 nm para o ácido oléico, 249 nm para o ácido linoléico, 253 nm para o ácido linolênico e 450 nm para o β -caroteno.

As curvas padrões (Anexo I) dos referidos adsorbatos foram construídas a partir de diferentes faixas de concentração da solução padrão. São elas: ácidos oléico (200 a 2800mg/L), linoléico (130 a 2800mg/L) e linolênico (70 a 2850mg/L), e β -caroteno (0,130 a 6mg/L).

3.2.6 Tratamento estatístico

Os resultados das cinéticas de adsorção dos padrões de ácidos graxos (ácidos oléico, linoléico e linolênico) e do carotenóide (β -caroteno), em diferentes padrões de fibras alimentares (inulina, xilana, celulose e lignina) foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e, em seguida, ao teste de Tuckey, em nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$).

Os dados obtidos nas isotermas de adsorção entre adsorbato e adsorvente foram ajustados aos modelos linear, Langmuir e Freundlich, através de regressão não linear, pela técnica dos mínimos quadrados, com auxílio do *software* STATISTICA Release 7.0 para Windows. Utilizou-se a metodologia de estimativa de Levenberg-Marquardt e critério de convergência de 10^{-4} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS ALIMENTARES

4.1.1 Área superficial, volume e tamanho de poros

Na Tabela 6 são apresentados os valores da área superficial, volume e tamanho de poros das fibras xilana, pectina e inulina. Não foi possível determinar tais parâmetros para as fibras: lignina e celulose.

Tabela 6. Características físicas de fibras alimentares utilizadas.

Fibras	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de poro (nm)
Xilana	9,3	3,5 x 10 ⁻⁵	15
Pectina	0,5	2,5 x 10 ⁻⁴	17
Inulina	8,1	8,4 x 10 ⁻⁶	62

As áreas superficiais das fibras alimentares padrões utilizadas são pequenas, quando comparadas aos outros adsorventes, tais como resinas poliméricas, carvão ativado, sílica gel, entre outros, os quais podem apresentar áreas de 1000-3000 m²/g.

A celulose microcristalina comercial (TECHNOCEL-150DM) utilizada no trabalho de Aloulou et al. (2006) apresentou como características: tamanho médio de 250 µm e superfície específica (método de BET) de 2,5 m²/g. A celulose microcristalina, utilizada como adsorvente de compostos orgânicos em soluções aquosas, apresenta uma área superficial menor quando comparada com a xilana e inulina, estudadas nesta pesquisa, um dos fatores responsáveis na caracterização dessas fibras como melhores adsorventes que a celulose. Dependendo do material a ser adsorvido, fibras alimentares podem ou não serem bons adsorventes.

Ao comparar as áreas superficiais das fibras alimentares xilana e inulina com a da pectina, observou-se que a área da pectina é muito inferior, não chegando a 1 m²/g. Este fato pode estar associado à morfologia desta fibra.

A área superficial, o volume e o tamanho do poro, bem como as outras características das fibras alimentares são dependentes das propriedades nativas da matéria-prima, variando de acordo com a sua origem e seus tratamentos preliminares.

4.1.2 Microscopia

Micrografias das fibras alimentares (pectina, inulina, xilana, celulose e lignina) são apresentadas nas Figuras de 16 a 20.

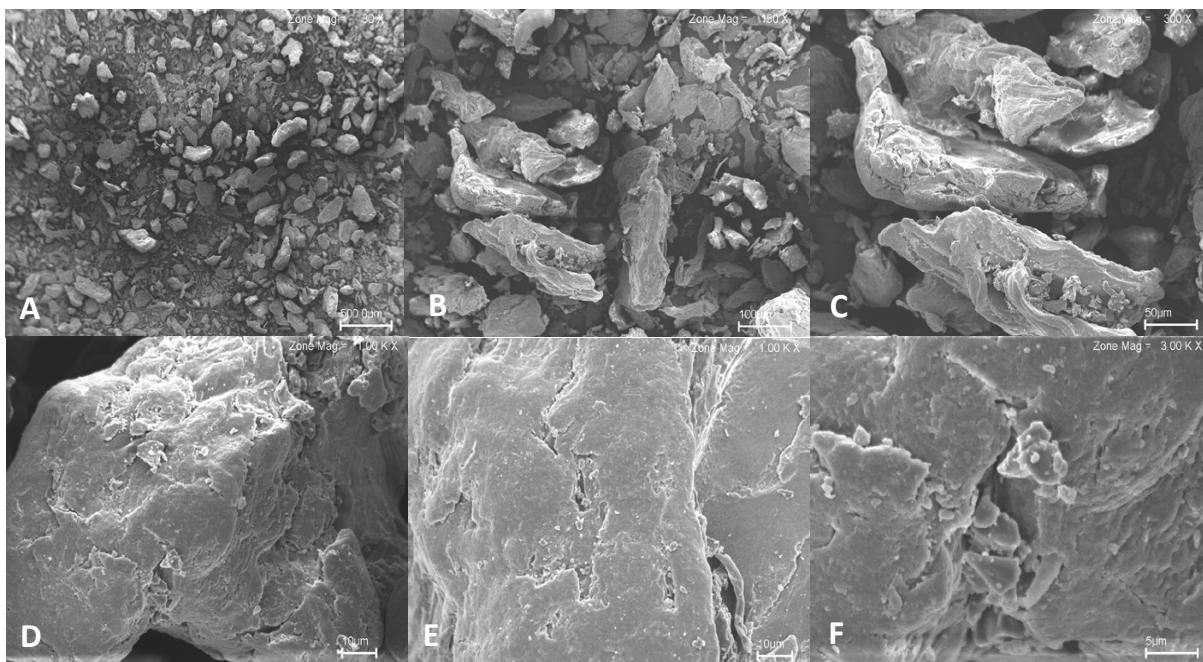


Figura 16. Micrografias da pectina em pó: (A) imagem com aumento de 30x; (B) imagem com aumento de 150x; (C) imagem com aumento de 300x; (D) e (E) imagens com aumento de 1000x e; (F) imagem com aumento de 3000x.

As micrografias da pectina em pó (Figura 16) mostram que a organização estrutural da mesma é complexa, formada por partículas disformes uma das outras, indicando também a presença de poucos interstícios. Sua superfície se apresenta levemente rugosa, porém bastante compacta.

A pequena quantidade de fragmentos ao longo da superfície da pectina mostra o alto grau de compactação de suas partículas quando comparada com as demais fibras analisadas. Na realidade, o material em questão é muito higroscópico e possibilita a formação de grumos de difícil solubilização posterior.

A morfologia da pectina utilizada está de acordo com Fertoni et al. (2006), que apresentaram a micrografia de pectina extraída do bagaço de maçãs (em pó), como constituída de uma estrutura altamente heterogênea, com partículas multiformes e de diversos tamanhos; com aparência de fibras.

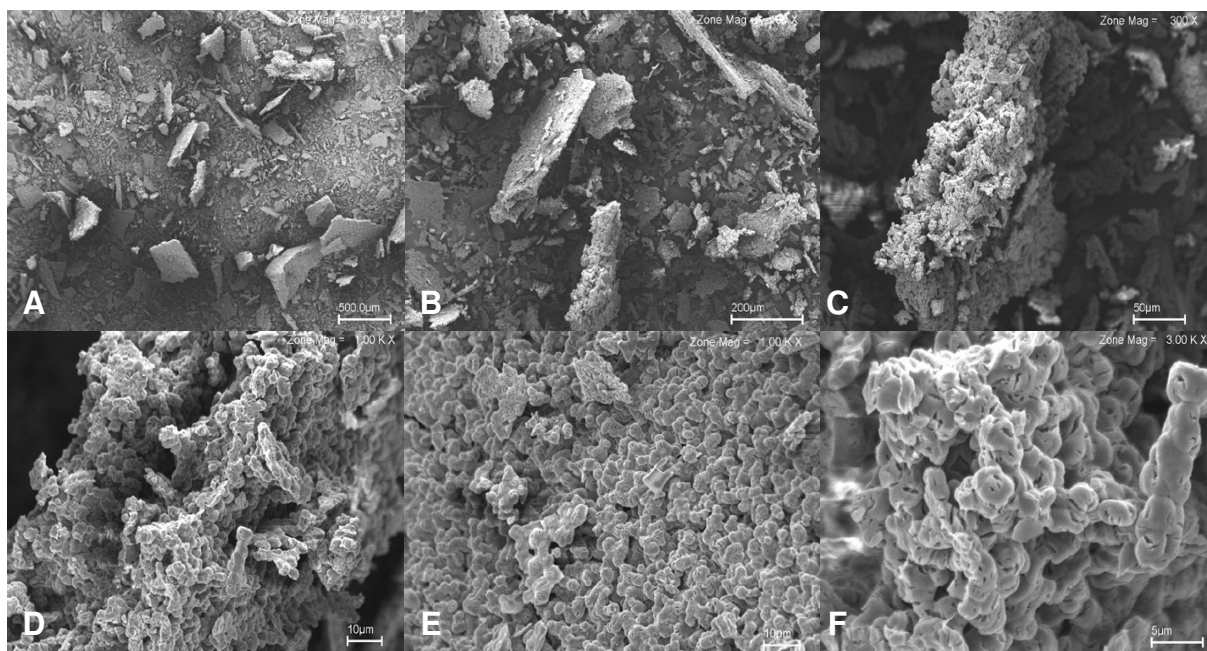


Figura 17. Micrografias da inulina em pó: (A) imagem com aumento de 30x; (B) imagem com aumento de 100x; (C) imagem com aumento de 300x; (D) e (E) imagens com aumento de 1000x e; (F) imagem com aumento de 3000x.

A forma mais estável para a comercialização da inulina é em pó, a qual tem a vantagem de facilitar a manipulação, transporte, armazenamento e consumo (AL-MUHTASEB; McMINN; MAGEE, 2004). Quando a umidade deste produto varia, algumas mudanças físicas, tal como aglomeração ou endurecimento de sua estrutura pode ocorrer (SCHALLER-POVOLNY; SMITH; LABUZA, 2000).

As micrografias da inulina (Figura 17) mostram que a mesma é constituída por partículas esféricas, praticamente uniformes. As esferas apresentam superfície lisa, havendo, porém, algumas com leve rugosidade superficial, além do que, também se mostram com aberturas (fissuras) ao longo da superfície. De acordo com Cano-Chauca et al. (2005) a presença de poucas fendas ou poros superficiais e a forte aderência das partículas menores, em torno das maiores, demonstra ausência de superfícies cristalinas, sendo característica de produtos amorfos. Ronkart et al. (2006) observaram a microestrutura de inulina comercial em pó (marca Warcoing – Bélgica) e a definiram como formas esféricas amorfas, com tamanho variando de 50 a 100 μm .

As micrografias obtidas neste estudo são semelhantes às encontradas por Toneli et al. (2008), os quais estudaram amostra de inulina em pó, mantida à temperatura ambiente e com atividade de água de 0,53; obtida a partir da secagem por atomização de um concentrado extraído de raízes de chicória.

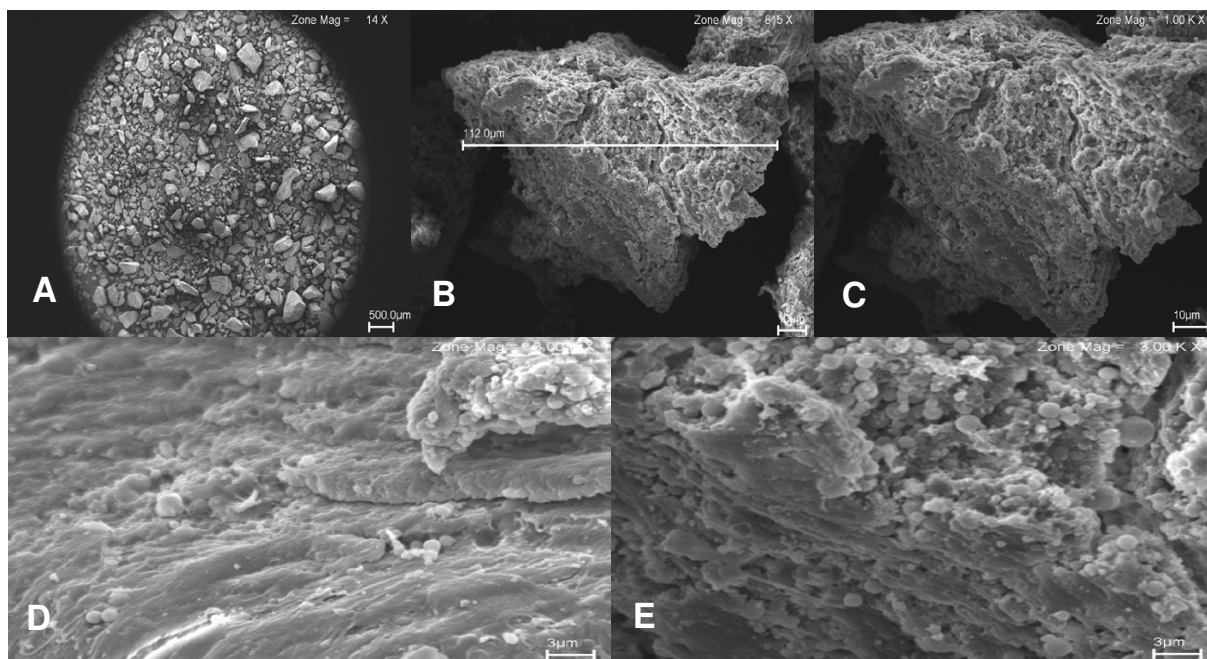


Figura 18. Micrografias de xilana em pó: (A) imagem com aumento de 14x; (B) imagem com aumento de 815x; (C) imagem com aumento de 1000x e; (D) e (E) imagens com aumento de 3000x.

A Morfologia da xilana (Figura 18) mostra que a fibra alimentar apresenta forma porosa, constituída por uma superfície altamente rugosa, formada por partículas esféricas. Há uma tendência das partículas de menor tamanho se aderiram às de maior tamanho, provocando a formação de estruturas muito disformes uma das outras.

Observação microscópica realizada na fibra em questão indicou a presença de entrâncias e espaços vazios da superfície ao interior das partículas. Essas partículas têm formas irregulares, algumas semelhantes à forma triangular (Figuras 18 C e 18D).

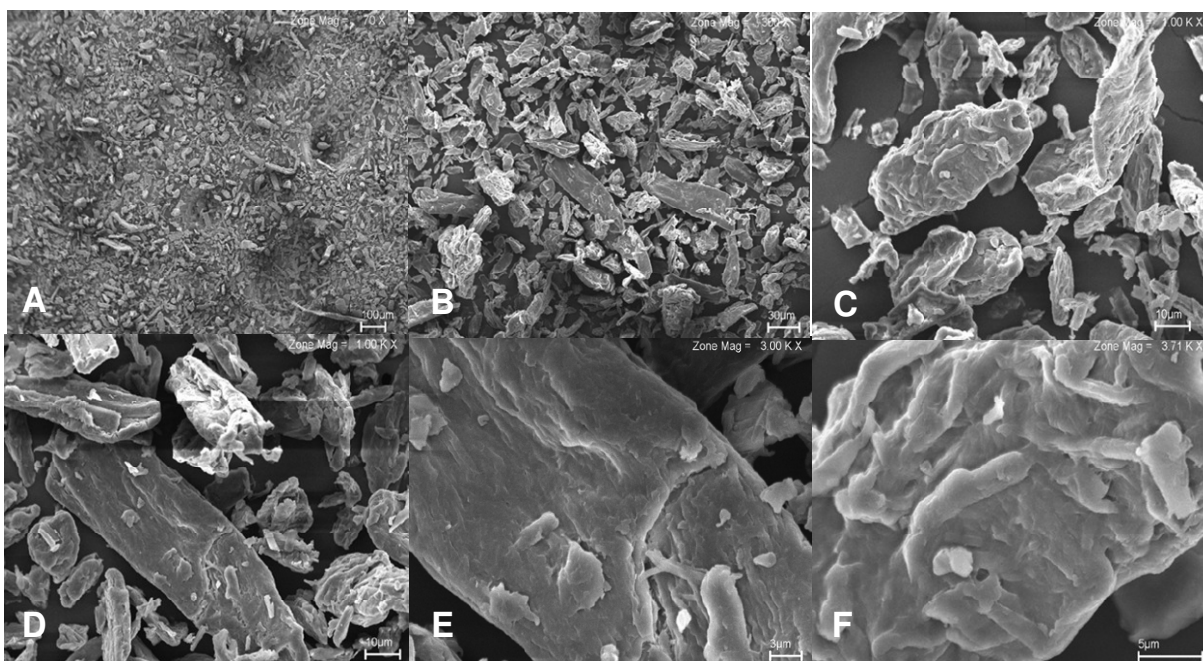


Figura 19. Micrografias de celulose microcristalina em pó: (A) imagem com aumento de 70x; (B) imagem com aumento de 300x; (C) e (D) imagem com aumento de 1000x; (E) imagem com aumento de 3000x e; (F) imagem com aumento de 3710x.

A celulose, como adsorvente, apresenta boa estabilidade química, força mecânica, capacidade de recuperação, reprodutibilidade elevada e baixo custo (GEMEINER et al., 1998). Dependendo de sua origem, microfibrilas de celulose podem apresentar dimensões transversais na faixa de 20 a 200 nm, mas estas partículas estão freqüentemente agregadas e, as microfibrilas individuais geralmente se encontram na escala de 3 a 20 nm (SASSI, 1995).

A partir da observação microscópica feita na celulose, pôde-se observar que a superfície encontrada é formada por partículas cilíndricas e, mesmo as regiões mais homogêneas da referida fibra, não são tão regulares quanto aparentam, apresentando superfícies mais rugosas quando comparada à da inulina e menos rugosas quando comparada à superfície da pectina.

As propriedades de superfície da celulose são importantes em muitas aplicações devido a sua forte influência na solubilidade, revestimento e características de adesão de materiais (XIE; HOU; SUN, 2007).

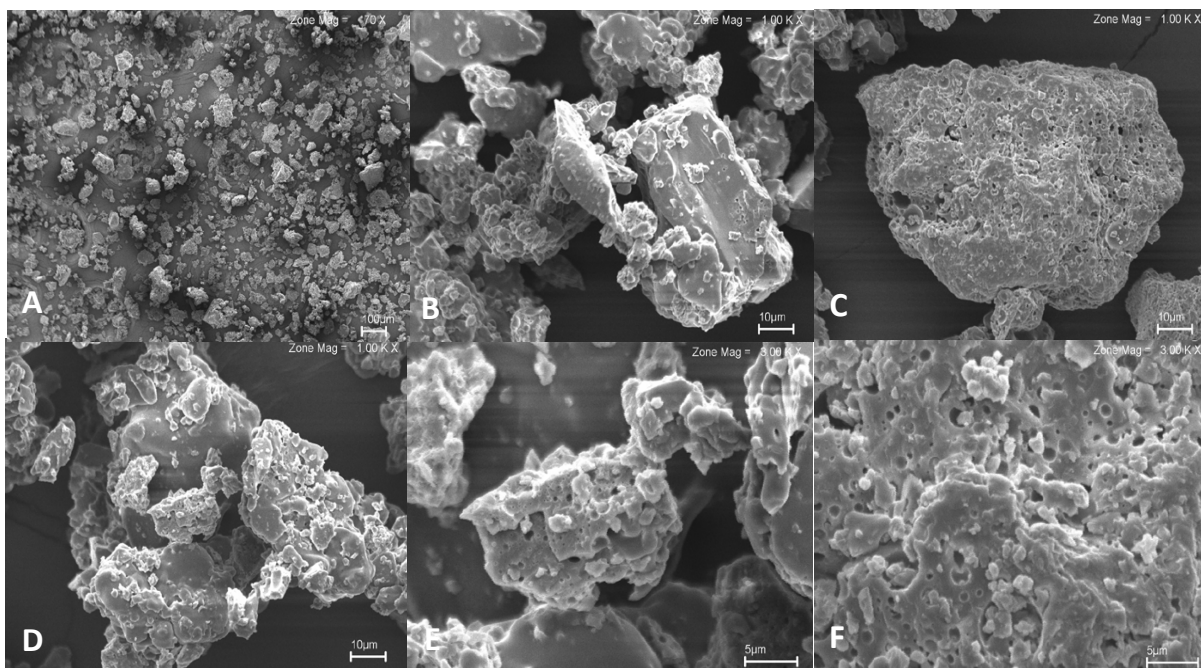


Figura 20. Micrografias de lignina em pó: (A) imagem com aumento menor que 70x; (B), (C) e (D) imagens com aumento de 1000x e; (E) e (F) imagens com aumento de 3000x.

A Figura 20 apresenta as micrografias da lignina, na qual pode-se observar uma superfície rugosa de partículas com algumas formas tendendo a circulares, apresentando também notáveis saliências e reentrâncias, as quais podem propiciar interações com adsorbatos.

A partir da observação microscópica realizada na fibra em questão, verificou-se que sua estrutura superficial é altamente porosa e que a distribuição de poros se mostra uniforme quando comparada com as outras fibras estudadas (pectina, inulina, xilana e celulose). Característica esta que influenciou na maior interação desta fibra com os ácidos graxos estudados.

De maneira geral, dentre as fibras alimentares analisadas, a inulina foi a que apresentou em sua estrutura, espaços mais disponíveis para uma possível interação com β -caroteno, conforme observado nos resultados de cinética de adsorção do mesmo, a qual apresentou maiores valores de capacidade adsorptiva quando comparada com as demais fibras. Essa afirmação segue em menores proporções para a xilana e a lignina, respectivamente, conforme pode se visualizar através de suas micrografias.

A rugosidade apresentada pelas fibras alimentares pode facilitar o processo de interação com os nutrientes (adsorbatos). A presença de poros nas fibras

alimentares demonstra que as mesmas apresentam uma estrutura não compacta. As fibras pectina e celulose mostraram, através de sua estrutura, tendência à descamação, indicando assim menor porosidade e maior compactação em relação às demais fibras.

4.1.3 Análise térmica

A análise térmica é uma ferramenta útil para pesquisa e desenvolvimento de alimentos, pois permite o estudo das alterações na sua estrutura durante um tratamento térmico (HARWALKAR; MA, 1990).

Os gráficos e as discussões das análises de ATG, ATD e DSC das fibras alimentares estudadas estão apresentados em forma de anexo (Anexo II). A Tabela abaixo apresenta a temperatura onde se detecta perda de massa dos adsorventes estudados (fibras alimentares), bem como o percentual da referida perda.

Tabela 7. Temperatura de decomposição térmica e massa perdida das fibras alimentares.

Fibra Alimentar	Temperatura de decomposição térmica (°C)	Massa perdida (%)
Pectina	75	9,1
Inulina	65	7,6
Xilana	81	9,0
Celulose	50	4,6
Lignina	29	2,8

Vale ressaltar que as degradações térmicas ocorridas nas fibras alimentares em estudo, não interferem nos processos de adsorção (cinéticas e isotermas), uma vez que a temperatura utilizada nestes processos foi de 36°C e, na etapa de secagem, a temperatura máxima utilizada foi de 60°C.

4.2 TESTES PRELIMINARES

Os resultados dos testes preliminares de solubilidade das fibras alimentares e do estudo da interação entre adsorbato e adsorvente estão apresentados no Anexo III.

4.3 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

4.3.1 Introdução

A capacidade adsortiva média de cada adsorbato estudado (ácidos oléico, linoléico e linolênico, e β -caroteno), nos respectivos adsorventes (fibras alimentares: inulina, xilana, celulose e lignina) está apresentada nas Tabelas 8 a 23. A representação gráfica do comportamento das cinéticas de adsorção dos adsorbatos sobre adsorventes em questão são mostrados nas Figuras 21 a 24.

Conforme observado nas Figuras 21 a 24, o β -caroteno apresentou uma capacidade de adsorção média para as fibras xilana, celulose e lignina, de 1 mg adsorbato/g adsorvente. Já para a inulina essa capacidade de adsorção chegou a ser três vezes superior. Este comportamento evidencia a maior interação desta fibra com o β -caroteno, quando comparada às demais, ou seja, a inulina apresenta o maior número de sítios superficiais com afinidade pelo adsorbato

Em relação aos ácidos graxos estudados pode-se observar que os mesmos apresentaram baixas capacidades de adsorção, nas diferentes fibras. Neste caso a maior capacidade de adsorção foi proporcionada pela lignina, podendo novamente ser justificado pelo maior número de sítios superficiais neste adsorvente, com afinidade pelos ácidos graxos. Observou, também, uma tendência no aumento da capacidade de adsorção dos ácidos graxos sobre as diferentes fibras, com a redução no número de insaturações, o que pode estar relacionado com a polaridade dos ácidos, que aumenta com o número de insaturações.

4.3.2 Adsorção em inulina

As Tabelas 8 a 11 e a Figura 21 apresentam os valores e o comportamento gráfico da capacidade adsortiva, respectivamente, da cinética de adsorção dos adsorbatos em inulina.

Tabela 8. Capacidade de adsorção de ácido oléico em inulina.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro Experimental	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,3601	20,2	0,0514	14,3
6	0,3187	19,1	0,0430	13,5
18	0,3206	14,9	0,0244	7,6
45	0,2740	20,8	0,0404	14,7
120	0,2541	27,9	0,0502	19,8

Tabela 9. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em inulina.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro Experimental	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,2431	55,5	0,0954	39,2
6	0,2064	17,4	0,0254	12,3
18	0,2542	30,0	0,0428	16,8
45	0,1780	8,1	0,0102	5,7
120	0,1213	48,3	0,0414	34,2

Tabela 10. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em inulina.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro Experimental	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,1643	43,4	0,0505	30,7
6	0,1650	5,6	0,0066	4,0
18	0,1179	41,5	0,0247	20,9
45	0,1341	10,2	0,0097	7,2
120	0,0962	49,6	0,0338	35,1

Tabela 11. Capacidade de adsorção de β -caroteno em inulina.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro Experimental	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	1,9113	48,9	0,6603	34,5
6	2,0463	1,4	0,0204	1,0
18	1,5953	32,3	0,2587	16,2
45	2,6827	21,9	0,4149	15,5
120	2,8519	105,1	0,2053	7,2

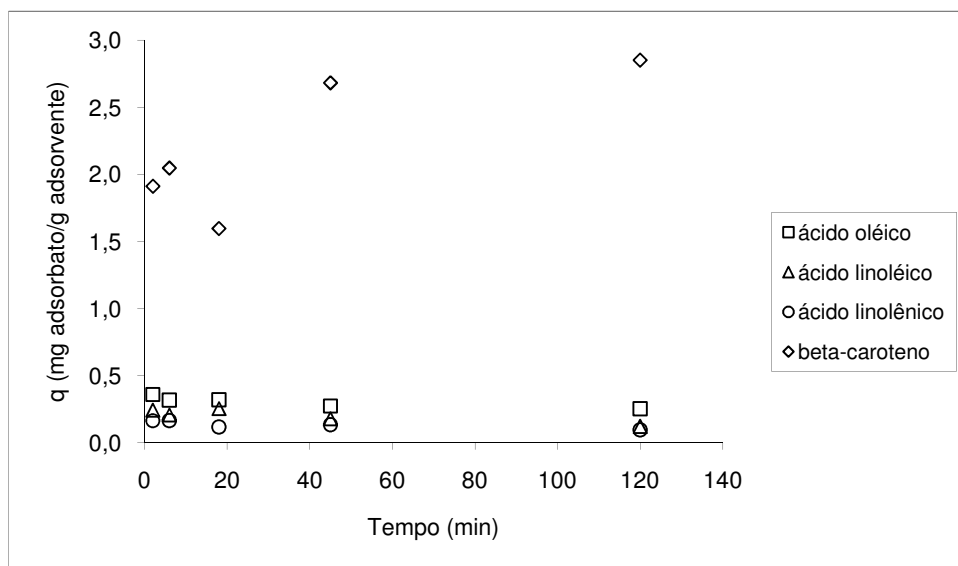


Figura 21. Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em inulina.

Ao utilizar inulina como adsorvente verificou-se que a capacidade de adsorção dos adsorbatos variou consideravelmente, quando comparados os ácidos graxos (oléico, linoléico e linolênico) e o β -caroteno. Este apresentou valores de q entre 1,5 e 3,0 mg adsorbato/g adsorvente, enquanto os valores para os três ácidos graxos oscilaram entre 0,09 a 0,4 mg adsorbato/g adsorvente. Ao analisar os resultados desta cinética através do teste de Tukey, em nível de significância de 95% ($p < 0,05$), observou-se que o valor de q para as diferentes classes de ácidos graxos (oléico, linoléico e linolênico) não diferiu estatisticamente; porém entre os ácidos graxos e o β -caroteno essa diferença foi significativa. O comportamento indica que, para a inulina, a polaridade e grau de insaturação dos ácidos graxos livres não interferiram na interação adsorbato/adsorvente.

A diferença observada para o β -caroteno (Figura 21) pode estar relacionada com a estrutura complexa de sua molécula, constituída de diversas duplas ligações ao longo da cadeia quando comparada com as estruturas dos ácidos graxos. A estrutura da inulina, que apresenta ramificações, pode ter interferido nas suas propriedades de ligações com grupos funcionais dos adsorbatos, em especial com o β -caroteno. Fato confirmado pela morfologia da inulina, na qual se observa uma elevada quantidade de interstícios e aberturas na sua partícula, proporcionando assim, uma maior interação com o referido adsorbato.

4.3.3 Adsorção em xilana

As Tabelas 12 a 15 e a Figura 22 apresentam os valores e o comportamento gráfico da capacidade adsorptiva, respectivamente, da cinética de adsorção dos adsorbatos em xilana.

Tabela 12. Capacidade de adsorção de ácido oléico em xilana.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,1029	30,5	0,0222	21,5
6	0,1131	61,4	0,0491	43,4
18	0,0820	41,9	0,0174	21,2
45	0,0937	45,5	0,0301	32,2
120	0,1118	29,4	0,0233	20,8

Tabela 13. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em xilana.

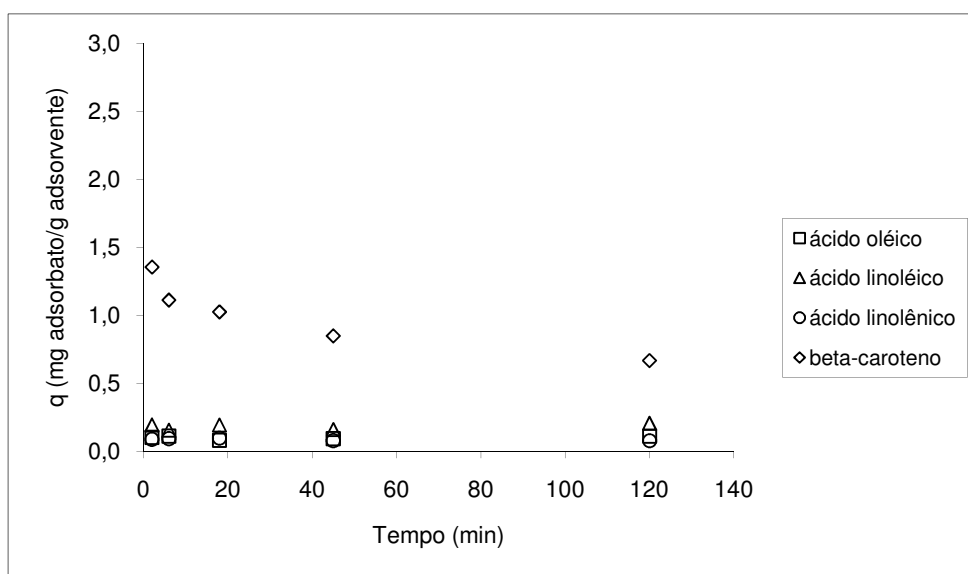
Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,1948	29,6	0,0408	21,0
6	0,1558	91,6	0,1009	64,8
18	0,1941	17,7	0,0203	10,4
45	0,1611	38,1	0,0434	27,0
120	0,2077	24,7	0,0363	17,5

Tabela 14. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em xilana.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,0887	10,7	0,0067	7,6
6	0,0945	29,0	0,0194	20,5
18	0,0977	5,9	0,0204	20,9
45	0,0800	12,4	0,0070	8,8
120	0,0788	9,1	0,0051	6,4

Tabela 15. Capacidade de adsorção de β -caroteno em xilana.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	1,3548	14,8	0,1415	10,4
6	1,1113	16,3	0,1279	11,5
18	1,0244	63,2	0,3283	32,1
45	0,8482	22,6	0,1353	16,0
120	0,6666	6,5	0,0306	4,6

**Figura 22.** Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em xilana.

No processo de adsorção utilizando xilana como adsorvente também pode ser observado a variação na capacidade de adsorção, entre as diferentes classes de macromoléculas (ácidos graxos e caroteno) (Figura 22), porém essa variação foi menor do que a observada na cinética de adsorção da inulina. Estas diferenças podem estar relacionadas com estrutura química e a solubilidade das fibras, uma vez que a inulina é uma fibra que apresenta maior solubilidade que a xilana; além desta última apresentar heterogeneidade em sua estrutura.

A maior adsorção foi do β -caroteno, o qual apresentou concentração máxima adsorvida de aproximadamente 1,4 mg/g adsorvente, enquanto que os ácidos graxos apresentaram concentrações máximas de 0,08 a 0,2 mg/g adsorvente. Estatisticamente a xilana apresentou a mesma tendência da inulina, ou seja, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre a capacidade de adsorção dos

diferentes ácidos graxos (oléico, linoléico e linolênico), sobre a xilana; porém estes diferiram em relação ao β -caroteno.

4.3.4 Adsorção em celulose

As Tabelas 16 a 19 e a Figura 23 apresentam os valores e o comportamento gráfico da capacidade adsorptiva, respectivamente, da cinética de adsorção dos adsorbatos em celulose.

Tabela 16. Capacidade de adsorção de ácido oléico em celulose.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,0929	7,3	0,0048	5,1
6	0,0750	1,4	0,0008	1,0
18	0,0738	32,9	0,0132	17,9
45	0,0776	13,1	0,0072	9,3
120	0,0677	6,4	0,0031	4,5

Tabela 17. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em celulose.

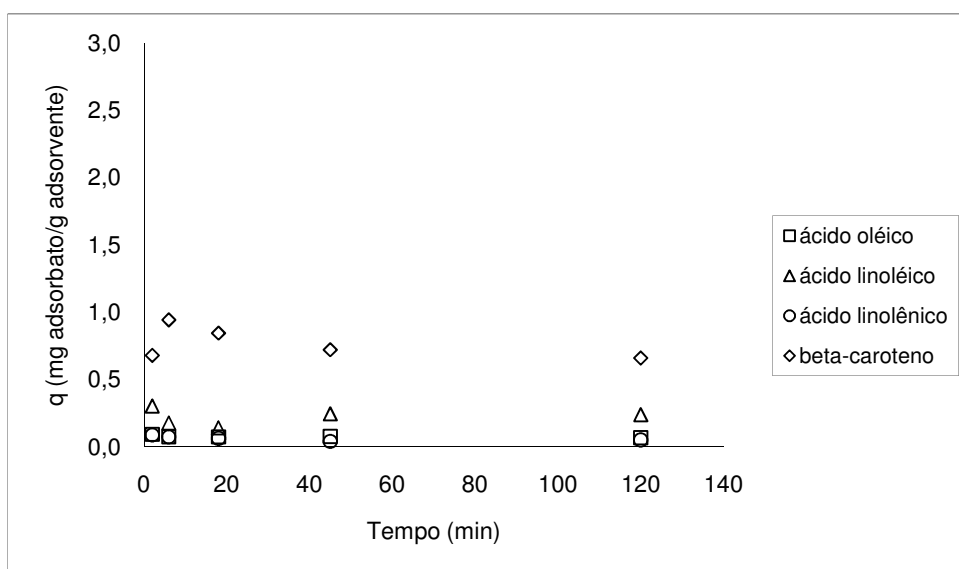
Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,3029	4,8	0,0102	3,4
6	0,1772	5,0	0,0063	3,5
18	0,1413	35,7	0,0254	18,0
45	0,2448	31,4	0,0543	22,2
120	0,2392	1,3	0,0022	0,9

Tabela 18. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em celulose.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,0881	8,1	0,0050	5,7
6	0,0737	96,4	0,0502	68,1
18	0,0628	68,2	0,0217	34,5
45	0,0404	7,0	0,0020	5,0
120	0,0517	18,1	0,0066	12,8

Tabela 19. Capacidade de adsorção de β -caroteno em celulose.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,6799	19,6	0,0942	13,8
6	0,9445	1,6	0,0108	1,1
18	0,8453	120,1	0,5078	60,1
45	0,7214	42,8	0,2181	30,2
120	0,6599	66,8	0,3116	47,2

**Figura 23.** Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em celulose.

A adsorção dos ácidos graxos em celulose apresentou uma tendência semelhante a do processo de adsorção desses adsorbatos em xilana, uma vez que suas capacidades de adsorção máxima variaram entre 0,07 a 0,3 mg/g adsorvente. Esta tendência pode ser justificada pela semelhança na estrutura química de ambas as fibras. Observou-se que novamente o β -caroteno apresentou maior quantidade adsorvida ($p < 0,05$) ($\sim 0,95$ mg/g adsorvente) em relação aos demais adsorbatos estudados.

A capacidade de ligação da celulose está relacionada às pontes (ou ligações fracas) do hidrogênio. Devido à grande quantidade de grupos hidroxila presentes na estrutura linear da celulose os quais permitem a formação de pontes de hidrogênio intramoleculares mais fortes. Estas ligações reduzem o número de grupos hidroxilas livres, criando sítios hidrofóbicos disponíveis (TA et al., 1999).

4.3.5 Adsorção em lignina

As Tabelas 20 a 23 e a Figura 24 apresentam os valores e o comportamento gráfico da capacidade adsortiva, respectivamente, da cinética de adsorção dos adsorbatos em lignina.

Tabela 20. Capacidade de adsorção de ácido oléico em lignina.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,4736	14,7	0,0551	10,4
6	0,5028	2,5	0,0096	1,7
18	0,4485	11,2	0,0322	6,2
45	0,3786	15,3	0,0592	10,8
120	0,4039	12,2	0,0516	8,7

Tabela 21. Capacidade de adsorção de ácido linoléico em lignina.

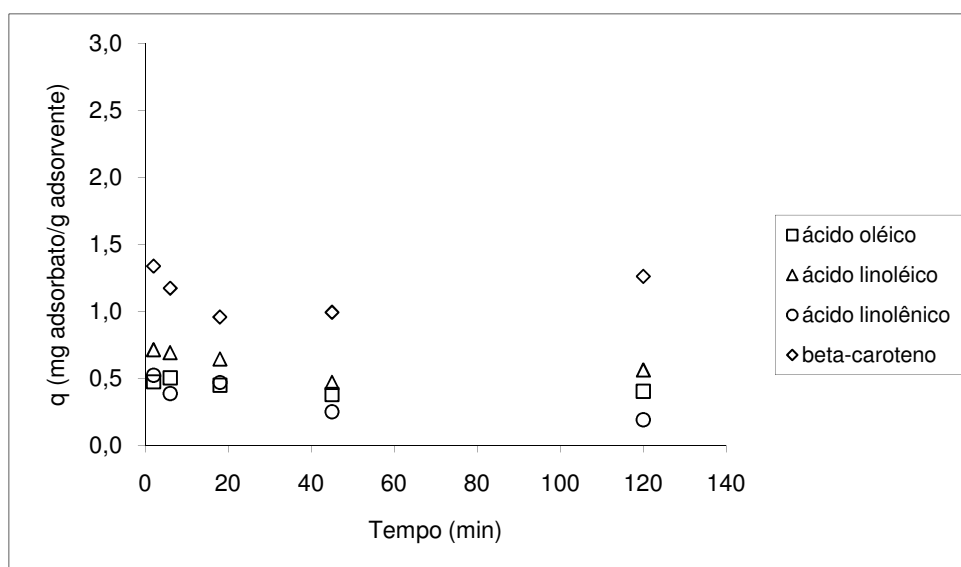
Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,4736	14,7	0,0551	10,4
6	0,5028	2,5	0,0096	1,7
18	0,4485	11,2	0,0322	6,2
45	0,3786	15,3	0,0592	10,8
120	0,4039	12,2	0,0516	8,7

Tabela 22. Capacidade de adsorção de ácido linolênico em lignina.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	0,5230	13,0	0,0528	9,2
6	0,3866	9,5	0,0290	6,7
18	0,4691	20,1	0,0589	11,0
45	0,2512	12,0	0,0356	8,5
120	0,1911	21,1	0,0573	14,9

Tabela 23. Capacidade de adsorção de β -caroteno em lignina.

Tempo (min)	q (mg adsorbato/g adsorvente)	Erro	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
2	1,3374	3,6	0,0336	2,5
6	1,1731	113,5	0,9416	80,3
18	0,9574	3,5	0,1418	14,8
45	0,9926	63,4	0,4448	44,8
120	1,2607	10,5	0,0936	7,4

**Figura 24.** Comportamento cinético da adsorção de ácidos oléico, linoléico e linolênico e; β -caroteno em lignina.

Observou-se através das cinéticas de adsorção, que as capacidades adsorptivas dos ácidos graxos sobre a lignina foram maiores, quando comparadas com as demais fibras estudadas. O mesmo não ocorreu com β -caroteno, o qual apresentou valores de q mais elevados na adsorção com a inulina. A variação entre as diferentes classes de ácidos graxos foi maior na lignina, quando comparada com as outras fibras insolúveis (xilana e celulose).

Quando a lignina foi utilizada como adsorvente, as capacidades de adsorção máximas dos ácidos oléico, linoléico e linolênico e do β -caroteno foram: 0,5; 0,7; 0,5 e; 1,3 mg/g adsorvente, respectivamente. Esses resultados mostraram que entre os ácidos graxos e o β -caroteno houve diferença estatisticamente significativa. Em relação aos diferentes ácidos graxos (oléico, linoléico e linolênico), verificou-se que o ácido oléico não diferiu estatisticamente dos ácidos linoléico e linolênico, porém entre estes dois ácidos houve diferença estatisticamente significativa.

Segundo Ta et al. (1999), a maior capacidade de adsorção da lignina pode estar associada com sua estrutura química (presença de anéis aromáticos), responsável por promover uma maior interação com os adsorbatos. Observações feitas por Eastwood e Hamilton (1968) e Robertson et al. (1991) sugeriram que as propriedades adsorptivas da lignina envolvem ligações hidrofóbicas. Por ser um polímero hidrofóbico, a afinidade da lignina por compostos de baixa polaridade ou altamente hidrofóbico seria esperada.

Entre as fibras estudadas, a lignina foi a que apresentou a maior afinidade pelos ácidos graxos (maiores valores de q), enquanto que a inulina, obteve a maior interação com o β -caroteno. Em geral, as fibras solúveis têm elevada capacidade de hidratação, prendendo a molécula de água e promovendo o seu inchamento, para formar soluções viscosas. Elas também adsorvem e retêm outras substâncias tais como minerais, moléculas não polares (por exemplo, gorduras e ácidos biliares), glicose, entre outras. Fibras insolúveis podem adsorver e reter a água no interior de sua matriz fibrosa, porém não formam soluções viscosas; apresentam habilidade de adsorver outros componentes similarmente a fibras solúveis (LECUMBERRI et al., 2007).

De uma maneira geral, como já mencionado nos itens anteriores, as fibras alimentares estudadas (inulina, xilana, celulose e lignina) apresentaram baixa afinidade pelos ácidos oléico, linoléico e linolênico e pelo β -caroteno, com quantidades adsorvidas inferiores a 3,0 mg de adsorvido/g de adsorvente). As quantidades adsorvidas passam a ser menos representativas quando comparadas com processos de adsorção realizados com adsorventes, como: carvão ativado e resinas sintéticas macroporosas.

4.3.6 Adsorção dos ácidos graxos

A representação gráfica abaixo (Figura 25) mostra uma melhor visualização do comportamento dos ácidos graxos em relação às fibras alimentares. Foi selecionado o tempo de 45 min referente às cinéticas de adsorção, uma vez que o mesmo foi uma variável que não influenciou no processo.

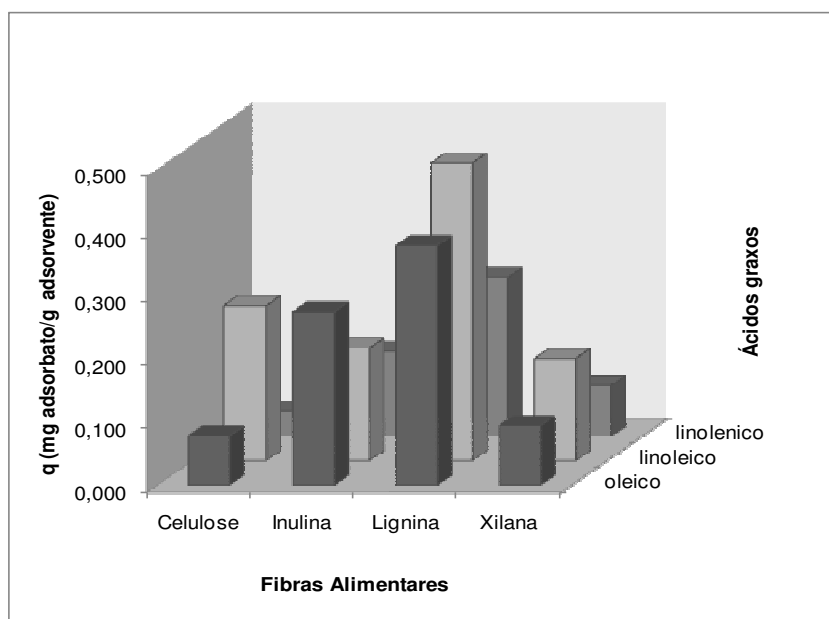


Figura 25. Comportamento adsorptivo dos ácidos graxos em fibras alimentares a 45 min.

Quanto à capacidade de adsorção do ácido oléico nas fibras estudadas, observou-se que, quando este ácido graxo foi colocado em contato com a lignina, sua capacidade de adsorção foi maior que a apresentada pela inulina, xilana e celulose. Através da análise estatística aplicada para as cinéticas (teste de Tukey em nível de significância de 95%) observou-se que apenas a celulose e xilana não apresentaram q estatisticamente diferentes.

O ácido oléico, por apresentar o menor número de duplas ligações ao longo de sua cadeia, entre os ácidos graxos estudados, é o que tem a menor afinidade pelo meio aquoso, favorecendo assim sua maior interação com a superfície da fibra. Segundo Nelson e Cox (2006) o grupo carboxílico ácido é polar (e ionizado em pH neutro) e responsável pela discreta solubilidade em água exibida pelos ácidos graxos.

Ao analisar o comportamento da adsorção do ácido linoléico sobre as fibras estudadas, verificou-se que a capacidade adsorptiva do mesmo foi maior na lignina, que na celulose, inulina e xilana. A lignina foi a única fibra que apresentou diferença significativa quando comparada com as demais ($p < 0,05$).

A capacidade de adsorção do ácido linoléico foi da mesma ordem de grandeza do ácido oléico. A inexistência de diferença entre estes comportamentos pode estar relacionada com a não repetibilidade dos resultados, comprovada pelos elevados valores de desvio padrão e coeficiente de variação das replicatas;

decorrentes das várias etapas envolvidas nos ensaios de adsorção e de flutuações nas condições dos mesmos, quando realizados em momentos diferentes.

Por se tratar de ácidos graxos insaturados, contendo o mesmo comprimento de cadeia (18 átomos de carbono), porém com uma dupla ligação a mais entre o C12 e C13 no ácido linoléico, o esperado seria que o ácido oléico (uma dupla ligação) apresentasse maior capacidade adsorptiva que o ácido linoléico (duas duplas ligações). Ácidos graxos contendo muitas insaturações acarretam em um maior número de ramificações nas suas moléculas, o que poderia dificultar a adsorção dos mesmos.

Verificando a adsorção do ácido linolênico sobre as fibras, observou-se que a lignina apresentou a maior afinidade. Esta fibra, como no caso do ácido linoléico, foi a única que apresentou diferença significativa para q ($p < 0,05$), em relação às fibras celulose, inulina e xilana, as quais apresentaram capacidades de adsorção estatisticamente iguais.

As capacidades adsorptivas do ácido linolênico em lignina mostraram menores valores quando comparadas às do ácido linoléico. A justificativa para tal comportamento está fundamentada no número de duplas ligações, no grau de insaturações que esses ácidos apresentam em suas estruturas; além da polaridade de suas moléculas.

4.3.7 Adsorção do β -caroteno

O comportamento do β -caroteno em relação às fibras alimentares está apresentado na Figura 26. O tempo de 45 min, referente às cinéticas de adsorção, foi novamente selecionado (semelhante aos ácidos graxos).

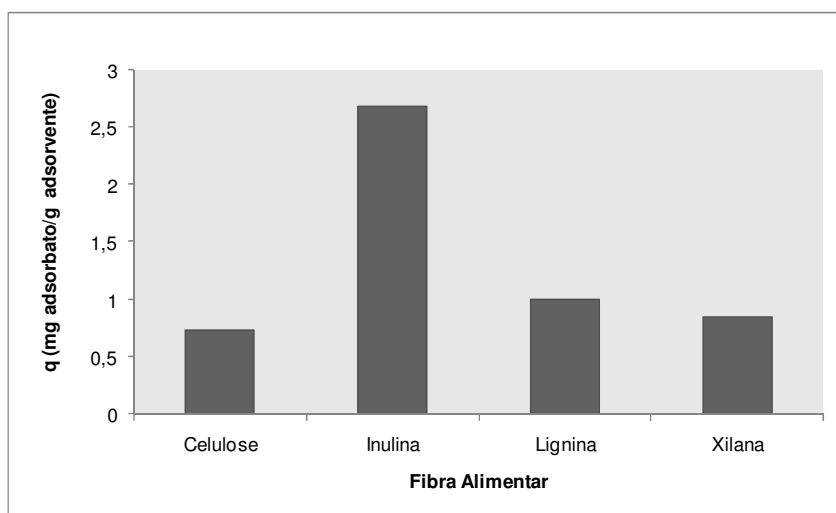


Figura 26. Comportamento adsorptivo do β -caroteno em fibras alimentares a 45 min.

Para a adsorção do β -caroteno sobre as fibras, a inulina apresentou maiores valores de q quando comparados aos da lignina, xilana e celulose. Analisando estatisticamente os dados das cinéticas do β -caroteno observou-se que a inulina foi a única fibra que apresentou capacidade adsorptiva estatisticamente diferente, enquanto que celulose, lignina e xilana se mostraram iguais entre si ($p < 0,05$).

Estudo realizado por Rock e Swendseid (1992) mostrou que fibras alimentares, tais como a pectina, interagem substancialmente com β -caroteno. Essa interação está relacionada à ligação entre o composto em questão com componentes específicos das fibras. Após 8 h, a quantidade de β -caroteno plasmático apresentou uma diminuição ($0,9 \mu\text{mol/L}$), quando comparada à quantidade inicial administrada (25 mg).

Vale ressaltar que o estudo citado acima foi inserido na discussão apenas para mostrar a boa interação entre β -caroteno e fibras, porém o mesmo não pode ser comparado a esta pesquisa devido às diferenças de experimentos, *in vivo* e *in vitro*, respectivamente.

Rield et al. (1999) estudaram o efeito que fibras alimentares podem causar quando ministradas concomitantemente com suplementos de β -caroteno e α -tocoferol. Entre as fibras estudadas (pectina, guar, alginato e celulose), a celulose foi a que proporcionou maiores valores de β -caroteno plasmático ($6,9 \mu\text{mol/L}$), quando comparada com a concentração inicial ($8,6 \mu\text{mol/L}$) presente no plasma sem a interferência das fibras em questão.

A maior quantidade adsorvida entre os adsorbatos estudados foi apresentada pelo β -caroteno, em todas as fibras (inulina, xilana, celulose e lignina), chegando a apresentar valores 10 vezes superiores quando comparados aos dos três ácidos graxos. Este comportamento era o esperado, visto que esta macromolécula apresenta menor polaridade que os ácidos graxos estudados, apresentando uma menor afinidade com o tampão e, conseqüentemente, maior possibilidade de se ligar à superfície das fibras.

Um parâmetro experimental importante nos estudos de adsorção é o tempo de contato do sistema sólido-líquido. Faixas de tempo de equilíbrio de poucos minutos até diversos dias têm sido relatadas em sistemas de adsorção de várias características de adsorventes, adsorbatos e condições aplicadas (STREAT; PATRICK; CAMPORRO-PEREZ, 1995; EDGEHILL; LU, 1998; DIEZ et al., 1999).

De acordo com as cinéticas de adsorção dos ácidos graxos e do carotenóide sobre as fibras, o tempo de alcance do equilíbrio foi relativamente curto; nos primeiros minutos de contato. Este fato pode ser justificado por se tratar de adsorbatos padrões, os quais foram colocados em contato com as fibras isoladamente, ou seja, apenas um composto compete pelos sítios ativos do adsorvente.

O pH é um parâmetro importante na capacidade adsortiva de vários materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos visto que a solubidade dos adsorbatos e quantidade de sítios ativos presentes na estrutura dos adsorventes podem aumentar ou diminuir dependendo do valor de pH. A solução tampão utilizada no processo de adsorção (pH 7) pode ter contribuído para as pequenas quantidades adsorvidas, das combinações de adsorbatos e adsorventes, pois a maior ou menor acidez do meio exerce uma influencia na capacidade de adsorção.

Maroziane e Kruif (2000), estudando a interação da pectina com proteínas, especificamente a caseína do leite, observaram que em pH próximo da neutralidade a pectina não é um bom adsorvente para a caseína, pois nesta faixa de pH ocorre uma separação de fases chamada de depleção.

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A partir dos resultados obtidos no estudo da cinética de adsorção dos ácidos graxos e do carotenóide sobre as fibras alimentares foram construídas as isotermas de adsorção. Os ácidos linoléico e linolênico foram selecionados como adsorbatos e a lignina, como adsorvente. Na Tabela 24 são apresentados os valores médios de q (massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente) e de C_e (concentração de equilíbrio do soluto em solução), com os respectivos erros experimentais.

Tabela 24. Capacidade de adsorção dos ácidos linoléico e linolênico em lignina e seus respectivos erros experimentais.

Linoléico		Linolênico	
q (mg/g)	C_e (mg/mL)	q (mg/g)	C_e (mg/mL)
0,13 (51,1%)	1,33 (0,2%)	0,16 (49,8%)	1,33 (0,2%)
0,14 (13,9%)	2,66 (0,0%)	0,19 (53,5%)	2,66 (0,1%)
0,30 (20,6%)	4,00 (0,1%)	0,20 (21,2%)	4,00 (0,0%)
0,20 (18,1%)	5,33 (0,0%)	0,31 (13,7%)	5,32 (0,0%)
0,23 (39,5%)	6,66 (0,0%)	0,30 (49,4%)	6,66 (0,1%)

Várias equações de isoterma, tais como as de Langmuir e Freundlich são frequentemente utilizadas para descrever a natureza do equilíbrio da adsorção, estabelecendo assim a mais apropriada correlação para as curvas de equilíbrio (isotermas) (SRIVASTAVA et al., 2006). A Figura 27 é a representação gráfica da isoterma de adsorção do ácido linolênico. Para a isoterma, os valores experimentais foram ajustados aos dos modelos de Langmuir e Freundlich, com intuito de comparar a capacidade de adsorção do ácido linolênico, através das constantes dos modelos em questão.

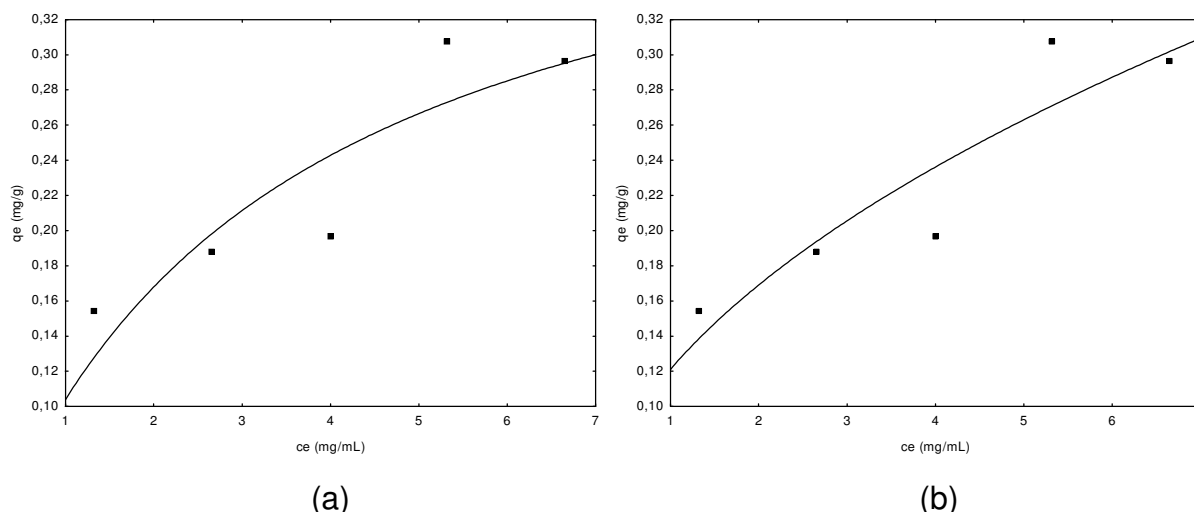


Figura 27. Isotherma de adsorção de ácido linolênico em lignina a 36°C durante 30 min, ajustadas pelos modelos de Langmuir (a) e Freundlich (b).

Como pode ser observado na Figura 27, ocorreu um aumento na quantidade adsorvida conforme a concentração inicial de ácidos graxos foi sendo elevada, ou seja, quanto maior a concentração da solução maior a interação entre o adsorbato e o adsorvente. O equilíbrio indica a saturação dos sítios superficiais do adsorvente.

Comparando o ponto experimental das isotermas de adsorção, para a concentração inicial de adsorbato de 10 mg, com o mesmo ponto nos ensaios de cinética observou-se que as capacidades de adsorção sofreram variação, o que pode ser atribuído, novamente, à falta de repetibilidade e reprodutibilidade nos dois diferentes ensaios, devido os mesmos terem sido realizados em dias diferentes e com quantidades muito pequenas; aumentando assim o erro experimental. Esta afirmação pode ser comprovada pelos elevados valores de coeficientes de variação e erros experimentais obtidos para as replicatas.

A lignina, nas condições estudadas, não apresentou capacidade de adsorver elevadas quantidades dos ácidos graxos linoléico e linolênico. A capacidade de adsorção mostrou ser mais favorável para os compostos (adsorbato e adsorvente) com menor solubilidade na solução tampão, ou seja, mais apolares. Porém essa tendência precisa ser melhor estabelecida entre o coeficiente de adsorção e a solubilidade tanto do adsorvente como do adsorbato.

De uma maneira geral, como pode ser observado nos resultados da cinética e através das isoterma, as interações entre os adsorbatos e adsorventes estudados foram baixas. Para o estudo em questão, este resultado é altamente satisfatório, uma vez que há uma preocupação com o fator anti-nutricional que as fibras

poderiam apresentar quando ingeridas concomitantemente com os ácidos graxos essenciais e/ou o β -caroteno, na dieta.

As baixas capacidades de adsorção dos padrões de ácidos graxos essenciais e do β -caroteno sobre as fibras, em pH 7 (pH intestinal médio), indicam que estas praticamente não interferirão na absorção dos primeiros, pelo organismo. De acordo com o estudo é possível administrar um dieta rica em ácidos graxos essenciais e/ou β -caroteno e fibras alimentares.

Os parâmetros (constantes das equações) correspondentes aos modelos de Langmuir e de Freundlich, bem como os coeficientes de correlação obtidos através do ajustes destes aos dados de adsorção dos ácidos graxos em lignina são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25. Valores das constantes de Langmuir e de Freundlich.

Adsorbatos	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	b_F	R^2
Linoléico	0,1587	0,5029	0,4618NS	0,1216	0,3752	0,4283NS
Linolênico	0,1362	0,3110	0,7834*	0,1210	0,4824	0,8317*

K_L : adsorvidade do soluto; a_L : razão entre a adsorção e dessorção a taxas constantes; K_F : capacidade de adsorção; b_F : intensidade da adsorção; R^2 : coeficiente de determinação; NS: não significativo e; *significante a $p < 0,05$.

Apesar dos modelos de Langmuir e Freundlich serem normalmente correlacionados para sistemas monocomponentes (CARABASA et al. 1998), a partir dos valores de R^2 (Tabela 25) é possível constatar que os dois modelos não apresentaram bons ajustes aos dados experimentais de adsorção do ácido linoléico em lignina. Por outro lado, os ajustes foram melhores aos dados experimentais de adsorção do ácido linolênico em lignina para Langmuir para Freundlich; podendo os modelos serem uma possibilidade para prever a tendência desta isoterma de adsorção, nas condições estudadas.

Segundo Chu et al. (2004), os valores das constantes K_F e b_F do modelo de Freundlich, por se tratar de um modelo empírico, não são tão capazes de apresentar uma interpretação física da capacidade de adsorção, como as constantes da isoterma de Langmuir.

Como pode ser observado na Tabela 25, o valor de b_F do ácido linolênico se apresentou abaixo da unidade, indicando que a adsorção deste ácido foi favorável.

Segundo Bilgili (2006) valores de b_F menores que a unidade evidenciam adsorção favorável.

Nawar e Han (1985) relataram que a adsorção do ácido octanóico em sílica gel seguiu a isoterma de Langmuir, enquanto que a adsorção de ácidos graxos livres (mirístico, palmítico e esteárico) em cinza de casca de arroz (área superficial específica de $150 \text{ m}^2/\text{g}$), estudada por Topallar e Bayrak (1999), seguiu a isoterma de Freundlich.

Beysseriat, Decker e McClements (2006) estudando a influência de fibras alimentares, particularmente pectina e quitosana, em emulsão óleo em água, através de um modelo *in vitro* simulando a digestão humana. Os autores observaram que a pectina, de caráter aniônico, não adsorveu a gotícula de lipídeo enquanto que, a quitosana de alto peso molecular (2500 kDa), de caráter catiônico, adsorveu a gotícula formada na emulsão. Quando a quitosana de baixo peso molecular (15 kDa) foi utilizada, o efeito foi contrário, ou seja, não ocorreu a adsorção da gotícula de lipídeos. Este comportamento foi observado em pH 7. Os autores atribuem este resultado às diferenças nas conformações das quitosanas de diferentes pesos moleculares, o que pode ter proporcionado diferentes condições nas superfícies das fibras, para a fixação das gotículas de lipídeo.

4.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Análise de variância (ANOVA) foi realizada nos resultados obtidos nas cinéticas de adsorção, a fim de constatar se os parâmetros tempo de processo, tipo de fibra, bem como a interação entre ambos são estatisticamente significativos (em nível de 95%) sobre a capacidade de adsorção dos adsorbatos estudados (ácidos oléico, linoléico e linolênico, e β -caroteno) (Tabelas 26 a 29).

Para a análise, as variáveis independentes tempo e tipo de fibra foram definidas como contínua e categórica, respectivamente, enquanto que, a capacidade de adsorção (q) de cada adsorbato foi a variável dependente. A fibra xilana foi adotada pelo método estatístico aplicado como a fibra de referência, sendo as demais avaliadas com base nesta.

As Figuras 28 a 31 mostram os gráficos de Pareto para os ácidos oléico, linoléico e linolênico, e para o β -caroteno, respectivamente. Nestes gráficos foi possível observar o quanto cada variável (fibra alimentar e tempo) e suas interações

influenciaram no processo de adsorção, ou seja, a magnitude de cada variável em um nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos para todos adsorbatos estudados foram superiores a 0,77, indicando bons ajustes dos dados experimentais aos modelos gerados pelo programa. O maior R^2 foi apresentado pelo ácido oléico (0,98), seguido do ácido linolênico (0,96), do ácido linoléico (0,89) e do β -caroteno (0,77).

Tabela 26. ANOVA para as cinéticas de adsorção do ácido oléico nas fibras alimentares.

Efeito	Nível de efeito	q (mg/g) Parâmetro	q (mg/g) Erro padrão	q (mg/g) t	q (mg/g) p
Média		0,259124	0,006141	42,1969	0,000000
FA	Celulose	0,266231	0,010636	25,0306	0,000000
	Inulina	-0,177657	0,010636	-16,7030	0,000000
	Lignina	-0,163613	0,010636	-15,3826	0,000000
	Xilana	0,075038	0,010636	7,0550	0,000000
tempo (min)		-0,000056	0,000111	-0,5093	0,613676
Interação FA x t (min)	Celulose x t (min)	0,000607	0,000192	3,1663	0,003139
	Inulina x t (min)	-0,000065	0,000192	-0,3371	0,738020
	Lignina x t (min)	0,000152	0,000192	0,7952	0,431697
	Xilana x t (min)	-0,000694	0,000192	-3,6245	0,000887

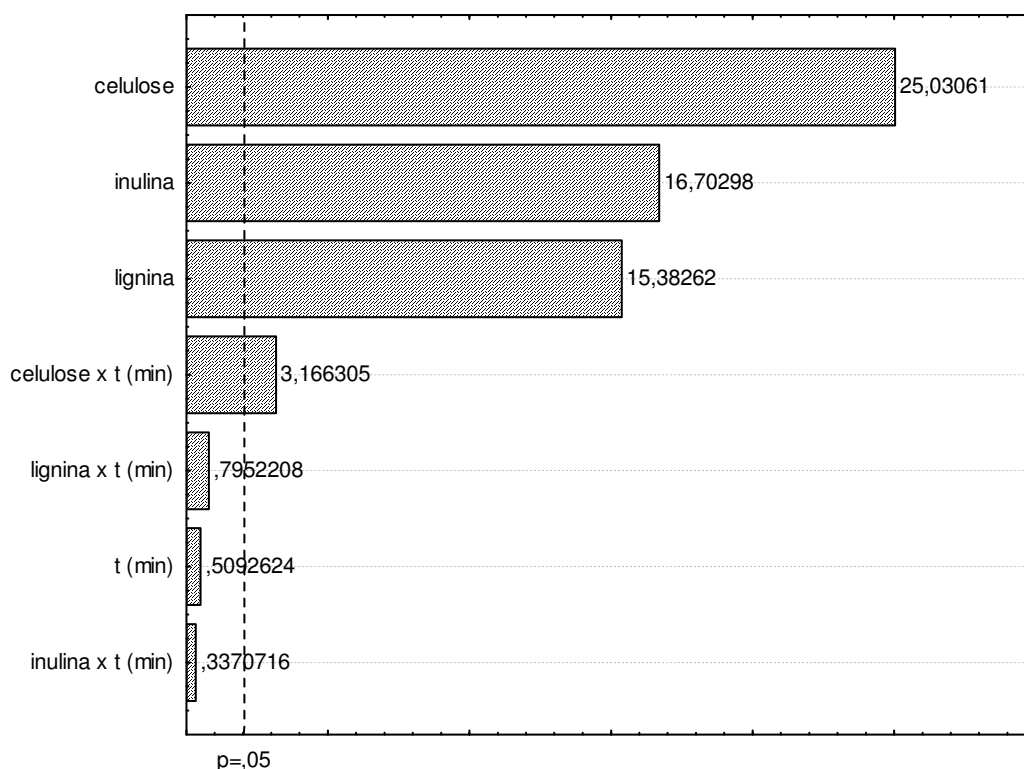


Figura 28. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do ácido oléico nas fibras alimentares.

Tabela 27. ANOVA para as cinéticas de adsorção do ácido linoléico nas fibras alimentares.

Efeito	Nível de efeito	q (mg/g) Parâmetro	q (mg/g) Erro padrão	q (mg/g) t	q (mg/g) p
Média		0,334684	0,017258	19,39283	0,000000
FA	Celulose	0,380300	0,029892	12,72250	0,000000
	Inulina	-0,130010	0,029892	-4,34933	0,000107
	Lignina	-0,158441	0,029892	-5,30047	0,000006
	Xilana	-0,091849	0,029892	-3,07270	0,004028
tempo (min)		-0,000138	0,000311	-0,44543	0,658673
Interação FA x t (min)	Celulose x t (min)	0,000154	0,000538	0,28533	0,777024
	Inulina x t (min)	0,000390	0,000538	0,72521	0,473011
	Lignina x t (min)	0,000344	0,000538	0,63974	0,526391
	Xilana x t (min)	-0,000889	0,000538	-1,65028	0,107584

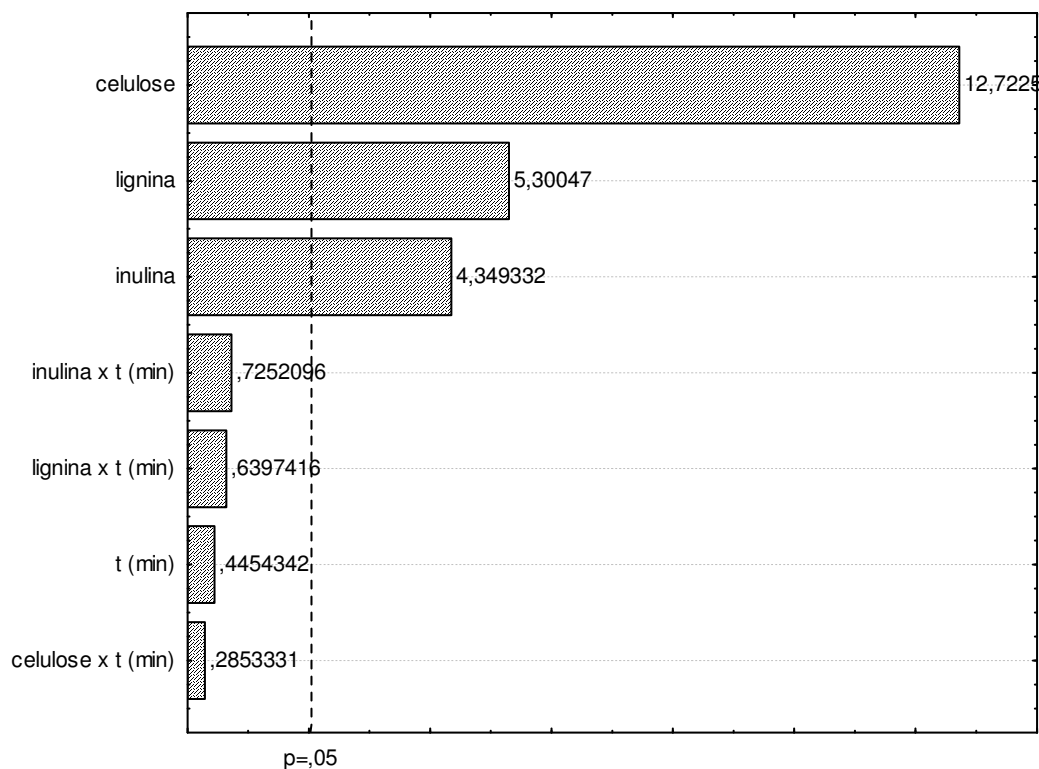


Figura 29. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do ácido linoléico nas fibras alimentares.

Tabela 28. ANOVA para as cinéticas de adsorção do ácido linoléico nas fibras alimentares.

Efeito	Nível de efeito	q (mg/g) Parâmetro	q (mg/g) Erro padrão	q (mg/g) t	q (mg/g) p
Média		0,209007	0,008009	26,09697	0,000000
FA	Celulose	0,309658	0,013872	22,32297	0,000000
	Inulina	-0,136990	0,013872	-9,87550	0,000000
	Lignina	-0,115232	0,013872	-8,30697	0,000000
	Xilana	-0,057436	0,013872	-4,14050	0,000200
tempo (min)		-0,000519	0,000144	-3,59730	0,000958
Interação FA x t (min)	Celulose x t (min)	-0,000695	0,000250	-2,78223	0,008541
	Inulina x t (min)	0,000279	0,000250	1,11782	0,271047
	Lignina x t (min)	0,000382	0,000250	1,52988	0,134786
	Xilana x t (min)	0,000034	0,000250	0,13453	0,893735

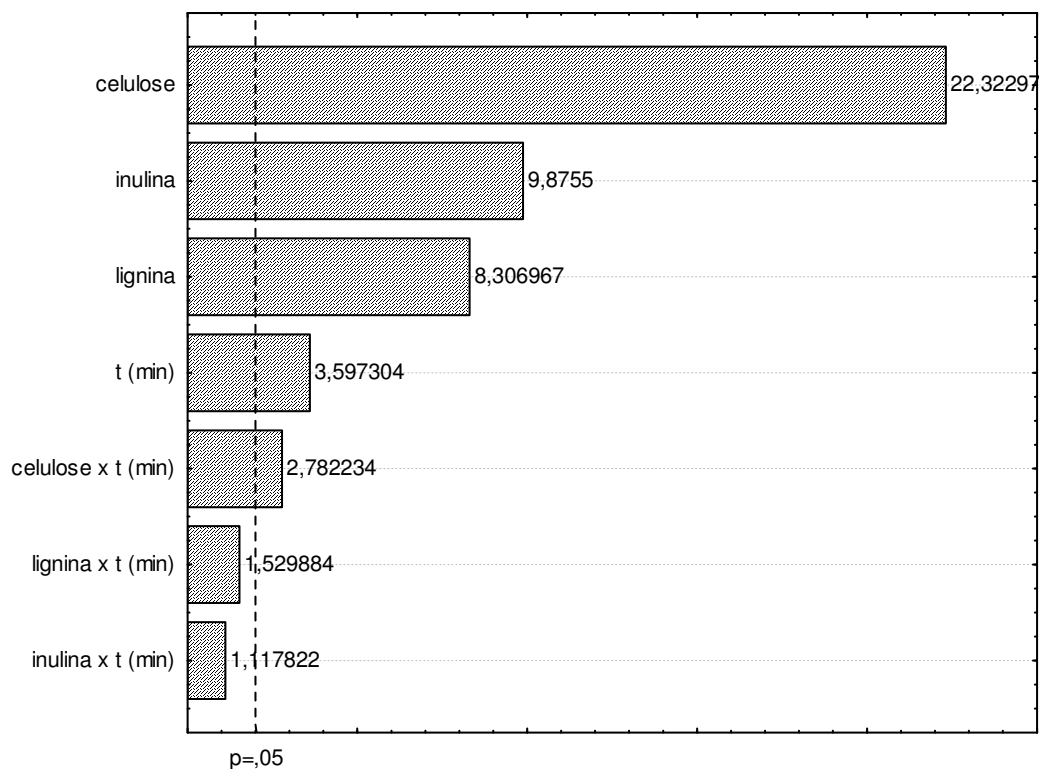


Figura 30. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do ácido linolênico nas fibras alimentares.

Tabela 29. ANOVA para as cinéticas de adsorção do β -caroteno nas fibras alimentares.

Efeito	Nível de efeito	q (mg/g) Parâmetro	q (mg/g) Erro padrão	q (mg/g) t	q (mg/g) p
Média		1,232671	0,068506	17,99361	0,000000
FA	Celulose	-0,128188	0,118656	-1,08034	0,287178
	Inulina	-0,403377	0,118656	-3,39956	0,001664
	Lignina	-0,058759	0,118656	-0,49520	0,623465
	Xilana	0,590325	0,118656	4,97510	0,000016
tempo (min)		0,000947	0,001234	0,76749	0,447794
Interação FA x t (min)	Celulose x t (min)	-0,000320	0,002137	-0,14992	0,881668
	Inulina x t (min)	-0,002384	0,002137	-1,11549	0,272032
	Lignina x t (min)	-0,005642	0,002137	-2,63956	0,012193
	Xilana x t (min)	0,008346	0,002137	3,90496	0,000397

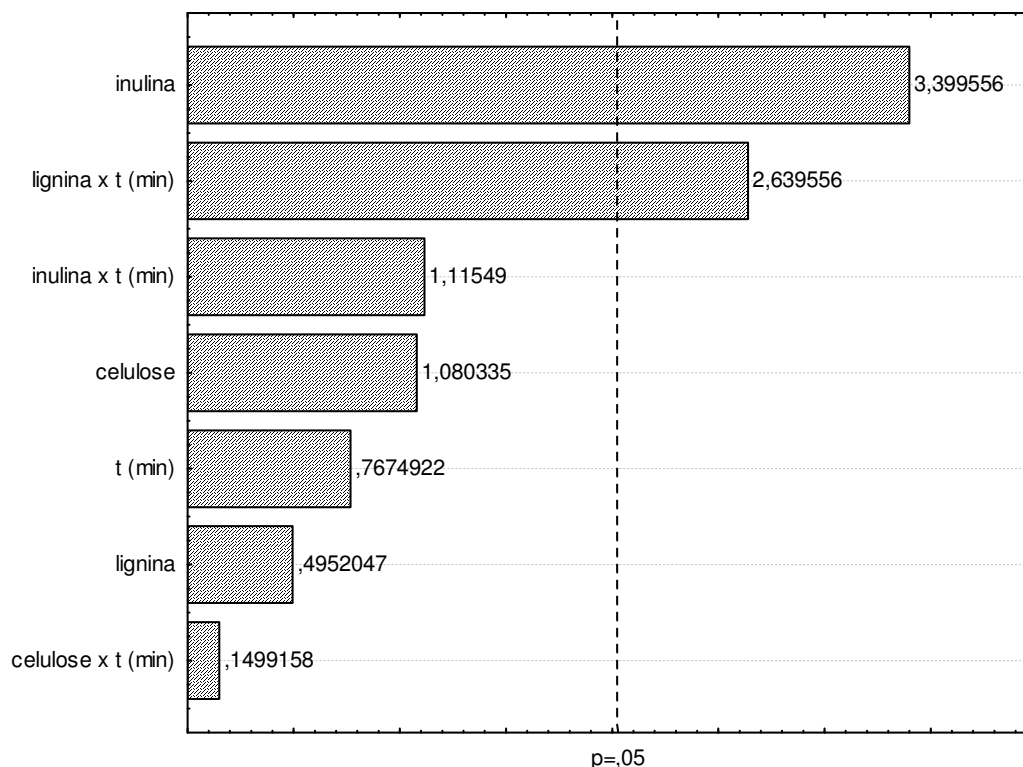


Figura 31. Gráfico de Pareto resultante da análise de variância para as cinéticas de adsorção do β -caroteno nas fibras alimentares.

Analisando a variável tempo, conforme o tratamento estatístico aplicado para as cinéticas dos ácidos oléico e linoléico, e para o β -caroteno, observou-se que a mesma não exerceu influência nos processos de adsorção. Isto indica que não houve diferença na capacidade de adsorção dos adsorbatos, nos variados períodos em que eles estiveram em contato com as fibras. Comportamento distinto foi o visualizado para o ácido linolênico, para o qual verificou-se que o tempo foi estatisticamente significativo, porém foi o efeito individual que apresentou menor impacto, ou seja, menos influenciou sobre o processo.

Vale ressaltar que, por serem estatisticamente iguais, os tempos indicam um estado de equilíbrio nos primeiros minutos de processo, independente da estrutura de cada fibra e do tempo total de processo (contato).

Quanto ao tipo de fibra alimentar, a análise de variância demonstrou que esta variável influenciou significativamente no processo de adsorção de todos os ácidos graxos (oléico, linoléico e linolênico) (Figuras 28 a 30), enquanto que na adsorção do β -caroteno, as fibras celulose e lignina não influenciaram significativamente no processo, conforme mostra a Figura 31. Este fato indicou que dependendo do tipo de fibra utilizada no processo de adsorção, a capacidade adsortiva pode ser maior

ou menor, ou seja, elas não são estatisticamente iguais. Beysseriat, Decker e McClements (2006) mostraram que as fibras pectina e quitosana influenciaram de maneira diferente a adsorção de lipídeos em emulsão óleo em água.

Os dados demonstram que houve aumento/diminuição da capacidade de adsorção em relação aos diferentes tipos de fibra. A celulose foi a fibra que teve maior efeito sobre a capacidade adsorptiva dos ácidos graxos, apresentando efeito positivo e valores de t superiores àqueles visualizados em relação à xilana (fibra de referência) diferentemente do que aconteceu com o β -caroteno. A molécula do β -caroteno apresenta estrutura bastante complexa, com muitas duplas ligações ao longo de sua cadeia, fato este que pode justificar a sua capacidade de adsorção diferente dos ácidos graxos. A influência dos adsorventes na adsorção se deve à natureza física e química dos mesmos, tais como polaridade, solubilidade, área superficial, entre outras. A avaliação estatística dos resultados sustenta o que já foi visto nas discussões acerca das cinéticas de adsorção estudadas.

Com exceção da cinética de adsorção do ácido linoléico, a interação fibra alimentar/tempo apresentou-se significativa e expressiva para algumas fibras, principalmente celulose e xilana.

Para o ácido oléico, a celulose combinada com o tempo foi o único efeito de interação positivo, significativo sobre a capacidade de adsorção. Já para o β -caroteno, a interação entre xilana e tempo foi o único efeito de interação positivo, significativo. A única interação estatisticamente significativa na cinética de adsorção do ácido linolênico foi celulose/tempo, porém a mesma apresentou um efeito negativo.

5 CONCLUSÕES

O processo de adsorção de diferentes classes de ácidos graxos e de β -caroteno em fibras alimentares solúveis e insolúveis apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$), em função do tipo de fibra.

De uma maneira geral o tempo de contato entre os adsorventes e os adsorbato estudados não exerceu influência sobre o processo de adsorção ($p < 0,05$), sendo exceção o ácido linolênico.

O β -caroteno apresentou maior afinidade pelas fibras (adsorvente), quando comparado com os ácidos graxos estudados.

Entre as fibras testadas, a lignina foi a que apresentou a maior capacidade de adsorção para os ácidos graxos, e a inulina para o β -caroteno.

De acordo com as cinéticas de adsorção dos ácidos graxos e β -caroteno em fibras, observou-se que o tempo de alcance do equilíbrio foi relativamente curto (nos primeiros minutos de contato).

Os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram bons ajustes aos dados experimentais de adsorção do ácido linolênico em lignina ($R^2 = 0,7834$ e $0,8317$, respectivamente).

As interações entre os adsorbatos e adsorventes foram baixas, nas condições testadas, indicando que em uma dieta com a ingestão dos ácidos graxos essenciais e/ou do β -caroteno juntamente com as fibras alimentares estudadas, estas praticamente não interferirão na absorção dos primeiros, no intestino; não atuando como fator anti-nutricional.

REFERENCIAS

- ADAM, F.; CHUA, J.H. The adsorption of palmytic acid on rice husk ash chemically modified with Al(III) ion using the sol-gel technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.280, p.55-61, 2004.
- AI-MUHTASEB, A.H.; McMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. **Journal of Food Engineering**, v.61, p.297-307, 2004.
- ALLEN, S.J.; KOUMANOVA, B.; KIRCHEVA, Z.; NENKOVA, S. Adsorption of 2-nitrophenol by technical hydrolysis lignin: kinetics, mass transfer, and equilibrium studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, p.2281-2287, 2005.
- ALOULOU, F.; BOUFI, S.; LABIDI, J. Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.52, n.2, p.332-342, 2006.
- ANDERSON, J.W.; ALLGOOD, L.D.; LAWRENCE, A.; ALTRINGER, L.A.; JERDACK, G.R.; HENGHELD, D.A.; MOREL, J.G. Cholesterol-lowering effects of psyllium intake adjunctive to diet therapy in men and women with hypercholesterolemia: meta-analysis of 8 controlled trials. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.71, p.472-479, 2000.
- ANNISON, G.; CHOCT, M. Plant polysaccharides – their physiochemical properties and nutritional roles monogastric animals. In: ALLTECH ANNUAL SYMPOSIUM, v.10, 1994, Nottingham. **Proceedings**. Nottingham: University Press, p.51-56, 1994.
- ASCHERIO, A.; KATAN, M.B.; ZOCK, P.L.; STAMPFER, M.J.; WILLETT, W.C. *Trans* fatty acids and coronary heart disease. **The New England Journal of Medicine**, v.340, n.25, p.1994-1998, 1999.
- AYALEW-PERVANCHON, A.; ROUSSEAU, D.; MOREAU, D.; ASSAYAG, P.; WEILL, P.; GRYNBERG, A. Long-term effect of dietary {alpha}-linolenic acid or decosahexaenoic acid on incorporation of decosahexaenoic acid in membranes and its influence on rat heart in vivo. **American Journal Physiology, Heart and Circulatory Physiology**, v.293, p.H2296-H2304, 2007.
- BARRADAS, M.A.; CHRISTOFIDES, J.A.; JEREMY, J.; MIKHAILIDIS, D.P.; FRY, D.E.; DANDONA P. The effect of olive oil supplementation on human platelet function, serum cholesterol-related variables and plasma fibrinogen concentrations: a pilot study. **Nutrition Research**, v.10, p.403-411, 1990.
- BEGUM, A.N.; NICOLLE, C.; MILA, I.; LAPIERRE, C.; NAGANO, K.; FUKUSHIMA, K.; HEINONEN, S.M.; ADLERCREUTZ, H.; REMESY, C.; SCALBERT, A. Dietary lignins are precursors of mammalian lignans in rats. **The Journal of Nutrition**, v.134, p.120-127, 2004.
- BELTER, P.A.; CUSSLER, E.L.; HU, W.S. **Bioseparations – downstream processing for biotechnology**. Wiley, New York, 1988. p.145-179.
- BENTLEY, G. The health effects of dietary unsaturated fatty acids. **Nutrition Bulletin**, v.32, p.82-84, 2007.
- BERRY, E.M. Who's afraid of n-6 polyunsaturated fatty acids? Methodological considerations for assessing whether they are harmful. **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, v.11, p.181-188, 2001.

BEYSSERIAT, M.; DECKER, E.A.; McCLEMENTS, D.J. Preliminary study of the influence of dietary fiber on the properties of oil-in-water emulsions passing through an in vitro human digestion model. **Food Hydrocolloids**, n.20, p.800-809, 2006.

BILGILI, M.S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.157-164, 2006.

BRITTON, G.; LIAAEN-JENSEN, S.; PFANDER, H.P. **Carotenoids Handbook**. Birkhauser: Boston, 2004. 562p.

BROCHOT, A.; GUINOT, M.; AUCHERE, D.; MACAIRE, J.P.; WEILL, P.; GRYNBERG, A.; ROUSSEAU-RALLIARD, D. Effects of alpha-linolenic acid vs. docosahexaenoic acid supply on the distribution of fatty acids among the rat cardiac subcellular membranes after a short- or long-term dietary exposure. **Nutrition & Metabolism**, v.6, n.14, 2009.

BRONTE-STEWART, B.; KEYS, A.; BROCK, J.F.; MOODIE, A.D.; KEYS, M.H.; ANRONIS, A. Serum cholesterol, diet and coronary heart disease: an inter-racial survey in the Cape Peninsula. **Lancet II**, p.1103-1108, 1995.

BUNZEL, M.; RALPH, J. NMR Characterization of lignins isolated from fruit and vegetable insoluble dietary fiber. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.54, p.8352-8361, 2006.

BURKITT, D.P.; WALKER, A.R.P.; PAINTER, N.S. Effect of dietary fibre on stools and transit times, and its role in the causation of disease. **The Lancet**, v.300, p.1408-1412, 1972.

BUSSEROLLES, J.; GUEUX, E.; ROCK, E.; DEMIGNÉ, C.; MAZUR, A.; RAYSSIGUIER, Y. Oligofructose protects against the hypertriglyceridemic and pro-oxidative effects of high fructose diet in rats. **Journal Nutrition**, v.133, p.1903-1908, 2003.

CALDER, P.C. Polyunsaturated fatty acids, inflammation, and immunity. **Lipids**, v.36, p.1007-1024, 2001.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P.C.; RAMOS, A.M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Oxford, v.6, n.4, p.420-428, 2005.

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**, v.37, p.25-41, 1998.

CAROTENOIDS. Newsletter for the dietary supplement, food and beverage industry. **Nutrition news**. Issue 1/2005.

CARPITA, N.; SALULARSE, D.; MONTEZINOS, D.; DELMER, D.P. Determination of the pore size of cell walls of living plant cells. **Science**, v.205, p.1144-1147, 1979.

CARPITA, N.C.; GIBEAUT, D.M. Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of walls during growth. **Plant Journal**, v.3, p.1-30, 1993.

CASTENMILLER, J.J.M.; WEST, C.E. Bioavailability and bioconversion of carotenoids. **Annual Review of Nutrition**, n.18, p.19-38, 1998.

CASTRO, I.A. Desenvolvimento de alimentos funcionais. Apresentação de trabalho, conferência ou palestra. 2002. 84p.

CAUSEY, J.L.; FEIRTAG, J.M.; GALLAHER, D.D.; TUNGLAND, B.C.; SLAVIN, J.L. Effects of dietary inulin on serum lipids, blood glucose and the gastrointestinal environment in hypercholesterolemic men. **Nutrition Research**, v.20, n.2, p.191-201, 2000.

CHAN, J.K.; BRUCE, V.M.; McDONALD, B.E. Dietary α -linolenic acid is as effective as oleic acid and linoleic acid in lowering blood cholesterol in normolipidemic men. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.53, p.1230-1234, 1991.

CHEN, C. A.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. **Bioresource Technology**, v.79, p.277-299, 2001.

CHARNOCK, J.S.; SUNDRAM, K.; ABEYWARDENA, M.Y.; McLENNAN, P.L.; TAN, D.T. Dietary fats and oils in cardiac arrhythmia in rats. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.53 (suplemento), p.1047S-1049S, 1991.

CHU, B.S.; BAHARIN, B.S.; MAN, Y.B.C.; QUEK, S.Y. Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: equilibrium of batch adsorption. **Journal of Food Engineering**, v.62, p.97-103, 2004.

CLEMENT, I. Review of the effects of *trans* fatty acids, oleic acid, n-3 polyunsaturated fatty acids, and conjugated linoleic acid on mammary carcinogenesis in animals. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.66 (suplemento), p.1523S-1529S, 1997.

CRAFT, N.E.; SOARES, J.H.S. Relative solubility, stability, and absorptivity of lutein and β -carotene in organic solvents. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.40, p.431-434, 1992.

CUMMINGS, J.H. Nutritional implications of dietary fiber. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.31, p.s21-s29, 1978.

CUSSLER, E.L. **Diffusion. Mass transfer in fluid systems**. 2nd Ed. Cambridge University Press. 1977. 580p.

DALLONGEVILLE, J.; YARNELL, J.; DUCIMETIERE, P.; ARVEILER, D.; FERRIERES, J.; MONTAYE, M.; LUC, G.; EVANS, A.; BINGHAM, A.; HASS, B.; RUIDAVETS, J.B.; AMOUYEL, P. Fish consumption is associated with lower heart rates. **Circulation**, v.108, p.820-825, 2003.

DAVIES, J.R.; BROWN J.C.; LIVESEY, G. Energy values and energy balance in rats fed on supplements of guar gum or cellulose. **British Journal of Nutrition**, v.65, p.415-433, 1991.

DEMIRBAS, A.; SARI, A.; ISILDAK, O. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v.B135, p.226-231, 2006.

DeVRIES, J. All dietary fiber is fundamentally functional. **Cereal Foods World**. AACC Report, v.48, n.3, p.128-132, 2003.

DeVRIES, J.W. On defining dietary fibre. **Proceedings of the Nutrition Society**, v.62, p.37-43, 2004.

DEY, P.M.; BRINSON, K. Plant cell walls. **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**, v.42, p.265-382, 1984.

DH (Department of Health). Dietary reference values for food energy and nutrients for the United Kingdom. **HMSO**: London. 1991.

DI BLASI, C.; LANZETTA, M. Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.40-41, p.287-303, 1997.

DIEZ, M.C.; MORA, M.L.; VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and colour from bleached Kraft Mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, n.33, p.125-130, 1999.

DIKEMAN, C.L.; FAHEY, G.C. Viscosity as related to dietary fiber: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.46, p.649-663, 2006.

DIZHBITE, T.; TELYSHEVA, G.; JURKJANE, V.; VIESTURS, U. Characterization of the radical scavenging activity of lignins-natural antioxidants. **Bioresource Technology**, v.95, p.309-317, 2004.

DIZHBITE, T.; ZAKIS, G.; KIZIMA, A.; LAZAREVA, E.; ROSSINSKAYA, G.; JURKJANE, V.; TELYSHEVA, G.; VIESTURS, U. Lignin - a useful bioresource for the production of sorption-active materials. **Bioresource Technology**, v.67, p.221-228, 1999.

DO, D.D. **Series on Chemical Engineering. Adsorption analysis: equilibria and kinetics**. Imperial College Press: Londres, vol.2, 1998.

DONGOWSKI, G.; EHWALD, R. **Properties of dietary preparations of the cellan-type**. In F. Guillon, et al., Proceedings of the PROFIBRE symposium, functional properties of non digestible carbohydrates (p.52-54). Nantes: Imprimerie Parenthèses. 1998.

DONGOWSKI, G.; LORENZ, A. Intestinal steroids in rats are influenced by the structural parameters of pectin. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.15, p.196-205, 2004.

DONGOWSKI, G.; LORENZ, A.; ANGER, H. Degradation of pectins with different degrees of esterification by *Bacteroides thetaiotaomicron* isolated from human gut flora. **Applied and Environmental Microbiology**, v.66, n.4, p.1321-1327, 2000.

DORAN, P.M. **Bioprocess engineering principles**. Academic Press, London, 1995. p.234-235.

DUGAS, T.R.; MOREL, D.W.; HARRISON, E.H. Dietary supplementation with β -carotene, but not with lycopene, inhibits endothelial cell-mediated oxidation of low-density lipoprotein. **Free Radical Biology & Medicine**, v.26, n.9/10, p.1238-1244, 1999.

DURING, A.; HARRISON, E.H. An in vitro model to study the intestinal absorption of carotenoids. **Food Research International**, v.38, p.1001-1008, 2005.

DURING, A.; HUSSAIN, M.M.; MOREL, D.W.; HARRISON, E.H. Carotenoid uptake and secretion by Caco-2 cells: β -carotene isomer selectivity and carotenoid interactions. **Journal of Lipid Research**, v.43, p.1086-1095, 2002.

DYERBERG, J.; BANG, H.O. Haemostatic function and platelet polyunsaturated fatty acids in eskimos. **The Lancet**, v.314, n.8140, p.433-435, 1979.

EASTWOOD, M.A.; HAMILTON, D. Studies on the adsorption of bile salts to non-absorbed components of diet. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.152, p.165-173, 1968.

EDGEHILL, R.U.; LU, G.Q. Adsorption characteristics of carbonized bark for phenol and pentachlorophenol. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.71, p.27-34, 1998.

EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H. Thermoanalytical characterisation of processing-dependent structural changes and state transitions of citrus pectin. **Food Hydrocolloids**, v.23, n.1, p.40-52, 2009.

ERDMANN, J.W.; FAHEY, G.C.; WHITE, C.B. Effects of purified fiber sources on β -carotene utilization by the chick. **Journal of Nutrition**, v.116, p.2415-2423, 1986.

FAO/WHO Joint Expert Committee on Food Additives. WHO Technical Report Series, v.362, 1967.

FEMENIA, A.; LEFEBVRE, A.C.; THEBAUDIN, J.Y.; ROBERTSON, J.A. Physical and sensory properties of model foods supplemented with cauliflower fiber. **Journal of Food Science**, v.62, n.4, p.635-639, 1997.

FERTONANI, H.C.R.; SCABIO, A.; SCHEMIN, M.H.C.; CARNEIRO, E.B.B.; NOGUEIRA, A.; WOSIACKI, G. Influência da concentração de ácidos no processo de extração e na qualidade de pectina de bagaço de maçã. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.27, n.4, p.599-612, 2006.

FIGUEROLA, F.; HURTADO, M.L.; ESTÉVEZ, A.M.; CHIFFELLE, I.; ASENJO, F. Fibre concentrates from apple pomace and citrus peel as potential fibre sources for food enrichment. **Food Chemistry**, v.91, p.395-401, 2005.

FLEURY, N.; LAHAYE, M. Chemical and physicochemical characterisation of fibres from *laminaria digitata* (Kombu breton): a physiological approach. **Journal of Science Food and Agriculture**, v.55, p.389-400, 1991.

FOLSOM, A.R.; MA, J.; McGOVERN, P.G.; ECKFELDT, J.H. Relation between plasma saturated fatty acids and hyperinsulinemia. **Metabolism**, v.45, p.223-228, 1996.

FOOD AND NUTRITION BOARD. INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary references intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc**. Washington, D.C.: National Academy Press, 2001.

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

FU, B.X.; HSIAO, B.S.; PAGOLA, S.; STEPHENS, P. Structural development during deformation of polyurethane containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS). **Molecules Polymer**, v.42, p.599, 2001.

FUKAYA, Y.; SUGIMOTO, A.; OHNO, H. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates. **Biomacromolecules**, v.7, n.12, p.3295-3297, 2006.

FUNK, C.; WEBER, P.; THILKER, J.; GRABBER, J.H.; STEINHART, H.; BUNZEL, M. Influence of lignification and feruloylation of maize cell walls on the adsorption of

heterocyclic aromatic amines. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v.54, p.1860-1867, 2006.

FURR, H.C.; CLARK, R.M. Intestinal absorption and tissue distribution of carotenoids. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v.8, n.7, p.364-377, 1997.

GARDNER, P.T.; WOOD, T.J.; CHESSON, A.; STUCHBURY, T. Effect of degradation on the porosity and surface area of forage cell walls of differing lignin content. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.79, p.11-18, 1999.

GAZIANO, J.M.; JOHNSON, E.J.; RUSSELL, R.M.; MANSON, J.E.; STAMPFER, M.J.; RIDKER, P.M. Discrimination in absorption or transport of β -carotene isomers after supplementation with either all-*trans* or 9-*cis* β -carotene. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.161, p.1248-1252, 1995.

GEANKÓPLIS, C.J. **Transport process and unit operations**. 2rd Ed. Boston: Allyn and Bacon, 1993.

GEBAUER, S.K.; PSOTA, T.L.; HARRIS, W.S.; KRIS-ETHERTON, P.M. ω -3 fatty acid dietary recommendations and food sources to achieve essentiality and cardiovascular benefits. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.83, p.1526S-1535S, 2006.

GEMEINER, P.; POLAKOVIC, M.; MISLOVICOVA, D.; STEFUCA, V. Cellulose as a (bio) affinity carrier: properties, design and applications. **Journal of Chromatography B**, v.715, n.1, p.245-271, 1998.

GENNARO, S.; BIRCH, G.G.; PARKE, S.A.; STANCHER, B. Studies on the physicochemical properties of inulin and inulin oligomers. **Food Chemistry**, v.68, p.179-183, 2000.

GERMAN, J.B.; DILLARD, C.J. Saturated fats: what dietary intake? **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.80, p.550-559, 2004.

GIGER-REVERDIN, S. Review of the main methods of cell wall estimation: interest and limits for ruminants. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v.55, n.4, p.295-334, 1995.

GLITSO, L.V.; GRUPPEN, H.; SCHOL, H.A.; HOJSGAARD, S.; SANDSTROM, B.; BACH KNUDSEN, K.E. Degradation of rye arabinoxylans in the large intestine of pigs. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.79, p.961-969, 1999.

GODECK, R.; KUNZEK, H.; KABBERT, R. Thermal analysis of plant cell wall materials depending on the chemical structure and pretreatment prior drying. **European Food Research and Technology**, v.213, p.395-404, 2001.

GOMIDE, R. **Operações unitárias. Operações de transferência de massa**. Vol. IV. Edição do autor. São Paulo, 1988. 444p.

GRUNDY, S.M. Influence of stearic acid on cholesterol metabolism relative to other long-chain fatty acids. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.60 (suppl), p.986S-990S, 1994.

GRYNBERG, A.; FOURNIER, A.; SERGIEL, J.P.; ATHIAS, P. Membrane docosahexaenoic acid vs. eicosapentaenoic acid and the beating function of the cardiomyocyte and its regulation through the adrenergic receptors. **Lipids**, v.31, p.S205-S210, 1996.

GUILLON, F.; AUFFRET, A.; ROBERTSON, J.A.; THIBAUT, J.F.; BARRY, J.L. Relationships between physical characteristics of sugar beet fibre and its fermentability by human faecal flora. **Carbohydrate Polymers**, v.37, p.185-197, 1998.

GUILLON, F.; CHAMP, M. Structural and physical properties of dietary fibres, and consequences of processing on human physiology. **Food Research International**, v.33, p.233-245, 2000.

HARWALKAR, V.R.; MA, C.Y. **Thermal Analysis of Food**. London: Elsevier. 1990. 362p.

HEINONEN, O.P.; ALBANES, D. The Effect of Vitamin E and Beta Carotene on the Incidence of Lung Cancer and Other Cancers in Male Smokers. **The New England Journal of Medicine**, v.330, n.15, p.1029-1035, 1994.

HILLMAN, L.; PETERS, S.; FISCHER, A.; POMARE, E.W. Differing effects of pectin, cellulose and lignin on stool pH, transit time and weight. **British Journal of Nutrition**, Cambridge, v.50, n.2, p.189-195, 1983.

HINDRICHSEN, I.K.; KREUZER, M.; MADSEN, J.; KNUDSEN, K.E.B. Fiber and lignin analysis in concentrate, forage, and feces: detergent versus enzymatic-chemical method. **Journal Dairy Science**, v.89, p.2168-2176, 2006.

HINES, A.L.; MADDOX, R.N. **Mass transfer: fundamentals and application**. New York: Prentice Hall, 1985.

HIPSLEY, E.H. Dietary fibre and pregnancy toxemia. **British Medical Journal**, v.2, p.420-422, 1953.

HOLMAN, R.T. **Biological activities of and requirements for polyunsaturated acids**. In: Progress in the chemistry of fats and other lipids. New York: Pergamon Press, p.607-682, 1970.

HOUGEN, O.A.; WATSON, K.M.; RAGATZ, R.A. **Principios dos processos químicos**. Lopes da Silva: Porto, 1984.

HU, F.B.; MANSON, J.E.; WILLETT, W.C. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: a critical review. **Journal of the American College of Nutrition**, v.20, n.1, p.5-19, 2001.

HUCK, C.W.; POPP, M.; SCHERZ, H.; BONN, G.K. Development and evaluation of a new method for the determination of the carotenoid content in selected vegetables by HPLC and HPLC-MS-MS. **Journal of Chromatographic Science**, v.38, p.441-449, 2000.

HUNTER, J.E. ω -3 fatty acids from vegetable oils. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.51, p.809-814, 1990.

HUNTER, K.A.; CROSBIE, L.C.; WEIR, A.; MILLER, G.J.; DUTTA-ROY, A.K. A residential study comparing the effects of diets rich in stearic acid, oleic acid, and linoleic acid on fasting blood lipids, hemostatic variables and platelets in young healthy men. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v.11, july/august, p.408-416, 2000.

HURST, W.J. **Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals. Functional foods and nutraceuticals series**. CRC Press. 2002. 400p.

- IACONO, J.M.; PUSKA, P.; DOUGHERTY, R.M.; PIETINEN, P.; VARTIAINEN, E.; LEINO, U.; MUTANEN, M.; MOISIO, S. Effects of dietary fat on blood pressure in a rural finish population. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.38, p.860-869, 1983.
- INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULOS, S.G. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**. Elsevier Science: New York, 2006.
- IRICHOPOULOU, A.; KATSOUYANNI, K.; STUVER, S. Consumption of olive oil and specific food groups in relation to breast cancer risk in Greece. **Journal of the National Cancer Institute**, v.87, p.110-116, 1995.
- ISO, H.; SATO, S.; UMEMURA, U.; KUDO, M.; KOIKE, K.; KITAMURA, A.; IMANO, H.; OKAMURA, T.; NAITO, Y.; SHIMAMOTO, T. Linoleic acid, other fatty acids, and the risk of stroke. **Stroke**, v.33, p.2086-2093, 2002.
- JAIME, L.; MOLLÁ, E.; FERNÁNDEZ, A.; MARTÍN-CABREJAS, M.; LÓPEZ ANDREU, F.; ESTEBAN, R. Structural carbohydrates differences and potential source of dietary fiber of onion (*Allium cepa* L.) tissues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, p.122-128, 2002.
- JAKAB, E.; FAIX, O.; TILL, F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry. **J. Anal. Appl. Pyrol.**, v.40-41, p.171-186, 1997.
- JENKINS, D.J.A.; PETERSON, R.D.; THORNE, M.J.; FERGUSON, P.W. Wheat fiber and laxation: dose-response and equilibrium time. The **American Journal of Gastroenterology**, v.82, n.12, p.1259-1263, 1987.
- JOHANSEN, H.N.; BACH KNUDSEN, K.E.; WOOD, P.J.; FULCHER, R.G. Physico-chemical properties and the digestibility of polysaccharides from oat in the gastrointestinal tract of pigs. **Journal of Science Food and Agriculture**, v.73, p.81-92, 1997.
- JOHNSON, J.E.; QIN, J.; KRINSKY, N.I.; RUSSELL, R.M. β -carotene isomers in human serum, breast milk and buccal mucosa after continuous oral doses of all-*trans* and 9-*cis* β -carotene. **Journal of Nutrition**, v.127, p.1993-1999, 1997.
- JONES, J.R.; LINEBACK, D.M.; LEVINE, M.J. Dietary reference intakes: implications for fiber labeling and consumption: a summary of the International Life Sciences Institute North American Fiber Workshop, June 1-2, 2004. Washington, DC. **Nutrition Reviews**, v.64, p.31-38, 2006.
- JONNALAGADDA, S.S.; EGAN, S.K.; HEIMBACH, J.T.; HARRIS, S.S.; KRIS-ETHERTON, P.M. Fatty acid consumption patterns of Americans: 1987-1988 USDA Nationwide Food Consumption Survey. **Nutrition Research**, v.15, p.1767-1781, 1995.
- JUDD, P.A.; TRUSWELL, A.S. The hypocholesterolaemic effects of pectin in rats. **British Journal of Nutrition**, v.53, p.409-425, 1985.
- JÚNIOR, F.G.C.; CAMARGO, J.C.M.; CASTRO, A.M.M.G.; BUDIÑO, F.E.L. Fibra na alimentação de suínos. **Boletim de Indústria Animal**, N. Odessa, v.62, n.3, p.265-280, 2005.
- KABEL, M.A.; VAN DEN BORNE, H.; VINCKEN, J.P.; VORAGEN, A.G.J.; SCHOLS, H.A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v.69, p.94-105, 2007.

- KARLESKIND, A.; WOLFF, J.P. **Oils and fats manual. A comprehensive treatise. Properties – production – applications.** Vol. 1. Lavoisier Publishing. 1996. 806p.
- KATAN, M.B.; MENSINK, R.P.; ZOCK, P.L. *Trans* fatty acids and their effect on lipoproteins in humans. **Annual Review of Nutrition**, v.15, n.5, p.473-493, 1995.
- KEYS, A.; ANDERSON, J.T.; GRANDE, F. Prediction of serum-cholesterol responses of man to changes in fats in the diet. **Lancet**, v.273, p.959-966, 1957.
- KEYS, A.; PARLIN, R.W. Serum cholesterol response to changes in dietary lipids. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.19, p.175-181, 1966.
- KLEESSEN, B.; SYKURA, B.; ZUNFT H.J.; BLAUT, M. Effects of inulin and lactose on fecal microflora, microbial activity, and bowel habit in elderly constipated persons. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.65, p.1397-1402, 1997.
- KNAPP, H.R. Dietary fatty acids in human thrombosis and hemostasis. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.65, p.1687S–1698S, 1997.
- KNAPP, H.R.; FITZGERALD, G.A. The antihypertensive effects of fish oil. **The New England Journal of Medicine**, v.320, p.1037-1043, 1989.
- KOK, N.; ROBERFROID, M.; DELZENNE, N. Dietary oligofructose modifies the impact of fructose on hepatic triacylglycerols metabolism. **Metabolism**, v.45, p.1547-1550, 1996.
- KRINSKY, N.I. Antioxidant functions of carotenoids. **Free Radical Biol. Med.** 7: 617-35, 1989.
- KRIS-ETHERTON, P.M.; TAYLOR, D.S.; YU-POTH, S.; HUTH, P.; MORIARTY, K.; FISHELL, V.; HARGROVE, R.L.; ZHAO, G.; ETHERTON, T.D. Polyunsaturated fatty acids in the food chain in the United States. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.71 (suppl), p.179S-188S, 2000.
- KRIS-ETHERTON, P.M.; YU, S. Individual fatty acid effects on plasma lipids and lipoproteins: human studies. **Journal of Clinical Nutrition**, v.65 (suppl), p.1628S-1644S, 1997.
- KULPINSKI, P. Cellulose fibers modified by silicon dioxide nanoparticles. **Journal of Applied Polymer Science**, v.98, p.1793-1798, 2005.
- LAAKSONEN, D.E.; LAKKA, T.A.; LAKKA, H.M.; NYYSSÖNEN, K.; RISSANEN, T.; NISKANEN, L.K. et al. Serum fatty acid composition predicts development of impaired fasting glycaemia and diabetes in middle-aged men. **Diabetic Medicine**, v.19, p.456-464, 2002.
- LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. **Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos.** EDUSP. São Paulo. 2006. 648p.
- LAJOLO, F.M.; SAURA-CALIXTO, F.; PENNA, E.W., MENEZES; E.W. **Fibra dietética em iberoamérica: tecnología y salud. Obtención, caracterización, efecto fisiológico y aplicación em alimentos.** Ed. Varela. São Paulo. 2001. 472p.
- LANDS, W.E.M. Stories about acyl chains. **Biochimica et Biophysica Acta**, v.1483, p.1-16, 2000.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v.40, p.1361-1402, 1918.

LAPOINTE, A.; COUILLARD, C.; LEMIEUX, S. Effects of dietary factors on oxidation of low-density lipoprotein particles. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.17, p.645-658, 2006.

LAZARIDOU, A.; BILIADERIS, C.G. Molecular aspects of cereal β -glucan functionality: physical properties, technological applications and physiological effects. **Journal of Cereal Science**, v.46, p.101-118, 2007.

LECUMBERRI, E.; MATEOS, R.; IZQUIERDO-PULIDO, M.; RUPÉREZ, P.; GOYA, L.; BRAVO, L. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.). **Food Chemistry**, v.104, p.948-954, 2007.

LEE, E.; KIM, H.J. Durable press finish of cellulose/polyester fabric with 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid and sodium propionate. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81, p.654, 2001.

LIU, C.; BAI, R. Preparing highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fibers as adsorptive membranes: effect of polymer concentrations and coagulant compositions. **Journal of Membrane Science**, v.279, p.336-346, 2006.

LÓPEZ, G.; ROS, G.; RINCÓN, F.; PERIAGO, M.J.; MARTÍNEZ, M.C.; ORTUÑO, J. Relationship between physical and hydration properties of soluble and insoluble fiber of artichoke. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v.44, p.2773-2778, 1996.

LOU, M.; ZHANG, X.; CHEN, S. Enhancing the wash fastness of dyeing by a sol-gel process. **Coloration Technology**, v.119, p.297, 2003.

LUDVÍK, J.; ZUMAN, P. Adsorption of 1,2,4-triazine pesticides metamitron and metribuzin on lignin. **Microchemical Journal**, v.64, p.15-20, 2000.

LUNN, J.; BUTTRISS, J.L. Carbohydrates and dietary fibre. **Nutrition Bulletin**, v.32, p.21-64, 2007.

LUNN, J.; THEOBALD, H.E. The health effects of dietary unsaturated fatty acids. **Nutrition Bulletin**, v.31, p.178-224, 2006.

LUPTON, J.R.; MORIN, J.L.; ROBINSON, M.C. Barley bran flour accelerates gastrointestinal transit time. **Journal of the American Dietetic Association**, v.93, p.881-885, 1993.

MACHLIN, L.J.; BENDICH, A. Free radical tissue damage: protective role of antioxidant nutrients. **FASEB Journal**, 1 ed., 1987, p.441-445.

MANN, J.I.; CUMMINGS, J.H. Possible implications for health of the different definitions of dietary fibre. **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, v.19, p.226-229, 2009.

MAROZIENE, A.; KRUIF, C.G. Interaction of pectin and casein micelles. **Food Hydrocolloids**, v.14, p.391-394, 2000.

MARSILI, R.; CALLAHAN, D. Comparison of a liquid solvent extraction technique and supercritical fluid extraction for the determination of α - and β -carotene in vegetables. **Journal of Chromatographic Sciences**, v.31, p.422-428, 1993.

- MARTIN, C.A.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N.E. Ácidos graxos *trans*: implicações nutricionais e fontes na dieta. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.17, n.3, p.361-368, jul./set., 2004.
- MARTIN-MORENO, J.M.; WILLETT, W.C.; GORGOJO, L. Dietary fat, olive oil intake and breast cancer risk. **International Journal of Cancer**, v.58, p.774-780, 1994.
- MATTOS, L.L.; MARTINS, I.S. Consumo de fibras alimentares em população adulta. **Revista de Saúde Pública/Journal of Public Health**, v.34, n.1, p.50-55, 2000.
- MATTSON, M.A.; GRUNDY, S.M. Comparison of the effects of dietary saturated, monounsaturated and polyunsaturated fatty acids on plasma lipids and lipoproteins in man. **Journal of Lipid Research**, v.26, p.194-202, 1985.
- McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6rd Ed. McGrall Hill, 2001.
- McDOUGALL, G.J.; MORRISON, I.M.; STEWART, D. Plant fibres: chemistry and processing for industrial use. **Journal Science Food Agriculture**, London, v.62, n.1, p.1-20, 1993.
- MENSINK, R.P.; KATAN, M.B. Effect of dietary fatty acids on serum lipids and lipoproteins. A meta-analysis of 27 trials. **Arteriosclerosis Thrombosis**, v.12, p.911-919, 1992.
- MILLER, G.J. Dietary fatty acids and blood coagulation. **Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids**, v.57, p.389-394, 1997.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C.U.; STEELE, P.H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin - a biosorbent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.297, p.489-504, 2006.
- MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. Ed. Varela. 1998. 150p.
- MOTTA, V. T. **Bioquímica**. 1^a Ed. Ed. UCS. 2005. 332p.
- MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Editora, 2002.
- NAKAMURA, M.T.; CHO, H.P.; XU, J.; TANG, Z.; CLARKE, S.D. Metabolism and Functions of Highly Unsaturated Fatty Acids: An Update. **Lipids**, v.36, p.961-964, 2001.
- NAKAMURA, M.T.; NARA, T.Y. Structure, function, and dietary regulation of delta6, delta5, and delta9 desaturases. **Annual Review of Nutrition**, v.24, p.345-376, 2004.
- NATIONAL CHOLESTEROL EDUCATION PROGRAM. **Expert Panel on Detection, Evaluation, and Treatment of High Blood Cholesterol in Adults**. Adult Treatment Panel II. Second report of the Expert Panel on Detection, Evaluation, and Treatment of High Blood Cholesterol in Adults. Bethesda, MD: The National Heart, Lung, and Blood Institute of the National Institutes of Health, p.3093-3095, 1993.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Diet and health. Implications for reducing chronic disease risk**. Washington, DC: National Academy Press, 1989.
- NAWAR, W.W.; HAU, L.B. Thermal Oxidation of Lipids in Monolayers. I. The Nature of Binding on Silica. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.62, p.1596-1599, 1985.

NELSON, D.L.; COX, M.M. **Lehninger: princípios de bioquímica**. 3ª Ed. São Paulo. Sarvier, 2002. 975p.

NELSON, G.J. in: C.K. Chow (Ed.), **Fatty Acids in Foods and Their Health Implications**. 2nd Edition, Marcel Dekker, New York, 2000. 481p.

NESTEL, P.; NOAKES, M.; BELLING, B.; McARTHUR, R.; CLINFTON, P.; JANUS, E. Plasma lipoprotein lipid and Lp[a] changes with substitution of elaidic acid for oleic acid in the diet. **Journal of Lipid Research**, v.33, n.78, p.1029-1036, 1992.

NEY, J.G.; TORRES, A.G.; TRUGO, N.M.F. Análise de ácidos graxos não-esterificados de plasma humano por cromatografia gasosa capilar com injeção sem divisão de fluxo. **Química Nova**, v.27, n.4, p.561-566, 2004.

NORUM, K.R. Dietary fat and blood lipids. **Nutrition Reviews**, v.50, n.4, p.30-37, 1992.

O'BRIEN, R.D. **Fats and oils. Formulating and processing for applications**. 2rd Ed. CRC Press. 2004. 592p.

OLIVEIRA, S.P.; REYES, F.G.R.; SGARBIERI, V.C.; AREAS, M.A.; RAMALHO, A.C. Nutritional attributes of a sweet corn fibrous residue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.39, p.740-743, 1991.

OLSON, B.H.; ANDERSON, S.M.; BECKER, M.P.; ANDERSON, J.W.; HUNNINGHAKE, D.B.; JENKINS, D.J.A.; LA ROSA, J.C.; RIPPE, J.M.; ROBERTS, D.C.K.; STOY, D.B.; SUMMERBELL, C.D.; TRUSWELL, A.S.; WOLEVER, T.M.S.; MORRIS, D.H.; FULGONI, V.L. Psyllium-enriched cereals lower blood total cholesterol and LDL-cholesterol, but not HDL cholesterol, in hypercholesterolemic adults: results of a meta-analysis. **Journal of Nutrition**, v.127, p.1973-1980, 1997.

OLSON, J.A. Carotenoids and human health. **Archives Latinoamerican Nutrition**, v.49, n.3, supl.1, p.7-11, 1999.

OMAYE, S.T.; KRINSKY, N.I.; KAGAN, V.E.; MAYNE, S.T.; LIEBLER, D.C.; BIDLACK, W.R. β -Carotene: friend or foe? **Fundamental and Applied Toxicology**, v.40, p.163-174, 1997.

OMENN, G.S.; GOODMAN, G.E.; THORNQUIST, M.D.; BALMES, J.; CULLEN, M.R.; GLASS, A.; KEOGH, J.P.; MEYSKENS, F.L.; VALANIS, B.; WILLIAMS, J.H.; BARNHART, S.; HAMMAR, S. Effects of a combination of beta carotene and vitamin A on lung cancer and cardiovascular disease. **The New England Journal of Medicine**, v.334, n.18, p.1150-1155, 1996.

OUELLET, L.L.; TURNER, T.R.; POND, S.; MCLAUGHLIN, H.; KNORR, S. Dietary fiber and laxation in postop orthopedic patients. **Clinical Nursing Research**, v.5, n.4, p.428-440, 1996.

PALOZZA, P.; KRINSKY, N.I. Antioxidant effects of carotenoids *in vivo* and *in vitro*: An overview. **Methods in Enzymology**, v.213, p.403-420, 1992.

PASQUIER, B.; ARMAND, M.; GUILLON, F.; CASTELAIN, C.; BOREL, P.; BARRY, J.L.; PIERONI, G.; LAIRON, D. Viscous soluble dietary fibers alter emulsification and lipolysis of triacylglycerols in duodenal medium *in vitro*. **Journal of Nutrition Biochemistry**, v.7, p.293-302, 1996.

POMPEU, D.R. **Adsorção de polifenóis de extratos de frutos de *Euterpe oleracea* e de folhas de *Inga edulis***. 2005. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso

(Graduação em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2005.

POMPEU, D.R. **Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas**. 2007. 72f. Dissertação de Mestrado (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2007.

PROCTOR, A.; PALANIAPPAN, S. Adsorption of soy oil free fatty acids by rice hull ash. **Chemistry and Materials Science**, v.67, p.15-17, 1990.

PUSKA, P.; IACONO, J.M.; NISSINEN, A.; KORHONEN, H.J.; VARTIAINEN, E.; PIETINEN, P.; DOUGHERTY, R.; LEINO, U.; MUTANEN, M.; MOISIO, S.; HUTTUNEN, J. Controlled, randomised trial of the effect of dietary fat on blood pressure. **Lancet**, v.1, p.1-5, 1983.

QUIRÓS, A.R.B.; COSTA, H.S. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: a review. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.19, p.97-111, 2006.

RAHMAN, S. **Food Properties Handbook**, New York: CRC Press, 1995. 500p.

RAUPP, D.S.; SGARBIERI, V.C. Efeitos de frações fibrosas extraídas de feijão (*Phaseolus vulgaris*, L.) na utilização de macro e micronutrientes da dieta pelo rato. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.16, p.100-107, 1996.

REDDY, B.S.; MAEURA, Y.; WAYMAN, M. Effect of dietary corn bran and autohydrolyzed lignin on 3,2-dimethyl-4-aminobiphenyl-induced intestinal carcinogenesis in male F344 rats. **Journal of the National Cancer Institute**, v.71, p.419-423, 1983.

REFSTIE, S.; SVIHUS, B.; SHEARER, K.D.; STOREBAKKEN, T. Nutrient digestibility in Atlantic salmon and broiler chickens related to viscosity and non-starch polysaccharide content in different soyabean products. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v.79, n.4, p.331-345, 1999.

RENALD, S. Linoleic acid, platelet aggregation and myocardial infarction. **Atherosclerosis**, v.80, p.255-256, 1990.

RENARD, C.M.G.C.; CRÉPEAU, M.J.; THIBAUT, J.F. Influence of ionic strength, pH and dielectric constant on hydration properties of native and modified fibres from sugar-beet and wheat bran. **Industrial Crops and Products**, v.3, p.75-84, 1994.

RIBAS, A.I.; CÁNOVAS, G.V.B.; GARZA, S.G.; AÑÓ, V.G. **Métodos experimentales en la ingeniería alimentaria**. Ed. Acribia, S.A., España. 2000. 283p.

RIBEIRO, M.H.L.; LOURENÇO, P.A.S.; MONTEIRO, J.P.; FERREIRA-DIAS, S. Kinetics of selective adsorption of impurities from a crude vegetableoil in hexane to activated earths and carbons. **European Food Research and Technology**, v.213, p.132-138, 2001.

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**, v.215, p.462-471, 2002.

RIELD, J.; LINSEISEN, J.; HOFFMANN, J.; WOLFRAM, G. Some dietary fibers reduce the absorption of carotenoids in women. **The Journal of Nutrition**, v.129, p.2170-2176, 1999.

RIMM, E.B.; ASCHERIO, A.; GIOVANNUCCI, E.; SPIEGELMAN, D.; STAMPFER, M.J.; WILLETT, W.C. Vegetable, fruit, and cereal fiber intake and risk of coronary heart disease among men. **JAMA**, v.275, p.447-451, 1996.

RIPSIN, C.M.; KEENAN, J.M.; JACOBS, D.R.; ELMER, P.J.; WELCH, R.R.; VAN HORN, L.; LIU, K.; TURNBULL, W.H.; THYE, F.W.; KESTIN, M.; HEGSTED, M.; DAVIDSON, D.M.; DAVIDSON, M.H.; DUGAN, L.D.; DEMARK-WAHNEFRIED, W.; BELING, S. Oat products and lipid lowering: a meta-analysis. **JAMA**, v.267, p.3317-3325, 1992.

ROBERFROID, M. **Inulin-type fructans. Functional food ingredients**. CRC Press, New York, 2005. 359p.

ROBERTON, A.M.; FERGUSON, L.R.; HOLLANDS, H.J.; HARRIS, P.J. Adsorption of a hydrophobic mutagen to five contrasting dietary fibre preparations. **Mutation Research**, v.262, p.195-202, 1991.

ROCK, C.L.; SWENDSEID, M.E. Plasma β -carotene response in humans after meals supplemented with dietary pectin. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.55, p.96-99, 1992.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **Carotenoids and food preparation the retention of provitamin a carotenoids in prepared, processed and stored foods**. OMNI: Washington D.C. 1997.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. **A guide to carotenoid analysis in the foods**. Washington: ILSI Press, 2001. 64p.

RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. Avanços na pesquisa de carotenóides em alimentos: contribuições de um laboratório brasileiro. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v.63, n.2, p.129-138, 2004.

RONKART, S.; BLECKER, C.; FOUGNIES, C.; VAN HERCK, J.C.; WOUTERS, J.; PAQUOT, M. Determination of physical changes of inulin related to sorption isotherms: An X-ray diffraction, modulated differential scanning calorimetry and environmental scanning electron microscopy study. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v.63, n.2, p.210-217, 2006.

ROSE, D.P. Effects of dietary fatty acids on breast and prostate cancers: evidence from in vitro experiments and animal studies. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.66 (supl), p.1513S-1522S, 1997.

ROUSSEAU, D.; HÉLIÈS-TOUSSAINT, C.; MOREAU, D.; RAEDERSTORFF, D.; GRYNBERG, A. Dietary n-3 PUFAs affect the blood pressure rise and cardiac impairments in a hyperinsulinemia rat model in vivo. **American Journal Physiology, Heart and Circulatory Physiology**, v.285, p.H1294-H1302, 2003.

ROUSSEAU, R.W. **Handbook of separation process technology**. John Wiley and Sons, USA, 1987.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.

SAKAGAMI, H.; KOHNO, S.; TAKEDA, M.; NAKAMURA, K.; NOMOTO, K.; UENO, I.; KANEGASAKI, S.; NAOE, T.; KAWAZOE, Y. O₂-scavenging activity of lignins, tannins and PSK. **Anticancer Research**, v.12, p.1995-2000, 1992.

- SCHALLER-POVOLNY, L.A.; SMITH, D.E.; LABUZA, T.P. Effect of water content and molecular weight on the moisture isotherms and glass transition properties of inulin. **International Journal of Food Properties**, v.3, p.173-192, 2000.
- SALEH, M.I.; ADAM, F. Adsorption Isotherms of Fatty Acids on Rice Hull Ash in a Model System. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**, v.71, p.1363-1372, 1994.
- SALMERON, J.; HU, F.B.; MANSON, J.E.; STAMPFER, M.J.; COLDITZ, G.A.; RIMM, E.B. et al. Dietary fat intake and risk of type 2 diabetes in women. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.73, p.1019-1026, 2001.
- SALOMMA, V.; AHOLA, I.; TUMILEHTO, J.; ARO, A.; PIETINEN, P.; KORHONEN, H.J.; PENTTILA, I. Fatty acid composition of serum cholesterol esters in different degrees of glucose intolerance: a population-based study. **Metabolism**, v.39, p.1285-1291, 1990.
- SASSI, J.F. Etude ultrastructurale de l'acetylation de la cellulose application à la preparation de nanocomposites, Doctoral Thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 1995.
- SATHIVEL, S.; PRINYAWIWATKUL, W. Adsorption of FFA in Crude Catfish Oil onto Chitosan, Activated Carbon, and Activated Earth: A Kinetics Study. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**, v.81, n.4, p.493-496, 2004.
- SCHNEEMAN, B.O. Dietary fiber and gastrointestinal function. **Nutrition Research**, v.18, n.4, p.625-632, 1998.
- SCHNEEMAN, B.O. Soluble vs insoluble fiber different physiological responses. **Food Technology**, v.47, n.2, p.81-82, 1987.
- SCORDINO, M.; DI MAURO, A.; PASSERINI, A.; MACCARONE, E. Adsorption of flavonoids on resins: cyanidin 3-glucoside. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.52, p.1965-1972, 2004.
- SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. **Separation process principles**. John Wiley & Sons, Inc. 1998. 886p.
- SEPPÄNEN-LAAKSO, T.; LAAKSO, I.; HILTUNEN, R. Analysis of fatty acids by gas chromatography, and its relevance to research on health and nutrition. **Analytica Chimica Acta**, v.465, p.39-62, 2002.
- SHAMI, N.J.I.E.; MOREIRA, E.A.M. Licopeno como agente antioxidante. **Revista da Nutrição**, Campinas, v.17, n.2, p.227-236, 2004.
- SHI, J.; MAZZA, G.; MAGUER, M.L. **Functional foods: biochemical and processing aspects. Functional food and nutraceuticals series**. Vol. 2. CRC Press, New York, 2002. 409p.
- SIDDIQUI, R.A.; SHAIKH, S.R.; SECH, L.A.; YOUNT, H.R.; STILLWELL, W.; ZALOGA, G.P. Omega 3-fatty acids: health benefits and cellular mechanisms of action. **Mini Reviews in Medicinal Chemistry**, v.4, p.859-871, 2004.
- SIES, H.; STAHL, W. Vitamins E and C, β -carotene, and other carotenoids as antioxidants. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.62, n.6, p.1315-1321, 1995.
- SIKORSKI, Z.E.; KOLAKOWSKA, A. **Chemical and function properties of food lipids. Chemical and functional properties of food components series**. CRC Press, New York, 2003. 388p.

SIMOPOULOS, A.P. Omega-3 fatty acids in inflammation and autoimmune diseases. **Journal of the American College of Nutrition**, v.21, p.495-505, 2002.

SLAVIN, J.L.; NELSON, N.L.; MCNAMARA, E.A.; CASHMERE, K. Bowel function of healthy men consuming liquid diets with and without dietary fiber. **Journal of Parenteral and Enteral Nutrition**, v.9, n.3, p.317-321, 1985.

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

SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**, CRC Press, New York, 2006.

SPRECHER, H. An update on the pathways of polyunsaturated fatty acid metabolism. **Current Opinion In Clinical Nutrition and Metabolic Care**, v.2, p.135-138, 1999.

SPRECHER, H. in: SINCLAIR, A.; GIBSON, R. (Eds.) **Essential Fatty Acids and Eicosanoids**, **AOCS**, Champaign, IL, p.18, 1992.

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 Surface A**, n.272, p.89-104, 2006.

STAHL, W.; SCHWARZ, W.; VON LAAR, J.; SIES, H. All-trans β -carotene preferentially accumulates in human chylomicrons and very low density lipoproteins compared with the 9-cis geometrical isomer. **Journal of Nutrition**, v.125, p.2128-2133, 1995.

STAHL, W.; SIES, H. Antioxidant activity of carotenoids. **Molecular Aspects of Medicine**, v.24, p.345-351, 2003.

STAHL, W.; SIES, H. Vitamins E and C, β -carotene, and other carotenoids as antioxidants. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v.62, p.1315S-1321S, 1995.

STANNER, S. **Cardiovascular disease: diet, nutrition and emerging risk factors**. In: STANNER, S. (Ed). **The report of the British Nutrition Foundation Task Force**. Blackwell Publishing, Oxford. 2005.

STEPHEN, A.M.; CUMMINGS, J.H. Water-holding by dietary fibre *in vitro* and its relationship to faecal output in man. **Gut**, London, v.20, n.5, p.722-729, 1979.

STREAT, M.; PATRICK, J.W.; CAMPORRO-PEREZ, M.J. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Science Research**, n.29, p.467-472, 1995.

STULNIG, T.M. Immunomodulation by polyunsaturated fatty acids: mechanisms and effects. **International Archives of Allergy Immunology**, v.132, p.310-321, 2003.

SUHAS; CARROTT, P.J.M.; CARROTT, M.M.L.R. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: a review. **Bioresource Technology**, v.98, p.2301-2312, 2007.

SUMMERS, L.K.; FIELDING, B.A.; BRADSHAW, H.A.; ILIC, V.; BEYSEN, C.; CLARK, M.L. et al. Substituting dietary saturated fat with polyunsaturated fat changes abdominal fat distribution and improves insulin sensitivity. **Diabetologia**, v.45, p.369-377, 2002.

- SUNDRAM, K.; ISMAIL, A.; HAYES, K.C.; JEYAMALAR, R.; PATHMANATHAN, R. *Trans* (elaidic) fatty acids adversely affect the lipoprotein profile relative to specific saturated fatty acids in humans. **Journal of Nutrition**, v.127, n.3, p.514s-520s, 1997.
- TA, C.A.; ZEE, J.A.; DESROSIERS, T.; MARIN, J.; LEVALLOIS, P.; AYOTTE, P.; POIRIER, G. Binding capacity of various fibre to pesticide residues under simulated gastrointestinal conditions. **Food and Chemical Toxicology**, v.37, p.1147-1151, 1999.
- TERANO, T.; HIRAI, A.; HAMAZAKI, T.; KOBAYASHI, S.; FUJITA, T.; TAMURA, Y.; KUMAGAI, A. Effect of oral administration of highly purified eicosapentaenoic acid on platelet function, blood viscosity and red cell deformability in healthy human subjects. **Atherosclerosis**, v.46, p.321-331, 1983.
- THIBAUT, J.F.; LAHAYE, M.; GUILLON, F. **Physicochemical properties of food plant cell walls**. In T.F. SCHWEIZER; C. EDWARDS, Dietary fibre, a component of food. Nutritional function in health and disease. ILSI Europe (p.21-39). Berlin: Springer-verlag. 1992.
- THOMAS, J.M.; THOMAS, W.J. **Principles and practice of heterogeneous catalysis**. Wiley-VCH, 1997.
- TOMA, R.B.; CURTIS, D.J. Dietary fiber: effect on mineral bioavailability. **Food Technology**, v.2, p.111-116, 1986.
- TONELI, J.T.C.L.; MÜRR, F.E.X.; MARTINELLI, P.; DAL FABBRO, I.M.; PARK, K.J. Optimization of a physical concentration process for inulin. **Journal of Food Engineering**, v.80, p.832-838, 2007.
- TONELI, J.T.C.L.; PARK, K.J.; MURR, F.E.X.; NEGREIROS, A.A. Efeito da umidade sobre a microestrutura da inulina em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.28, n.1, p.122-131, 2008.
- TOPALLAR, H.; BAYRAK, Y. Investigation of Adsorption Isotherms of Myristic, Palmitic and Stearic Acids on Rice Hull Ash. **Turkish Journal of Chemistry**, v.23, p.193-198, 1999.
- TRAUTWEIN, E.A.; RIECKHOFF, D.; ERBERSDOBLER, H.F. Dietary inulin lowers plasma cholesterol and triacylglycerol and alters biliary bile acid profile in hamsters. **The Journal of Nutrition**, v.128, p.1937-1943, 1998.
- TREYBAL, R.E. **Mass transfer operations**. 3rd Ed. McGrall Hill, 1981.
- TROWELL, H. Ischemic heart disease and dietary fibre. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.25, p.926-932, 1972.
- TROWELL, H.; SOUTHGATE, D.A.T.; WOLEVER, T.M.S.; LEEDS, A.R.; GASSULL, M.A.; JENKINS, D.J.A. Dietary fiber redefined. **The Lancet**, v.307, p.967, 1976.
- TSAI, S.K.; CHAN, P.; LEE, T.Y.; YUNG, J.M.; HONG, C.Y. Trilinolein improves erythrocyte deformability during cardiopulmonary bypass. **British Journal of Clinical Pharmacology**, v.37, p.457-459, 1994.
- TUNGLAND, B.C.; MEYER, D. Nondigestible oligo- and polysaccharides (dietary fiber): their physiology and role in human health and food. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v.3, p.90-109, 2002.
- VACLAVIK, V.A.; CHRISTIAN, E.W. **Essential of food science. Food science text series**. 2rd Ed. Kluwer Academic/Plenun Publishers. 2003. 482p.

- VAN BEINUM, W.; BEULKE, S.; BROWN, C.D. Pesticide sorption and desorption by lignin described by an intraparticle diffusion model. **Environmental Science and Technology**, v.40, p.494-500, 2006.
- VAN DEN BERG, H.; FAULKS, R.; GRANADO, H.F.; HIRSCHBERG, J.; OLMEDILLA, B.; SANDMANN, G.; SOUTHON, S.; STAHL, W. The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and the likely systemic effects. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.80, p.880-912, 2000.
- VAN HET HOF, K.H.; WEST, C.E.; WESTSTRATE, J.A.; HAUTVAST, J.G. Dietary factors that affect the bioavailability of carotenoids. **Journal of Nutrition**, v.130, p.503-506, 2000.
- VAN SOEST, P.J. **Nutritional ecology of the ruminant**. 2nd Ed. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1994. 476p.
- VANDERHOOF, J.A. Immunonutrition: the role of carbohydrates. **Nutrition Research**, New York, v.14, n.7/8, 1998.
- VARGAS, F.D.; LÓPEZ, O.P. **Natural colorants for food and nutraceutical uses**. CRC Press. 2003. 327p.
- VESSBY, B.; ARO, A.; SKARFORS, E.; BERGLUND, L.; SALMINEN, I.; LITHELL, H. The risk to develop NIDDM is related to the fatty acid composition of the serum cholesterol esters. **Diabetes**, v.43, p.1353-1357, 1994.
- VESSBY, B.; UUSITUPA, M.; HERMANSEN, K.; RICCARDI, G.; RIVELLESE, A.A.; TAPSELL, L.C. et al. Substituting dietary saturated for monounsaturated fat impairs insulin sensitivity in healthy men and women: The Kanwu Study. **Diabetologia**, v.44, p.312-319, 2001.
- VINARDELL, M.P.; UGARTONDO, V.; MITJANS, M. Potential applications of antioxidant lignins from different sources. **Industrial Crops and Products**, v.27, p.220-223, 2008.
- VOSS, A.; REINHART, M.; SANKARAPPA, S.; SPRECHER, H. The metabolism of 7,10,13,16,19-docosapentaenoic acid to 4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic acid in rat liver is independent of a 4-desaturase. **Journal of Biological Chemistry**, v.266, p.19995-20000, 1991.
- XIE, K.; HOU, A.; SUN, Y. Chemical and morphological structures of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. **Carbohydrate Polymers**, v.70, p.285-290, 2007.
- WALKER, A.R.P. Effect of high crude fiber intake on transit time and the absorption of nutrients in South African Negro schoolchildren, **American Journal of Clinical Nutrition**, v.28, p.1161-1169, 1975.
- WENK, C. The role of dietary fibre in the digestive physiology of the pig. **Animal Feed Science and Technology**, Amsterdam, v.90, n.1, p.21-33, 2001.
- WHELAN, J.; RUST, C. Innovative dietary sources of n-3 fatty acids. **Annual Review of Nutrition**, v.26, p.75-103, 2006.
- WIJENDRAN, V.; HAYES, K.C. Dietary n-6 and n-3 fatty acid balance and cardiovascular health. **Annual Review of Nutrition**, v.24, p.597-615, 2004.
- WOLK, A.; MANSON, J.E.; STAMPFER, M.J.; COLDITZ, G.A.; HU, F.B.; SPEIZER, F.E.; HENNEKENS, C.H.; WILLETT, W.C. Long-term intake of dietary fiber and

decreased risk of coronary heart disease among women. **JAMA**, v.281, p.1998-2004, 1999.

WRICK, K.L.; ROBERSTON, J.B.; VAN SOEST, P.J.; LEWIS, B.A.; RIVERS, J.M.; ROE, D.A.; HACKLER, L.R. The influence of dietary fiber source on human intestinal transit and stool output. **Journal of Nutrition**, v.113, n.8, p.1464-1479, 1983.

YOU, C.S.; PARKER, R.S.; GOODMAN, K.J.; SWANSON, J.E.; CORSO, T.N. Evidence of *cis-trans* isomerization of 9-*cis*- β -carotene during absorption in humans. **American Journal of Clinical Nutrition**, v.64, p.177-183, 1996.

ZAHEDIFAR, M. **Novel uses of lignin and hemicellulosic sugars from acid hidrolysed lignocellulosic materials**. 2006. 255p. Tese (Doctor of Philosophy) – University of Aberdeen. Scotland, 2006.

ANEXOS

ANEXO I – CURVAS PADRÕES DOS ADSORBATOS ESTUDADOS

As curvas padrões correspondentes aos ácidos oléico (A), linoléico (B) e linolênico (C) e β -caroteno (D) estão apresentadas na Figura 32.

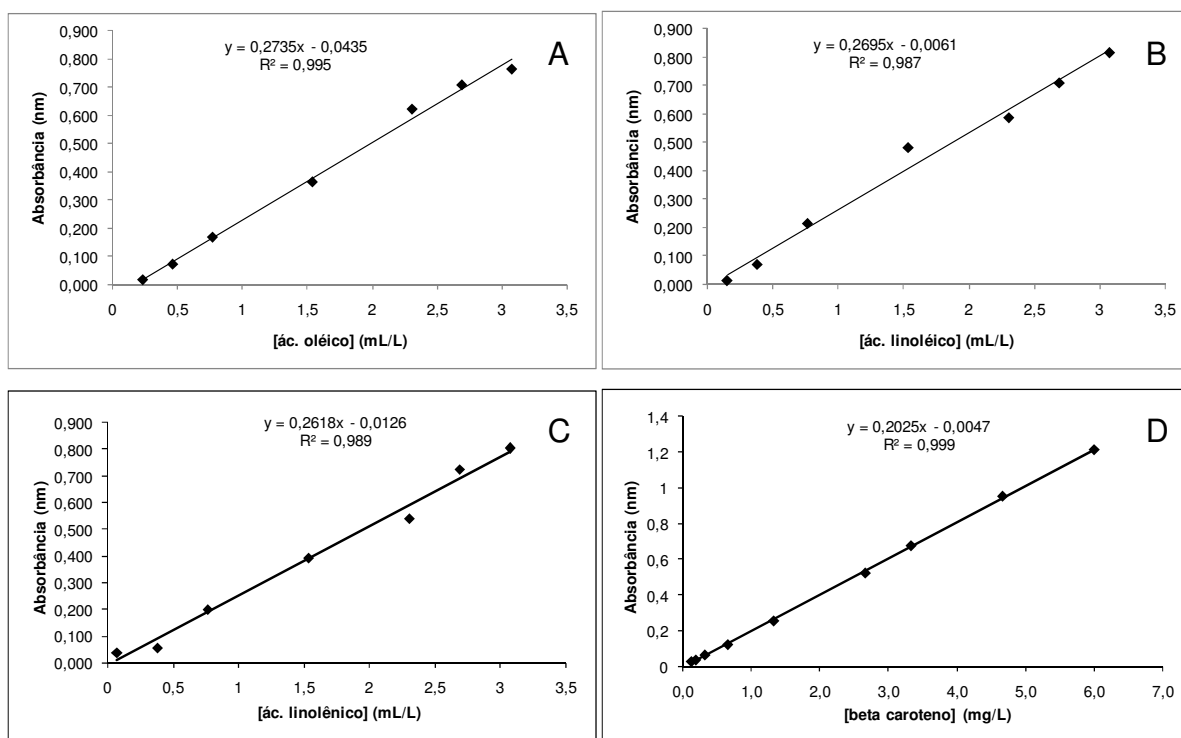


Figura 32. Curvas padrões dos ácidos oléico (A), linoléico (B) e linolênico (C) e β -caroteno (D).

ANEXO II – ANÁLISE TÉRMICA

Geralmente, o comportamento térmico da degradação dos polissacarídeos e materiais vegetais complexos depende da composição química e do estado de transição, os quais ocorrem durante o processamento, assim como da interdependência de ambos os fatores (GODECK; KUNZEK; KABBERT, 2001).

A degradação térmica é uma reação que envolve a ruptura das ligações da cadeia principal, bem como em cadeias laterais. A ligação C-C é uma das mais resistentes a esta degradação. A presença de átomos de hidrogênio na molécula do polímero (macromolécula) diminui a energia da ligação C-C, motivo pelo qual os hidrocarbonetos de alto peso molecular e seus derivados possuem comparativamente baixa estabilidade, sendo facilmente degradados com o aquecimento em temperaturas mais altas (TAGER, 1978).

Os termogramas das Figuras 33, 35, 37, 39 e 41 apresentam as curvas de ATG e ATD da pectina, inulina, xilana, celulose e lignina, respectivamente. Essas curvas correspondem à perda de massa em função do tempo e o comportamento térmico da curva (endo e exotérmica), respectivamente.

As curvas correspondentes à análise de DSC estão apresentadas nas Figuras 34, 36, 38, 40 e 42, para as fibras: pectina, inulina, xilana, celulose e lignina, respectivamente. As variações de energia que as fibras citadas sofrem podem ser visualizadas através destas curvas.

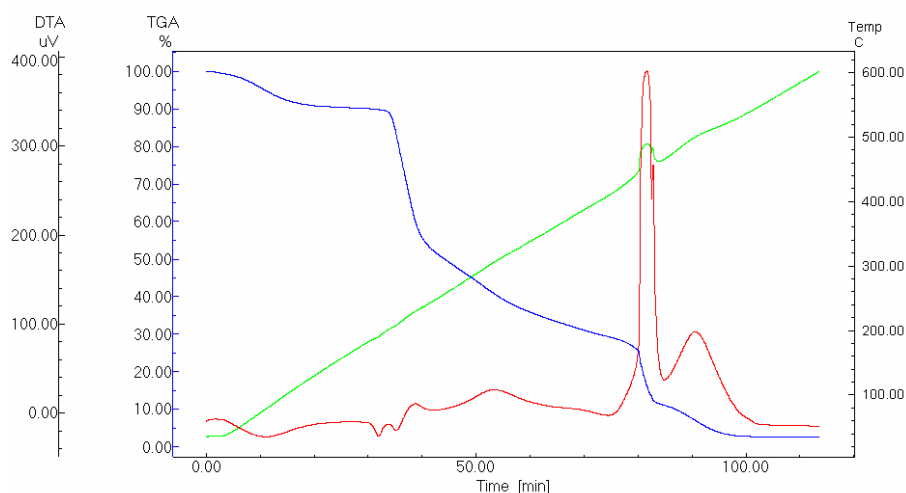


Figura 33. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da pectina. A linha verde representa a evolução da temperatura.

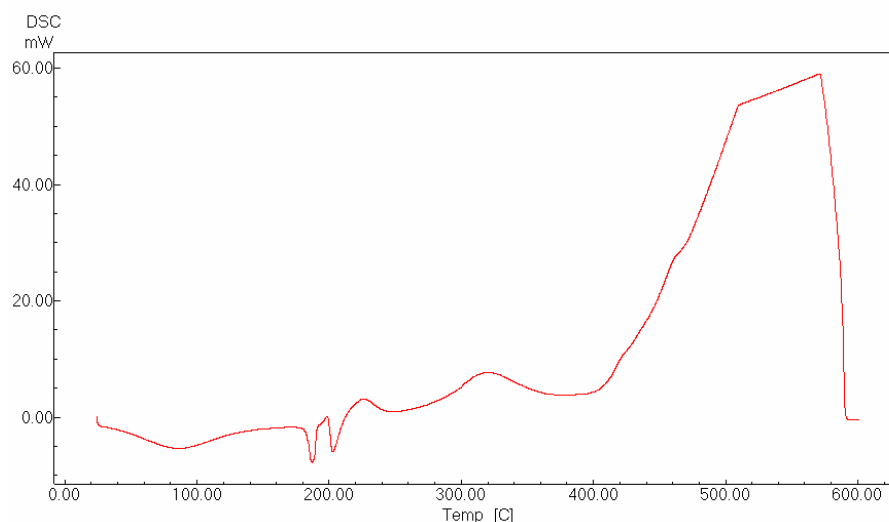


Figura 34. Curva DSC da pectina.

A partir das curvas térmicas da pectina (Figura 33) observa-se que as perdas de massa ocorreram em várias regiões distintas, as quais variaram de 8,4 a 38,7% em temperaturas entre 50 e 500°C. A primeira região apresentou uma temperatura média de 75°C (9,1%), referente à perda de água (umidade). As perdas de massa seguintes são observadas em $T \geq 200^\circ\text{C}$ (perda de massa máxima de 38,7% a 218°C) e são características da remoção de constituintes orgânicos.

Einhorn-Stoll e Kunzek (2009) estudaram a degradação térmica de pectinas cítricas com alto grau de metoxilação e de seus derivados. De acordo com o estudo, as pectinas não modificadas (padrões) apresentaram degradação em temperatura inicial de 234°C, com pico máximo em 250°C e, temperatura final de 262°C. A perda de massa durante a degradação térmica foi de aproximadamente 70%.

Na curva de DSC da pectina (Figura 34) verificou-se a presença de picos endotérmicos e exotérmicos. O primeiro pico foi endotérmico (85,7°C), com variação de energia de 213 J/g, enquanto o último foi exotérmico (571°C), com uma variação de energia de 660 J/g.

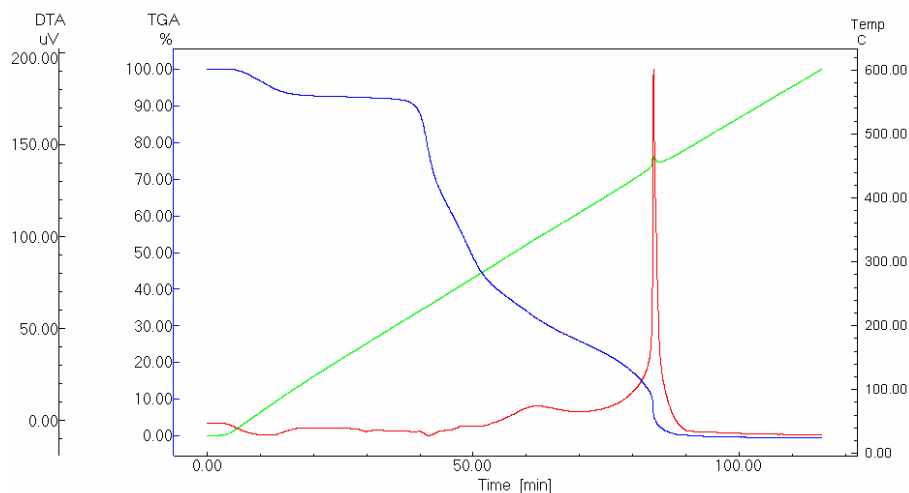


Figura 35. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da inulina. A linha verde representa a evolução da temperatura.

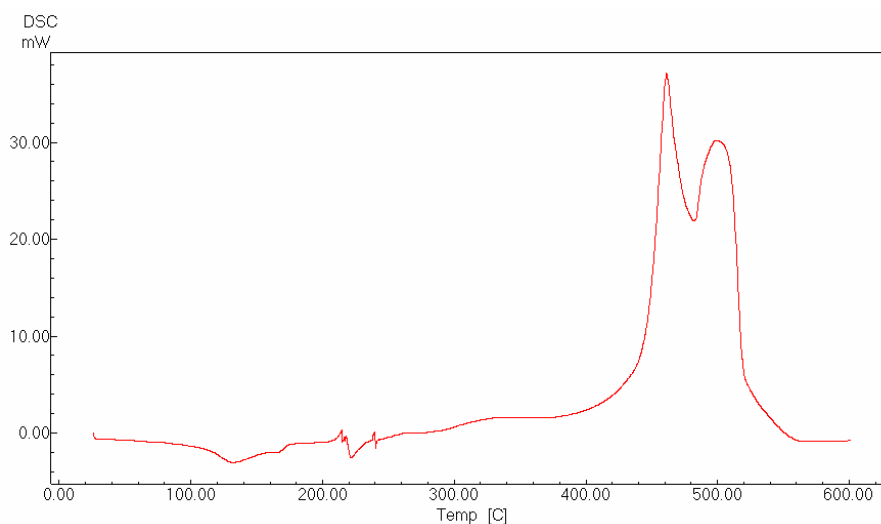


Figura 36. Curva DSC da inulina.

De acordo com a Figura 35, a primeira decomposição da inulina, referente à perda de água (umidade), ocorreu a 65°C, com perda de massa de 7,6%. A segunda decomposição, referente a perda de material orgânico, ocorreu a 242°C, com perda de 67%. O terceiro evento de decomposição, referente ao material carbonizado (inorgânico), ocorreu a 445°C, com perda de massa de 25%. Ocorreram quatro picos (dois endotérmicos e dois exotérmicos), sendo que após 80 min de análise, o pico máximo (exotérmico) começou a se formar, se estendendo até 90 min.

Na curva de DSC para inulina (Figura 36) houve a formação de picos endotérmicos e exotérmicos, entre os quais a maior variação de energia foi observada nos dois últimos picos (exotérmicos), 434 J/g (a 461 °C) e 338 J/g (a

500°C), respectivamente. A presença desses picos endo e exotérmicos podem estar associadas a um rearranjo estrutural na cadeia molecular da referida fibra.

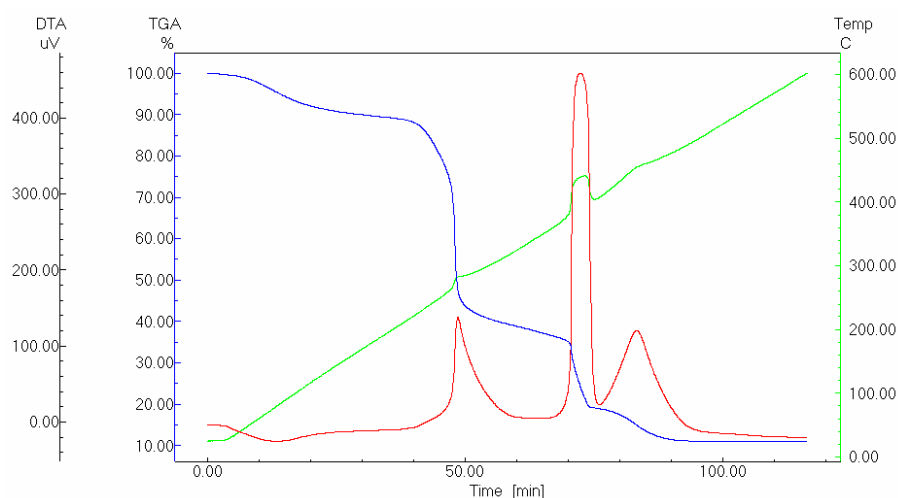


Figura 37. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da xilana. A linha verde representa a evolução da temperatura.

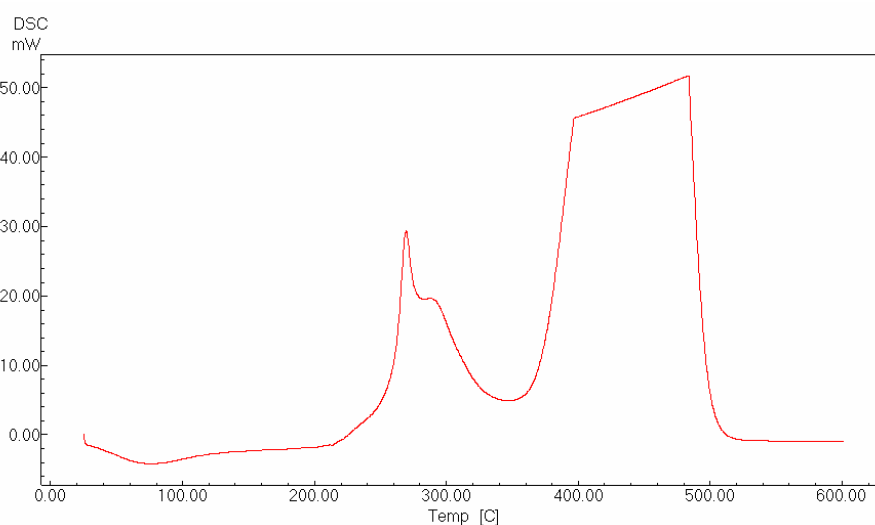


Figura 38. Curva DSC da xilana.

Verifica-se a partir das curvas de análise térmica da xilana (Figuras 37), perdas de massa de 9 a 54% entre 81 e 451°C, em quatro regiões distintas. De acordo com a curva de ATD, observou-se que a mesma apresentou um primeiro pico endotérmico no início da análise e, em seguida, outros três exotérmicos.

Na curva de DSC da xilana (Figura 38) pode-se notar a presença de um pico endotérmico e dois exotérmicos. O primeiro pico (endotérmico) teve início a 35°C e finalizou em 113°C (pico máximo em 76°C). Quanto aos picos exotérmicos, os mesmos se apresentam bem definidos quando comparados ao endotérmico, e se

apresentaram em uma faixa de temperatura entre 259 a 274 °C (com pico máximo em 269 °C), para o segundo e, iniciando a 377 °C e terminando em 497 °C (pico máximo em 484 °C), para o terceiro pico. A variação de energia dos três picos foi de 126 J/g, 57 J/g e, 4,8 KJ/g, respectivamente.

Estudos realizados por Di Blasi e Lanzetta (1997), referentes à degradação térmica de xilana e seus derivados, mostraram a existência de um mecanismo de decomposição em dois passos. Durante o processo de degradação ocorre clivagem do grupo glicosídico, polimerização das unidades de glicose, decomposição parcial do açúcar, entre outras reações favorecidas pelo aumento da temperatura.

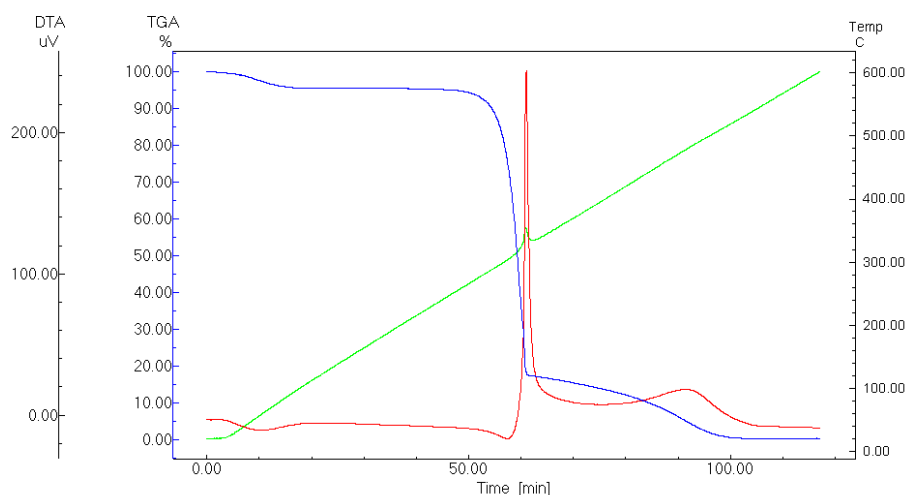


Figura 39. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da celulose. A linha verde representa a evolução da temperatura.

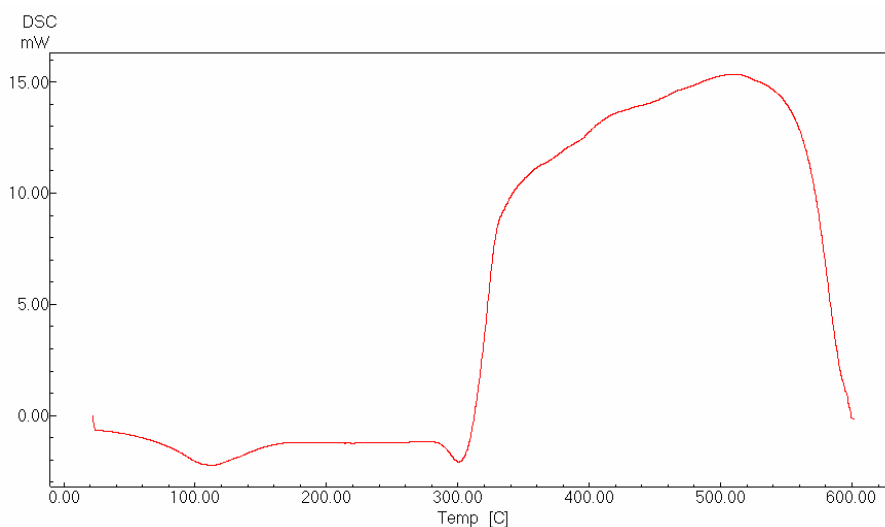


Figura 40. Curva DSC da celulose.

Muitas propriedades dos materiais são dependentes da estrutura da superfície e de modificação química que o mesmo pode sofrer. A fibra de celulose é um dos materiais naturais com diferentes aplicações. Modificação química da celulose pode mudar suas estruturas químicas e morfológicas para diferentes propositos (FU et al., 2001; LEE; KIM, 2001; LOU; ZHANG; CHEN, 2003; KULPINSKI, 2005).

De acordo com as curvas (Figura 39), a celulose perdeu massa em três regiões distintas. A primeira perda de massa foi de 4,6% a 50°C, com evento endotérmico associado nos primeiros minutos da análise. Segundo Wolters e Emmerich (2007) essa primeira perda é atribuída à saída de água adsorvida a superfície e/ou nas multicamadas. A segunda perda de massa foi de 77,7% a 313°C, enquanto a terceira perda (17,2%) ocorreu a 450°C. A segunda perda de massa pode estar relacionada à perda de material orgânico (rearranjo da estrutura molecular das fibras, quebra de ligações glicosídicas que unem os carboidratos) e, a terceira correspondente à perda de material inorgânico (cinzas).

A Figura 40 representa a curva DSC da celulose, na qual pode-se notar a presença de dois picos endotérmicos e um exotérmico. O primeiro pico endotérmico teve início a 69°C e finalizou em 152°C (pico máximo em 111°C), enquanto que o segundo começou em 287°C e terminou em 326°C (pico máximo em 301°C). Quanto ao pico exotérmico, o mesmo se apresenta bem amplo quando comparado aos dois endotérmicos, estando em uma faixa de temperatura de aproximadamente 330 a 533°C (com pico máximo em 511°C). A variação de energia dos três picos foi de 130, 284 e 166 J/g, respectivamente.

As mudanças endotérmicas observadas na curva de DSC da celulose estão associadas aos processos de sua decomposição, os quais podem ocorrer durante o aquecimento da mesma. A estrutura molecular da celulose apresenta muitas hidroxilas.

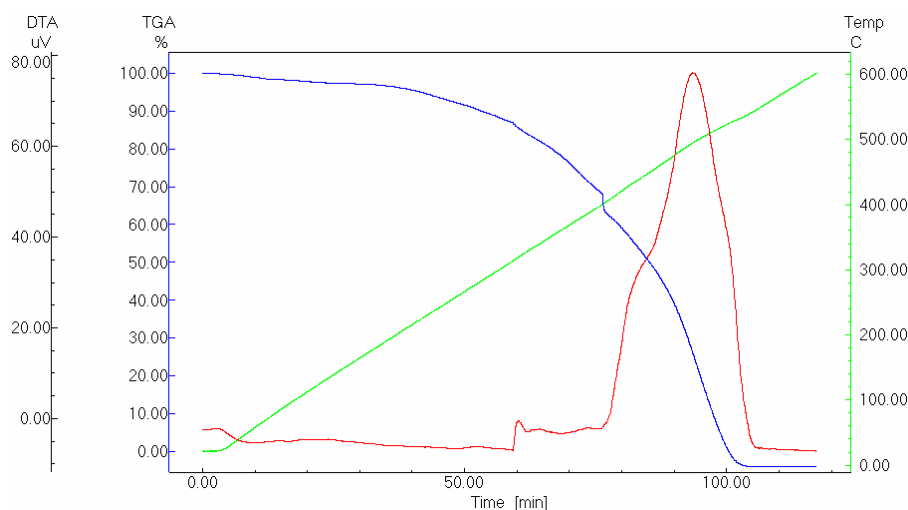


Figura 41. Curvas térmicas (ATG – linha azul e ATD – linha vermelha) da lignina. A linha verde representa a evolução da temperatura.

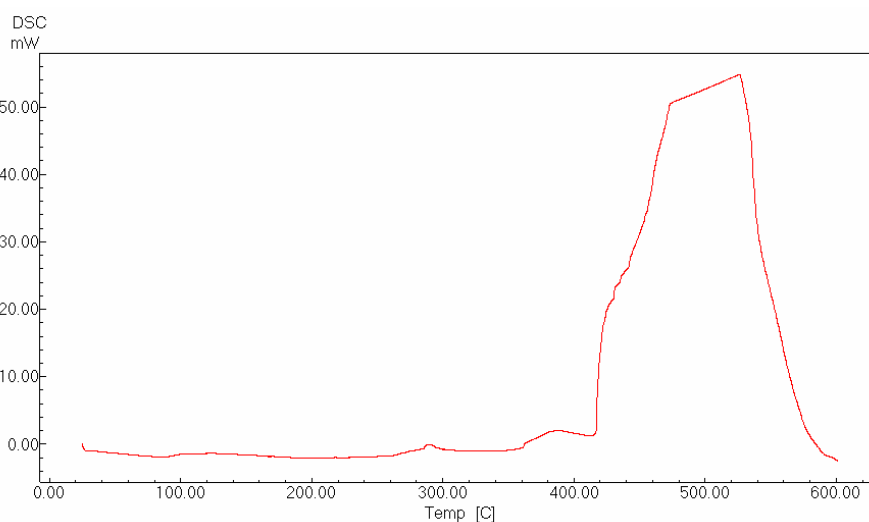


Figura 42. Curva DSC da lignina.

As propriedades térmicas da lignina foram também estudadas através da Análise Termogravimétrica (ATG) e pela Calorimetria de Exploração Diferencial (DSC) (Figuras 41 e 42). O comportamento da fibra em questão se apresentou diferentes das demais fibras estudadas, devido sua perda de massa ser constante até a aproximadamente 500 °C. A amostra começou a perder massa (2,8%) a 29 °C e alcançou perda máxima em 485 °C (72%).

A perda de massa inicial (Figura 41) foi causada pela perda da umidade e de outros constituintes voláteis. Segundo Chen, Pakdel e Roy (2001) e Jakab, Faix e Till (1997), ácido fórmico, formaldeído, dióxido de carbono e água podem ser

identificados entre os compostos voláteis liberados durante a primeira etapa de decomposição.

A segunda etapa de degradação conduz à saturação e à decomposição de anéis aromáticos, ruptura das ligações C-C e, liberação de água, CO₂ e CO, provocando rearranjos estruturais. Metano e metanol são formados igualmente (JAKAB; FAIX; TILL, 1997).

Analisando a curva de DSC da lignina, notou-se que um pico exotérmico predominou no decorrer da análise. Por se tratar de uma amostra padrão, porém não totalmente pura, a presença do pequeno pico exotérmico em temperatura de 288 °C pode ser atribuída à decomposição da hemicelulose, enquanto que os outros dois picos exotérmicos, em temperaturas acima de 300 °C, estão relacionados à decomposição da lignina; principalmente de seus anéis aromáticos.

ANEXO III - TESTES PRELIMINARES

III.1 Solubilidade das fibras alimentares

Com objetivo de avaliar o comportamento da solubilidade das fibras estudadas (pectina, inulina, xilana, celulose e lignina) foram realizados testes de solubilidade das mesmas em água e solventes orgânicos.

Água ultrapura foi utilizada como solvente nos testes de solubilidade a fim de simular o mesmo que acontece com essas fibras na presença de solução tampão fosfato pH 7. A capacidade que as fibras alimentares apresentam em reter água na sua estrutura indica a sua maior ou menor solubilidade. O interessante é que as fibras estudadas apresentem a menor solubilidade possível no solvente testado, facilitando assim a separação do adsorvente (fibra), após o contato com a solução contendo o adsorbato.

O comportamento das fibras alimentares: celulose, lignina e xilana está diretamente relacionado com as características de suas estruturas moleculares. Por se tratar de fibras insolúveis, as quais apresentam estruturas mais rígidas quando comparadas às solúveis (pectina e inulina), a solubilidade em água das mesmas foi menor, sendo, no máximo, 30%.

A variação nos resultados para a pectina, tanto em relação aos ensaios quanto em relação às diluições, está relacionada à capacidade de formação de gel que esta fibra apresenta quando em contato com a água. Em alguns ensaios, a água, adicionada à pectina, não conseguiu entrar em contato com toda a massa de fibra, fato este que justifica a alta variação na solubilidade da referida fibra. A partir desse resultado, desidiu-se por não utilizar a pectina no estudo de adsorção, visto que a dificuldade de manipulação desta fibra (separação do adsorvente) poderia levar a resultados incoerentes.

O teste para solubilidade das fibras alimentares em água foi realizado sob refrigeração (4 °C) durante a etapa de centrifugação, porém o resfriamento não é adequado neste processo devido à mudança de solubilidade das fibras, acarretando a precipitação do soluto e, conseqüentemente diminuindo a solubilidade das mesmas. Por exemplo, no caso da inulina ocorre uma precipitação dos frutooligossacarídeos provocada pela redução da temperatura. A diminuição da temperatura foi eliminada dos ensaios de adsorção para que não haja interferência

da mesma em relação à capacidade de adsorção dos adsorbatos nas fibras alimentares.

Dentre os cinco solventes orgânicos estudados (hexano, metanol, etanol, acetona e clorofórmio), o hexano foi o que obteve melhores resultados em relação à solubilidade das fibras, devido a baixa solubilidade destas no mesmo. A partir desses resultados, o hexano foi o solvente selecionado para a etapa de extração dos compostos lipossolúveis (ácidos graxos e β -caroteno) no processo de adsorção. Nesta seleção, também levou-se em consideração a baixa polaridade deste solvente, permitindo assim, uma maior afinidade com a fração lipossolúvel e menor afinidade com as fibras.

A seleção deste solvente foi feita pela sua afinidade com os adsorbatos, pela sua eficiência no processo de extração de substâncias apolares e pela simplicidade de uso. Isso facilita a difusão do adsorbato no solvente permitindo a separação entre adsorvente e adsorbato durante o processo de extração.

III.2 Estudo da interação entre adsorbato e adsorvente

A proporção adsorbato/adsorvente e as condições de tempo e temperatura; além do ambiente que proporcionou o contato adsorbato/adsorvente foram determinadas através dos testes preliminares de interação dos mesmos. Resultados alcançados nos testes preliminares de interação adsorbato/adsorvente não foram satisfatórios devido à falta de alguns ajustes nas etapas do estudo em questão.

No primeiro teste, a solução padrão contendo solução tampão pH 7, emulsificante Tween® 80 e adsorbato não foi adequada para o processo devido aos adsorbatos não serem completamente solubilizados em solução aquosa (tampão pH 7 e emulsificante Tween® 80), o que acarretou na formação de micelas (para os ácidos graxos) e partículas em suspensão (para o β -caroteno). Em consequência da pouca solubilidade dos adsorbatos na solução, as quantidades dos mesmos quando colocadas em contato com a fibra alimentar não foram uniformes em suas replicatas, favorecendo assim, resultados sem repetibilidade.

A partir do segundo teste de interação adsorbato/adsorvente pode-se observar resultados mais coerentes em relação ao primeiro. A utilização de éter etílico proporcionou o contato entre adsorbato e adsorvente sem interferir no processo, uma vez que este solvente foi totalmente evaporado. Após a evaporação

do éter etílico, a parede do eppendorf se apresentou com resíduo de adsorbato resultante da evaporação do éter, o que acarretou em uma quantificação não apenas de adsorvido e, sim de adsorvido e adsorbato que não entrou em contato com a fibra alimentar. Daí a necessidade de uma troca de eppendorf para a continuação do processo de adsorção, afim de no final, quantificar apenas o que foi adsorvido na fibra alimentar.

Apesar dos eppendorf's proporcionarem uma reduzida área de contato entre adsorbato e adsorvente, os mesmos foram os que proporcionaram melhor manipulação durante todas as etapas dos ensaios de adsorção.

Quanto à temperatura de secagem utilizada para evaporação do restante de solução tampão colocada em contato com a fibra alimentar, a mesma foi considerada elevada (105°C), uma vez que as fibras, ao final desta etapa, se apresentavam muito secas, comprometendo, então, a etapa de extração.