



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

TELMA DOS SANTOS COSTA

**ESTUDO *IN VITRO* DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS
FENÓLICOS EM FIBRAS ALIMENTARES**

BELÉM

2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

TELMA DOS SANTOS COSTA

***ESTUDO IN VITRO* DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS
FENÓLICOS EM FIBRAS ALIMENTARES**

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

ORIENTADOR

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena – UFPA

Co-ORIENTADOR

Prof. Dr. Hervé Rogez – UFPA

BELÉM

2009



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

TELMA DOS SANTOS COSTA

**ESTUDO *IN VITRO* DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS
EM FIBRAS ALIMENTARES**

BANCA EXAMINADORA:

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

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

**Prof. Dr. Lourivaldo Silva Santos
(FQ/ICEN/UFPA – Membro)**

**Prof. Dr. Evaldo Martins da Silva
(Pesquisador DCR/CNPq – Membro)**

**Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
(FEQ/ITEC/UFPA)**

“Feliz daquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”

Cora coralina

“Pros erros há perdão; pros fracassos, chance; pros amores impossíveis, tempo. De nada adianta cercar um coração vazio ou economizar alma. O romance cujo fim é instantâneo ou indolor não é romance. Não deixe que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando, porque embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive, já morreu.”

Luis Fernando Veríssimo

Aos meus amados pais, Mazildo e Maria do Carmo, e aos meus irmãos Elizama, Aclyce e Júnior e a meu sobrinho Eduardo Neto, por todo amor, carinho, exemplo, dedicação e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, por sua infinita bondade, por ter me dado forças e me guiado por este longo caminho. E por ter colocado em minha vida pessoas tão especiais.

Aos meus pais, Mazildo e Maria do Carmo, irmãos Elizama, Aclyce, Júnior e meu sobrinho Eduardo Neto, por estarem sempre ao meu lado. Vocês são minha fortaleza. Nunca quis ser o orgulho da família, no entanto, sempre quis dar o mínimo de orgulho a vocês, isto me incentivou a aproveitar todas as oportunidades que a mim foram dadas. O meu agradecimento transcende as palavras e alcança todo infinito.

Aos meus avós, tios(as) e primos(as), que também sempre me incentivaram, dando-me forças para que conseguisse superar as dificuldades. Todos vocês são muito especiais na minha vida.

Sou eternamente grata a Hamilton Farias, pelo amor, incentivo e compreensão.

A meu orientador, Professor Rosinelson Pena e co-orientador Hervé Rogez, pelos ensinamentos e amizade, por ter acreditado em mim, por mostrar-me que sempre é possível melhorar, bem como por ter sempre me apoiado e motivado durante o percurso deste projeto.

Aos professores, Evaldo Martins, Alessandra Lopes, Luiza Meller, Jesus Souza e Antônio Manoel que se fizeram presentes e que de alguma forma sempre contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico. Agradeço também pelos conselhos valiosos e as conversas agradáveis.

Ao CNPq pela bolsa concedida para a realização deste projeto.

Aos amigos inesquecíveis que me acompanham desde a graduação, Lícia Amazonas, minha irmã de coração; Wellington Melo, pessoa amada por todos; e Heloísa Reis, companheira e irmã de adsorção, missão quase impossível! À Sueli Nanba, que, embora, não mas no âmbito acadêmico, sempre esteve presente apoiando e incentivando a continuar, principalmente pelo exemplo de pessoa guerreira que é.

Aos grandes amigos Renan, Johnatt, Luizinha, Priscilla e Jardilene, por serem tão especiais e por tornarem tudo mais alegre.

Aos amigos Caroline, Rogério, Priscilla Barbosa e Darly, pela ajuda nos experimentos. A Socorro Lopes, Antonio Alves e Saulo, meu muito obrigada pela cordialidade dada diariamente. A todos os amigos do PoGAL e Usina de Alimentos, obrigada pela amizade e pelos momentos de descontração que vivemos juntos.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de realizar o Mestrado na UFPA. Agradeço a todos os professores e funcionários.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para que esta etapa fosse cumprida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química da pectina.....	19
Figura 2. Estrutura química da inulina.....	20
Figura 3. Estrutura química da celulose.....	22
Figura 4. Unidades fenilpropano precursoras da lignina.....	22
Figura 5. Estrutura química da lignina.....	23
Figura 6. Estrutura química da xilana.....	24
Figura 7. Via do ácido chiquímico para biossíntese de compostos fenólicos e alguns alcalóides.....	26
Figura 8. Estrutura química da catequina.....	28
Figura 9. Estrutura química do ácido caféico.....	29
Figura 10. Estrutura química do ácido ferrúlico.....	29
Figura 11. Tipos de separação de equilíbrio de adsorção (q_e = concentração sorvida e C_e = concentração em solução).....	31
Figura 12. Tipos de isotermas de sorção para gases.....	35
Figura 13. Classificação das isotermas de adsorção.....	35
Figura 14. Cromatograma por CLAE referente aos padrões de catequina (1), ácido caféico (2) e ácido ferrúlico (3). Detecção a 270 nm.....	46
Figura 15. Comportamento cinético de adsorção da catequina em celulose.....	47
Figura 16. Comportamento cinético de adsorção de ácido caféico em celulose.....	48
Figura 17. Comportamento cinético de adsorção de ácido ferrúlico em celulose.....	48
Figura 18. Comportamento cinético de adsorção da catequina em xilana.....	49
Figura 19. Comportamento cinético de adsorção do ácido caféico em xilana.....	50
Figura 20. Comportamento cinético de adsorção do ácido ferrúlico em xilana.....	51
Figura 21. Isoterma de adsorção de catequina em celulose. (a) Langmuir e (b) Freundlich.....	53
Figura 22. Isoterma de adsorção de ácido caféico em celulose. (a) Langmuir e (b) Freundlich.....	54
Figura 23. Isoterma de adsorção de ácido ferrúlico em celulose. (a) Langmuir e (b) Freundlich.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Evolução do conceito de fibras alimentares e métodos de análise.....	16
Tabela 2. Algumas fontes alimentícias de antioxidante.....	25
Tabela 3. Principais classes e fontes de compostos fenólicos.....	27
Tabela 4. Atividade antioxidante de alguns compostos fenólicos padrões.....	28
Tabela 5. Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física.....	33
Tabela 6. Calores de adsorção segundo diferentes autores.....	34
Tabela 7. Classificação dos poros segundo o diâmetro.....	36
Tabela 8. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para catequina, ácido caféico e ácido ferrúlico.....	45
Tabela 9. Capacidade de adsorção da catequina em celulose, a diferentes níveis de pH.....	47
Tabela 10. Capacidade de adsorção do ácido caféico em celulose, a diferentes níveis de pH.....	47
Tabela 11. Capacidade de adsorção do ácido ferrúlico em celulose, a diferentes níveis de pH.....	48
Tabela 12. Capacidade de adsorção da catequina em xilana, a diferentes níveis de pH.....	49
Tabela 13. Capacidade de adsorção do ácido caféico em xilana, a diferentes níveis de pH.....	50
Tabela 14. Capacidade de adsorção do ácido ferrúlico em xilana, a diferentes níveis de pH.....	50
Tabela 15. Capacidade de adsorção da catequina em celulose, a diferentes níveis de pH.....	53
Tabela 16. Capacidade de adsorção do ácido caféico em celulose, a diferentes níveis de pH.....	53
Tabela 17. Capacidade de adsorção de ácido ferrúlico em celulose, em diferentes níveis de pH.....	54
Tabela 18. Valores das constantes de Langmuir e Freundlich.....	55

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 FIBRAS ALIMENTARES	15
2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS ALIMENTARES	18
2.2.1 Fibras solúveis	18
2.2.2 Fibras insolúveis	21
2.3 COMPOSTOS FENÓLICOS	24
2.3.1 Compostos fenólicos de fontes vegetais	25
2.3.2 Principais compostos fenólicos	26
2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE FISIOLOGIA DA DIGESTÃO.....	30
2.5 ADSORÇÃO.....	30
2.5.1 Material adsorvente	31
2.5.2 Interações de superfície	32
2.5.3 Isotermas de adsorção	34
2.5.3.1 Isoterma de Langmuir	37
2.5.3.2 Isoterma de Freundlich	37
2.5.4 Fatores que afetam a adsorção	38
2.5.5 Cinética do processo de adsorção	38
3 MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1 MATERIAL	40
3.1.1 Material adsorvente	40
3.1.2 O adsorbato	40
3.1.3 Solvente e condições do processo	40
3.2 MÉTODOS	41
3.2.1 Teste preliminar	41
3.2.2 Estudo da cinética de adsorção	41
3.2.3 Obtenção das isotermas de adsorção	42
3.2.4 Quantificação dos compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)	43
3.2.5 Tratamento estatístico e predição das isotermas de adsorção	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 TESTES PRELIMINARES.....	45

4.2 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS	45
4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	46
4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E MODELAGEM	53
4.5 CONSIDERAÇÕES FISIOLÓGICAS	56
5 CONCLUSÕES	57
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	58
REFERÊNCIAS.....	59

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade de adsorção dos compostos fenólicos (catequina, ácido caféico e ácido ferrúlico) em fibras dietéticas (celulose e xilana). A capacidade de adsorção foi avaliada usando isotermas e cinética de adsorção. Na cinética de adsorção foi utilizada solução contendo 100mg/L de compostos fenólicos com tempo de contato que variou de 10 a 120 minutos em pH 2,0, 4,5 e 7,0. Para as isotermas de adsorção a concentração de compostos fenólicos variaram entre 10 a 80 mg/L a 60 minutos, a pH 2,0 e 7,0. Ambos os processos (isotermas e cinética de adsorção) foram realizados sob agitação mecânica (150 rpm) à temperatura de 36°C. A concentração de compostos fenólicos foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Neste trabalho foi observado que a adsorção dos compostos fenólicos em fibras ocorreu rapidamente e mudou em função do pH. Ambos os fatores caracterizam ocorrência de adsorção química (quimissorção). Os compostos fenólicos apresentaram maior afinidade pelas fibras em pH 2. O ácido caféico apresentou a maior capacidade de adsorção quando comparado aos outros compostos fenólicos estudados. A celulose e xilana apresentaram comportamento semelhante como adsorvente. A máxima adsorção dos compostos fenólicos foi de 0,978 mg/g de adsorvente (60 minutos). Não houve diferença significativa para adsorção de ácido caféico entre celulose e xilana (pH 2; 4,5 e 7) e entre catequina e ácido ferrúlico sobre xilana (pH 2 e 4,5) para $p < 0,05$. Os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem aos dados experimentais com $R^2 > 0,9$, exceto para as isotermas de adsorção do ácido caféico (pH 7). O erro relativo mostrou a não repetibilidade dos testes experimentais, que pode ser atribuído à complexidade da interação adsorbato/adsorvente.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the adsorption capacity the phenolic compounds (catechin, caffeic and ferulic acid) on dietary fibers (cellulose and xylan). The adsorption capacity was evaluated using adsorption kinetics and adsorption isotherms. In the adsorption kinetics were used solution containing 100mg/L of phenolic compounds with contact time evaluated ranged of 10 to 120 minutes in pH 2.0; 4.5 and 7.0. To the adsorption isotherms the concentration of phenolic compounds ranged between 10 to 80 mg/L at 60 minutes, to pH 2.0 and 7.0. Both processes (adsorption kinetics and adsorption isotherms) were accomplished using mechanical agitation (150 rpm) at temperature of 36 °C. The concentration phenolic compounds were determined by high performance liquid chromatography (HPLC). In this work was observed that the adsorption of the phenolic compounds on fibers occurred quickly and changed in function to pH. Both factors characterize occurrence of chemical adsorption (chemisorption). Phenolic compounds showed higher affinity to fibers at pH 2. The caffeic acid presented the highest adsorption capacity when compared to other phenolic compounds studied. Cellulose and xylan showed similar behavior as adsorbent. The maximum adsorption of phenolic compounds was 0.978 mg/g of adsorbent (60 minutes). There wasn't significant difference to adsorption of caffeic acid between cellulose and xylan (pH 2; 4.5 and 7) and between catechin and ferulic acid on xylan (pH 2 and 4.5) to $p < 0.05$. Langmuir and Freundlich models fitted well to the experimental data only for adsorption of catechin (pH 7) and ferulic acid on cellulose (pH 2 and 7) with $R^2 > 0.9$. The high coefficient of variation pointed for a low repeatability of the experimental tests, which can be attributed to the complexity of interaction between adsorbato/adsorbent.

1 INTRODUÇÃO

O interesse por fibras tem crescido devido aos muitos benefícios que estão relacionados à saúde. Sabe-se que as fibras alimentares reduzem o risco de desenvolvimento de problemas como obesidade, hipertensão, constipação, diabetes do tipo 2 e hiperlipidemia. No entanto, sabe-se também que certas fibras reduzem a biodisponibilidade de minerais, nutrientes e certas drogas, através da interação entre elas e as outras substâncias (WATANABE et al, 2006).

As fibras alimentares são consideradas um complexo de fibras solúveis e insolúveis, em água (TURLEY; DAGGY; DIETSCHY, 1991). Os níveis e tipos de fibras na dieta podem interferir na atividade das carboidrases intestinais, atuando na hidrólise e absorção dos nutrientes (LEVIN, 1989). Os principais tipos de fibras alimentares são os polissacarídeos celulose, hemicelulose, pectinas, gomas, mucilagens, frutooligossacarídeos, inulina, amido resistente e lignina (que não é um polissacarídeo e sim um polímero de ácidos fenólicos) (AMARAL; MAGNONI; CUKIER, 2008).

Os compostos fenólicos têm sido muito estudados devido a sua influência na qualidade dos alimentos. Englobam uma gama enorme de substâncias, entre elas os ácidos fenólicos, os quais, por sua constituição química, possuem propriedades antioxidantes (SOARES, 2002). Segundo Manach (2004), o consumo de certos alimentos pode alterar a biodisponibilidade dos polifenóis. Pode ocorrer uma interação direta entre o polifenol e componentes do alimento, como proteínas e polissacarídeos, interferindo na absorção dos polifenóis. Pesquisadores sugerem que a ingestão mínima total destes compostos em um dia seja de 1g (SILBERBERG, 2006).

Devido a todas as vantagens que os compostos fenólicos e as fibras alimentares apresentam, as indústrias, alimentícia e farmacêutica, demonstram grande interesse por estes bioconstituintes, no entanto não há estudos sobre a sua interação.

A adsorção é um dos processos de separação cada vez mais usado na recuperação, concentração, separação e purificação de compostos, que podem apresentar altos valores agregados, tais como os compostos fenólicos. Esta operação é caracterizada como processo de transferência de massa no qual um ou

mais compostos, presentes em uma fase (líquida, vapor ou gás), são aderidos na superfície de um sólido (GEANKOPLIS, 1993).

Visando avaliar o comportamento da interação entre compostos fenólicos e fibras alimentares, este trabalho tem como objetivo estudar a capacidade de adsorção dos compostos fenólicos: catequina, ácido caféico e ácido ferrúlico sobre as fibras alimentares: celulose e xilana, através da avaliação da cinética e isotermas de adsorção utilizando como variáveis: tipo de fibra, tipo de composto fenólico, pH e concentração da solução de composto fenólico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS ALIMENTARES

O conceito de fibra alimentar (FA) tem sido associado a vários significados ao longo dos anos, resultando em uma discussão internacional baseada nos avanços das técnicas analíticas e novas informações nutricionais e fisiológicas e também nos interesses privados da indústria de alimentos (CHAMP et al, 2003). Inicialmente, o resíduo remanescente da extração dos tecidos vegetais por soluções ácidas ou alcalinas foi chamado de fibra total (WILLIAMS; OLMSTEAD, 1935), embora as medidas do teor de fibra não fossem representativas e exatas.

Hipsley (1953) propôs o termo “*dietary fibre*” (fibra da dieta ou alimentar) e o definiu como a soma de celulose, hemiceluloses e lignina da dieta, mas uma definição mais racional a descreveria como uma mistura química dos polissacarídeos da parede celular e lignina. O conceito mais aceito é o definido por Trowell et al. (1974), que define fibra alimentar como o resíduo remanescente da parede celular vegetal resistente à hidrólise (digestão) pelas enzimas do ser humano, sendo composto por celulose, hemiceluloses, lignina, oligossacarídeos, pectinas e gomas. No entanto, definições alternativas para as fibras continuam sendo propostas.

Um conceito atual de fibras deve levar em conta que, além dos compostos incluídos na definição (polissacarídeos celulósicos e hemicelulósicos e lignina), também escapam ao processo digestivo e chegam não degradados ao cólon, outros constituintes de alimentos. São principalmente proteínas resistentes, amido resistente, polifenóis e compostos de Maillard (CUMMINGS, 1996). Recentemente foram propostos e começaram a ser implantadas definições ou conceitos de fibra (Tabela 1) mais amplos e especialmente mais correlacionados com efeitos fisiológicos.

Há muitos aspectos sobre as propriedades e funções da FA que permanecem sem esclarecimento. Botânicos definem fibra como a parte do organismo das plantas; químicos como um grupo de componentes químicos; consumidores como uma substância com efeitos benéficos a saúde humana; e para a indústria de alimentos e química um objeto de marketing. Estas controvérsias são devido ao fato de que a fibra não é simplesmente um componente químico definido, mas uma combinação de substâncias químicas de distinta composição e estrutura, como

celulose, hemicelulose, lignina, etc. (THEBAUDIN; HARRINGTON; BOURGEOIS, 1997; HEREDIA et al, 2002).

Tabela 1. Evolução do conceito de fibras alimentares e métodos de análise.

Denominação	Vigência	Conceito	Métodos de análise
Fibra bruta/crua	1864 – 1970	Fração não digestível (celulose, lignina)	Tratamentos NaOH e H ₂ SO ₄
Fibra detergente	1970 – 1980	Fração não digestível (celulose, lignina e hemicelulose)	Tratamentos detergentes ácido e neutro
Fibra dietética ou alimentar	1980 – 1990	Fração não digestível (celulose, lignina e hemicelulose)	Tratamentos enzimáticos
Complexo de fibra ou fração indigestível	Desde 1990	Fração não digestível (celulose, lignina, hemicelulose e outros)	Tratamentos enzimáticos
Fibra alimentar antioxidante	Desde 2000	Fibra com antioxidantes associados	Tratamentos enzimáticos e capacidade antioxidante
Prebióticos	Desde 2000	Compostos não digestíveis que desenvolvem a flora intestinal saudável (fibra e oligossacarídeos)	Tratamentos enzimáticos (fibra) e HPLC (oligossacarídeos)

Fonte: Saura-Calixto (2006)

São fontes de fibra alimentares os alimentos de origem vegetal: frutas, verduras, legumes, raízes, tubérculos, nozes e grãos (SLAVIN, 1987; CAVALCANTI, 1989; MARLETT, 1992). Indivíduos adultos deveriam ingerir, diariamente, de 20 a 30 gramas, em base seca, de fibras (EASTWOOD, 1992), o que poderia ser conseguido com uma dieta à base de cereais integrais, frutas, legumes e verduras.

Embora as fibras sejam compostas basicamente por carboidratos, estes estão ligados de tal forma que poucas destas calorias estão disponíveis para o homem. Porém, diante de uma série de correlações entre ingestão de fibras e diminuição da ocorrência de doenças intestinais, tem havido um aumento na preocupação sobre a função das fibras na alimentação (LAJOLO, 2002).

Admite-se que as fibras sejam essenciais para o perfeito funcionamento do trato gastro-intestinal. Elas possuem funções importantes, não apenas na formação do bolo alimentar, mas também na modulação da absorção dos nutrientes e como

adsorvente, capaz de reter compostos nocivos que, desta forma, não são absorvidos pelo organismo.

As fibras solúveis e insolúveis podem adsorver tanto os compostos tóxicos, impedindo que os mesmos fiquem disponíveis no intestino, como os ácidos biliares, reduzindo a formação de micelas e conseqüentemente a absorção intestinal de colesterol, com reflexo na colesterolemia (LEDERER, 1990; TOPPING, 1991; FAVIER et al., 1998). Às fibras é também atribuída a redução na incidência de câncer de colón, e até certo ponto, o controle dos diabetes em pacientes não dependentes de insulina (LAJOLO, 2002).

A troca catiônica é uma das ações das fibras, onde os fitatos e compostos fenólicos, elementos associados às fibras, podem formar complexos insolúveis com minerais em pH fisiológico, promovendo redução da absorção intestinal desses micronutrientes (BRUNE et al., 1989).

Há um grande desconhecimento da estrutura das paredes celulares de diversos vegetais consumidos pelo homem. O que ocorre com as hemiceluloses e pectinas, durante a passagem pelo trato digestivo humano é praticamente desconhecido. Com o aumento da industrialização, o uso preferencial de amido altamente purificado resultou no aumento da vulnerabilidade às doenças cardíacas e alguns tipos de câncer. Em países em desenvolvimento observa-se que a incidência de tais tipos de doença é significativamente menor, o que é atribuído ao consumo mais elevado de fibras (LAJOLO, 2002).

Os mecanismos fisiológicos envolvidos no efeito hipocolesterolêmico associado ao consumo de fibras solúveis específicas, não está completamente esclarecido. As principais hipóteses baseiam-se na complexação desses “hidrocolóides”, com ácidos biliares, e eliminação do colesterol através da excreção fecal e na maior produção de ácidos graxos de cadeia curta, em função da maior fermentação dessas fibras no intestino grosso e da maior viscosidade do conteúdo gastrointestinal (CASTRO, 2007).

O grau de trituração, ou seja, o tamanho da partícula da fibra é um fator capaz de produzir diferentes efeitos. Fibras menores que 200 µm apresentam maior capacidade de hidratação e fermentabilidade, pois possuem maior superfície de contato. Fibras grandes, maiores que 800 µm, são eficazes na estimulação da defecação, aumentando o volume fecal e evitando a ocorrência de constipação (LÓPEZ et al., 1997; YU; PERRET, 2003).

A solubilidade das fibras alimentares é função de sua estrutura molecular, tamanho da cadeia e composição da partícula, e relaciona-se de forma indireta com a viscosidade. De forma análoga, a retenção de água, propriedade incrementada nas pequenas partículas, possui relação indireta com a incorporação de minerais e substâncias moleculares. As características fisiológicas das fibras derivam da atuação destas na mucosa intestinal; seja pela ação direta na mucosa intestinal ou pela interação fibras/componentes orgânicos (IMEN, 2007).

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS FIBRAS ALIMENTARES

As fibras são compostas por celulose, hemicelulose, lignina, substâncias pécnicas, gomas e mucilagens, podendo ser classificadas segundo a estrutura das paredes celulares, natureza química e solubilidade em água (SLAVIN, 1987). Quanto à solubilidade as fibras podem ser insolúveis e solúveis. As fibras insolúveis incluem lignina, celulose e hemiceluloses; as solúveis incluem pectinas, beta-glucanas, gomas galactomananas e oligossacarídeos, incluindo a inulina (RODRÍGUEZ et al. 2006).

2.2.1 Fibras solúveis

a) Pectina

Pectina é um polissacarídeo solúvel em água, comumente utilizada como agente espessante em alimentos, pelo fato de promover um aumento de viscosidade, quando submetida à hidratação. Geralmente é obtida a partir da casca e polpa de frutas cítricas ou maçã, ou ainda, de sementes de girassol e polpa de beterraba (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997).

As pectinas são muito abundantes em todo reino vegetal, sendo obtidas de maçãs (10-20% de matéria seca) e de cascas de cítricos (20-40% de matéria seca). Sua extração é feita em pH 1,5 a 3,0, a 60-100°C. As preparações mais puras são feitas por precipitação de pectina com íons que formam sais insolúveis (por exemplo, Al^{+3}) e lavagem posterior com álcool acidificado, para eliminar os íons adicionados, ou por precipitação direta com álcool, sendo o isopropanol e o etanol os mais utilizados (BELITZ; GROSCH, 1997).

Quimicamente as pectinas são compostas por uma cadeia linear de ácido galacturônico ligados por enlaces $\alpha(1,4)$ (LOOTENS et al., 2003), conforme

representado na Figura 1. Muitas das unidades do ácido galacturônico são esterificadas com metanol e o grupo éster pode ser facilmente removido pela ação de enzimas (MAY, 1997).

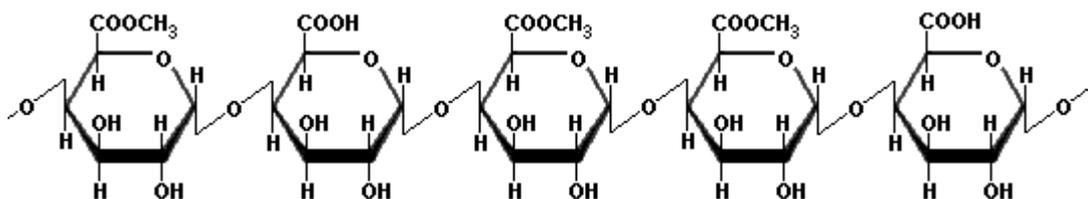


Figura 1. Estrutura química da pectina.

Comercialmente há pectinas de alto grau de esterificação, as quais contêm acima de 50% de seus grupos carboxílicos esterificados e as de baixo teor de esterificação, com 50% ou menos dos grupos carboxílicos esterificados. O grau de esterificação é a porcentagem de unidades de ácidos galacturônicos que são metil esterificados (ROLIN; de VRIES, 1990).

Pectinas de baixo grau de esterificação são preparadas por deesterificação controlada a partir da pectina de alto grau de esterificação, em meio alcoólico, com ácido ou amônia (AXELOS; THIBAUT, 1991). Quando a amônia é utilizada para deesterificação, alguns dos grupos metil éster são substituídos pelos grupos amidas, resultando numa pectina denominada amidada. À uma determinada quantidade de ácido galacturônico amidado dá-se o nome de grau de amidação (ROLIN; de VRIES, 1990).

Fatores como pH, temperatura, concentração do soluto, número e arranjo das cadeias laterais, tamanho molecular e grau de esterificação influenciam no processo de gelificação da pectina (CRANDALL; WICKER, 1986; THAKUR; SINGH; HANDA, 1997).

A pectina é solúvel em água a 60°C e produz uma solução viscosa, porém, ao dispersar o pó rapidamente em água é necessário certo cuidado para evitar que se formem grumos que são de difícil dissolução. Quando submetida a condições pouco ácidas (pH > 5,0) ou a temperaturas elevadas, as pectinas podem ser facilmente degradadas (de VRIES, 1990; MAY, 1997).

b) Inulina

A inulina apresenta características comuns às fibras alimentares, sendo um sacarídeo de origem vegetal, resistente a digestão e absorção no intestino delgado, que sofre fermentação no cólon para produzir ácidos graxos de cadeia curta, que são absorvidos e metabolizados em várias partes do corpo (TREICHEL, 2004).

A inulina (Figura 2) é uma frutana polidispersa, constituída de uma mistura de polímeros e oligômeros superiores de frutose. As unidades de β -D frutofuranosil são mantidas entre si por ligações do tipo $\beta(2,1)$, e possuem uma molécula de glicose na porção inicial de cada cadeia linear de frutose, como na molécula de sacarose (QUEMENER; THIBAUT; COUSSEMENT, 1997).

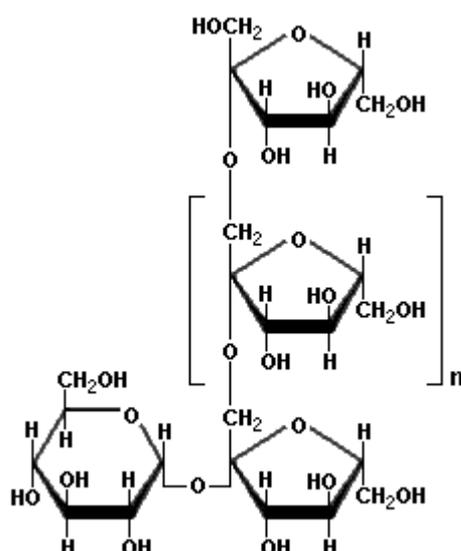


Figura 2. Estrutura química da inulina.

A inulina é um carboidrato largamente encontrado na natureza, funcionando como carboidrato de reserva em muitas plantas. As plantas apresentam a capacidade de hidrolisar a inulina endógena em moléculas de menor grau de polimerização, o que permite a sobrevivência destas plantas durante o inverno em regiões frias e moderadamente frias, e atua na osmorregulação (CARPITA; KAMABUS; HOUSLEY, 1989).

Muitas plantas que contêm inulina fazem parte da dieta humana básica há muito tempo. A concentração de inulina em cada planta depende muito da variedade, do tempo decorrido desde a colheita até a utilização desta e das

condições de estocagem (RUTHERFORD; WHITTLE, 1982; SUZUKI; CUTCLIFE, 1989).

Além dos vegetais, muitos cereais também contêm inulina; entre eles estão o trigo, a cevada e o centeio, com concentrações variando entre 1-4% (NILSSON; DAHLQUIST, 1986).

A inulina extraída de plantas, após a secagem, apresenta-se como um pó branco, amorfo, higroscópico, com odor e sabor neutros, densidade de aproximadamente 1,35 e peso molecular de 1600. Sua solubilidade em água é de aproximadamente 6% a 10 °C, enquanto que a 90 °C é de 35%, o que dificulta seu emprego à temperatura ambiente (HAULY; MOSCATTO, 2002). A inulina tem uma capacidade de ligação de água de 2:1, ou seja, duas moléculas de água para cada molécula de inulina. Em solução, a inulina reduz o ponto de congelamento da água e aumenta o ponto de fusão (SILVA, 1996).

A viscosidade da inulina está baseada em seu efeito sobre soluções aquosas a vários níveis de sólidos. Quando o nível de inulina alcança 30% de sólidos em solução aquosa, inicia a gelificação. Neste nível, o gel é formado sob resfriamento por 30 a 60 minutos. Quando o nível de inulina aumenta, o gel precisa de menos tempo para ser formado, sendo praticamente instantâneo quando o nível de sólidos em solução está entre 40 – 45%. O gel de inulina é muito cremoso e assemelha-se à textura da gordura ao toque e sua força depende principalmente da concentração de inulina entre outros fatores (GRUHN, 1994).

2.2.2 Fibras insolúveis

a) Celulose

A celulose (Figura 3) é o polissacarídeo mais abundante da natureza, sendo o principal constituinte das paredes celulares, exceto de algumas sementes (McDOUGALL.; MORRISON; STEWART, 1993). É formada por resíduos de D-glicopiranosos unidos por ligações β -1,4, que formam longas cadeias lineares com alto grau de polimerização (8.000 a 15.000 unidades) e elevado peso molecular. Estas cadeias podem se unir através de pontes de hidrogênio formando as microfibrilas de celulose (VAN SOEST, 1994; GIGER-REVERDIN, 1995).

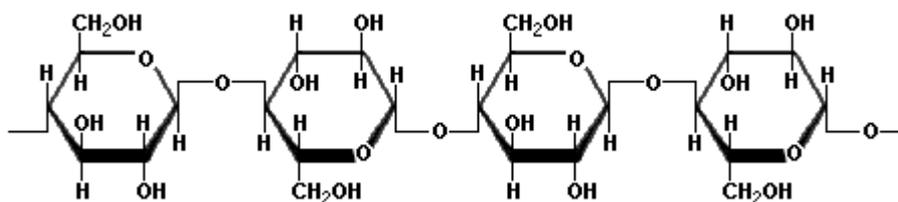


Figura 3. Estrutura química da celulose.

Está normalmente associado a várias hemiceluloses e ligninas. O tipo e a extensão dessas associações contribuem em grande parte na estrutura característica dos vegetais (FENNEMA, 1993).

Segundo Cummings et al. (1978), citado por Lajolo et al. (2001), na parede celular os polímeros de celulose, hemiceluloses e pectinas estão em forte associação e são de difícil extração isoladamente.

As principais propriedades da celulose são: reter água nas fezes, aumentar o volume e peso das fezes, favorecer o peristaltismo do cólon, diminuir o tempo de trânsito colônico, aumentar o número de evacuações e reduzir a pressão intraluminal (AMARAL; MAGNONI; CUKIER, 2008).

b) Lignina

A lignina é formada através da polimerização radicalar dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 4), que geram unidades *p*-hidroxibenzílicas, guaiacílicas. Sua estrutura não é totalmente conhecida. A primeira etapa de polimerização é a desidrogenação enzimática dos álcoois *p*-hidroxiâmílicos, com a formação de radicais fenólicos estabilizados por ressonância, que se combinam para formar a macromolécula de lignina (Figura 5) (FENGEL; WENEGER, 1989).

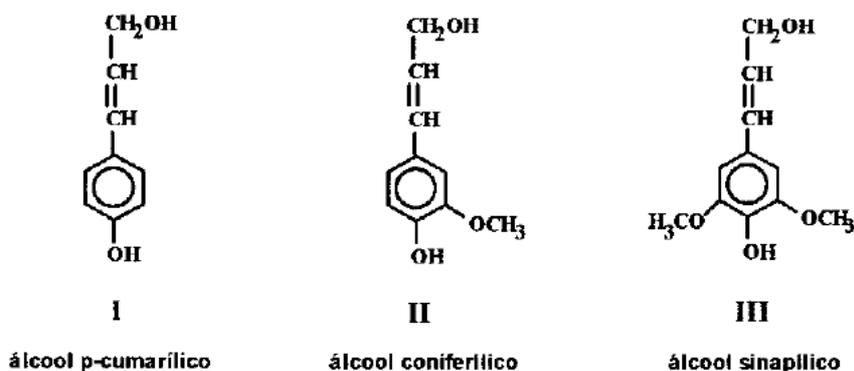


Figura 4. Unidades fenilpropano precursoras da lignina.

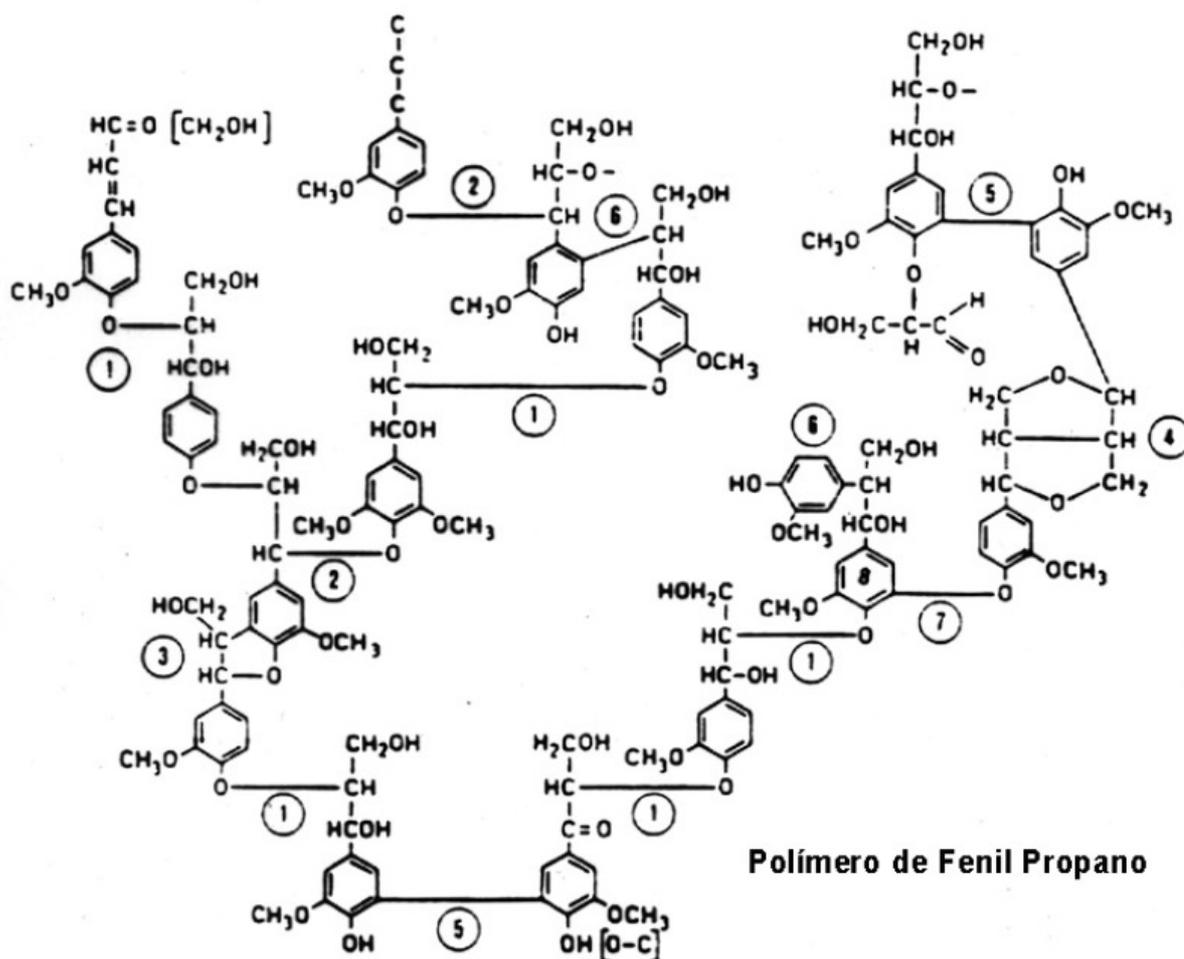


Figura 5. Estrutura química da lignina.

FONTE: Fengel; Wegener (1989).

A lignina, em virtude de sua estrutura química tridimensional, presença de grupos fenólicos e propriedade hidrofóbica, pode atuar como resina de troca iônica, ligando-se aos ácidos biliares; podendo, dessa forma, concorrer para a redução da formação de metabólitos carcinógenos (SILVA et al., 1996).

Depois da celulose, a lignina é o polímero orgânico mais importante e abundante do reino vegetal. É responsável por aumentar a resistência mecânica das plantas (FENGEL; WEGENER, 1989).

As ligninas presentes em leguminosas, geralmente são mais condensadas e se encontram em maior quantidade, para um mesmo estágio de maturidade, do que as encontradas em gramíneas (GRENET; BESLE, 1991).

Segundo Suhas, Carrott e Ribeiro (2007) a lignina pode ser um bom adsorvente dentro de uma larga faixa de concentração.

c) Xilana

A xilana é o principal polissacarídeo constituinte do complexo hemicelulósico das plantas e consiste de uma cadeia principal formada por resíduos de xilopiranosil, unidos por ligações β -1,4-glicosídicas (Figura 6) (BIELY, 1993). A xilana localiza-se principalmente na parede celular secundária, formando uma interface entre a lignina e os outros polissacarídeos. Existem evidências de que xilana e resíduos fenólicos de lignina estejam unidos por ligações covalentes e de que pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals unem este polissacarídeo à cadeia de celulose (FERREIRA FILHO, 1994).

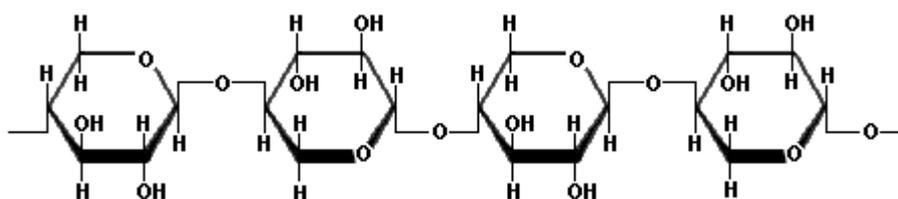


Figura 6. Estrutura química da xilana.

Nas últimas décadas as aplicações usuais de alguns tipos de xilanas têm sido revistas nas indústrias de papel, têxtil, alimentos e farmacêutica. A xilana de cereais é a mais conhecida e pode ser usada como goma alimentar. É um aditivo não calórico e redutor do colesterol sanguíneo (KACURÁKOVÁ, et al., 1999).

2.3 COMPOSTOS FENÓLICOS

Os alimentos contêm compostos antioxidantes, os quais podem ocorrer naturalmente ou ser introduzidos durante o processamento para o consumo. Por outro lado, os alimentos, principalmente as frutas, verduras e legumes têm recebido atenção particular devido ao alto teor de antioxidantes, como vitaminas e compostos fenólicos (LICHTENTHÄLER; MARX, 2005). Na Tabela 2 são apresentados alguns alimentos com seus respectivos componentes antioxidantes.

De forma geral, pode se definir antioxidante como: “qualquer substância que, presente em baixas concentrações, quando comparada a do substrato oxidável, atrasa ou inibe a oxidação deste de maneira eficaz” (SIES; STAHL, 1995).

Entre os antioxidantes presentes nos vegetais, os mais ativos e freqüentemente encontrados são os compostos fenólicos, tais como os flavonóides.

As propriedades benéficas desses compostos podem ser atribuídas à sua capacidade de seqüestrar os radicais livres, podendo, todavia, agir como pro-oxidante, na presença de cobre, se sua concentração for muito elevada (DECKER, 1997).

Tabela 2. Algumas fontes alimentícias de antioxidante.

Alimento	Antioxidante	Alimento	Antioxidante
Mamão e cenoura	β -caroteno	Uva	Acido elágico
Brócolis e salsa	Flavonóides	Curry	Curcumina
Laranja e morango	Vitamina C	Noz	Polifenóis
Chá	Catequinas	Espinafre	Clorofilina
Vinho	Quercetina	Repolho	Taninos
Tomate	Carotenóides		

FONTE: Bianchi e Antunes (1999).

Diversos estudos têm demonstrado que o consumo de substâncias antioxidantes na dieta diária pode produzir uma ação protetora efetiva contra os processos oxidativos, que naturalmente ocorrem no organismo. Foi descoberto que uma série de doenças, entre as quais câncer, aterosclerose, diabetes, artrite, malária, AIDS e doenças do coração podem estar ligadas aos danos causados por formas de oxigênio extremamente reativas, denominadas de “espécies reativas oxigenadas” ou simplesmente EROs. Estas substâncias também estão ligadas a processos responsáveis pelo envelhecimento do corpo (BRENNAN; PAGLIARINI, 2001; YILDRIM; MAVI; KARA, 2002).

2.3.1 Compostos fenólicos de fontes vegetais

Uma das características dos seres vivos é a presença de atividade metabólica. O metabolismo nada mais é do que o conjunto de reações químicas que ocorrem no interior das células. No caso das células vegetais, o metabolismo costuma ser dividido em primário e secundário. No metabolismo primário o conjunto de processos metabólicos desempenha função essencial, como a fotossíntese, a respiração e o transporte de solutos, e possuem uma distribuição universal nas plantas. Em contrapartida, o metabolismo secundário origina compostos que não possuem uma distribuição universal, pois não são necessários para todas as plantas (PEREZ, 2007).

Os compostos fenólicos não são apenas atrativos para os humanos, mas também para outros animais, os quais são atraídos para polinização ou dispersão de sementes. Além disso, esse grupo de compostos é importante para proteger as plantas contra os raios UV, insetos, fungos, vírus e bactérias. Há inclusive certas espécies vegetais que desenvolveram compostos fenólicos para inibir o crescimento de outras plantas competidoras (ação alelopática). Exemplos de compostos fenólicos com ação alelopática são o ácido caféico e o ácido ferrúlico (PEREZ, 2007).

Quimicamente os compostos fenólicos são substâncias que possuem pelo menos um anel aromático, no qual, ao menos um hidrogênio é substituído por um grupamento hidroxila. Esses compostos são sintetizados a partir de duas rotas metabólicas principais: a via do ácido chiquímico (Figura 7) e a via do ácido mevalônico, a qual é menos significativa.

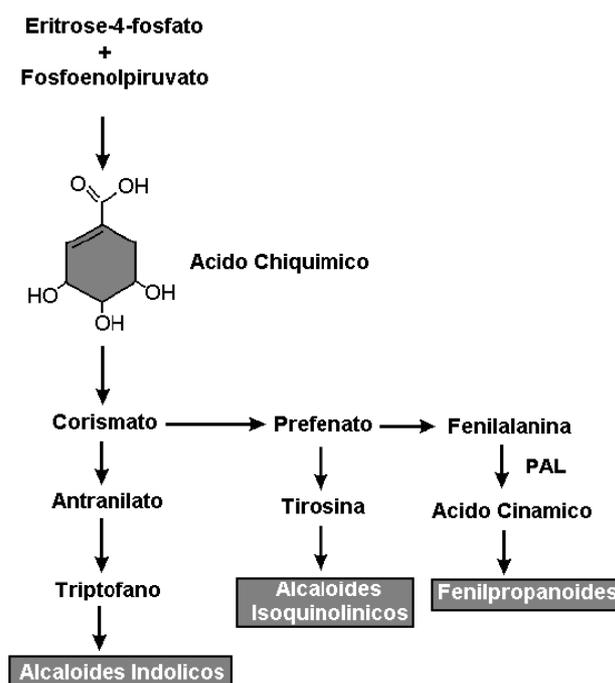


Figura 7. Via do ácido chiquímico para biossíntese de compostos fenólicos e alguns alcalóides (FONTE: PEREZ, 2007).

2.3.2 Principais compostos fenólicos

Os compostos fenólicos de fontes vegetais podem ser divididos em dois grupos: os flavonóides e os não flavonóides. Os denominados de flavonóides são os que apresentam a estrutura química descrita como $C_6-C_3-C_6$. Já os denominados de não flavonóides são classificados como (BURNS et al, 2001; MELO; GUERRA, 2002):

- os derivados das estruturas químicas C₆-C₁, específicas dos ácidos hidróxi benzóico, gálico e elágico;
- os derivados das estruturas químicas C₆-C₃, ácidos cinâmicos, específicas dos ácidos caféico e *p*-cumárico, hidróxi cinamato; e
- os derivados das estruturas químicas C₆-C₂-C₆, estilbenos, específicas do trans-resveratrol, cis-resveratrol e trans-resveratrol-glucosídeo.

Os fenóis vegetais constituem um grupo quimicamente heterogêneo, com aproximadamente 10.000 compostos. Alguns são solúveis em solventes orgânicos, outros são ácidos carboxílicos e glicosídeos solúveis em água e há, ainda, aqueles que são polímeros insolúveis (ROBARDS et al, 1999).

Nas Tabelas 3 e 4, elaboradas por Pompeu (2007), são apresentadas as classes, compostos, fontes e atividade antioxidante.

Tabela 3. Principais classes e fontes de compostos fenólicos.

Classe	Composto	Fonte	Referências
Flavona		Laranja doce, <i>grapefruit</i> e limão	
Flavonóis	Quercetina e kampferol	Maçã e ervilha	
Flavonóis glicosilados	Rutina	Amplamente distribuídos	
Flavanonóis	Dihidroquercetina e dihidroxikampferol	Amplamente distribuídos	
Flavanonas	Hesperetina, naringenina	Usualmente encontrado em cítricos e tomate	
Flavanonas glicosiladas	Hesperidina, neo-hesperidina, narirutina, naringina, eriocitrina	Encontrada em cítricos e morango	*Robards et al. (1999)
Antocianinas	Cianidina glicosilada, pelargondina glicosilada, delphinidina, malvidina, peonidina, petunidina	Maçã, laranja doce, uva, ervilha, <i>cherry</i> , pêsego, ameixa, <i>sweet cherry</i>	
Flavanóis	Catequina, epicatequina, galocatequina, epigalocatequina	Maçã, uva, ervilha, pêsego	
Ácido cinâmico	Ácido caféico, ácido rosmarinico, ácido cumárico	Sálvia, ginkgo biloba, orégano, orégano mexicano, tomilho, amendoins, tomates, cenoura, alho	Zheng e Wang (2001); Ferguson, Zhu e Harris (2005)
Flavonol	Quercetina e kampferol	Alface, cebola, chicória e rúcula.	Arabbi et al (2004)

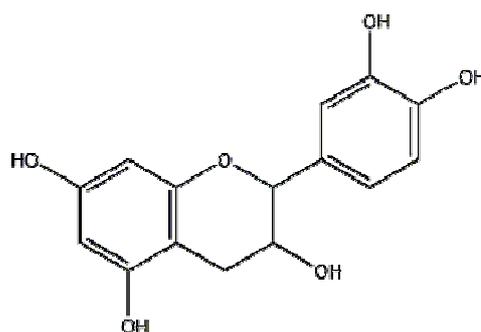
*Este trabalho é uma revisão onde os autores citam outros 31 trabalhos entre os anos de 1980 e 1998.

Tabela 4. Atividade antioxidante de alguns compostos fenólicos padrões.

Classe	Composto	Valores de ORAC ($\mu\text{M ET/ mg}$)
Ácidos benzóicos	Ácido protocatechúico	18,16
	Ácido gálico	6,97
Ácido cinâmico	Ácido ferrúlico	8,48
	Ácido caféico	15,28
	Ácido <i>p</i> -cumárico	10,16
Flavanol	Catequina	12,22
	Epicatequina	11,69
	Epigallocatequina	2,45
	Epigallocatequinagalato	3,97
Flavonol	Kampferol	5,31
	Mirecitina	2,35
	Quercetina	13,35
	Rutina	2,62

FONTE: Villanó et al (2005) e Fernández-Pachón et al (2006). Capacidade antioxidante expressa em micromoles de equivalentes trolox ($\mu\text{M ET/ mg}$)

A catequina (Figura 8), do grupo flavanol, é encontrada em folhas e caules de vegetais, chá, vinho tinto, chocolate, maçã (YANG et al, 2001). Tem valor de atividade antioxidante de 12,22 $\mu\text{M ET/mg}$ pelo método ORAC (Oxygen Radical Absorbance Capacity) (VILLANÓ et al, 2005). A falta de uma dupla ligação entre os carbonos 2 e 3, em sua estrutura, resulta em quatro estereoisômeros; sendo os principais a (+) catequina e a (-) epicatequina.

**Figura 8.** Estrutura química da catequina.

Segundo Clifford (1999), os ácidos hidroxicinâmicos consistem principalmente de ácidos cumárico, caféico e ferrúlico, que são raramente achados na forma livre. A combinação dos ácidos caféico e quínico forma o ácido clorogênico, o qual é encontrado em muitos tipos de frutas e em alta concentração no café (uma simples xícara de café pode conter até 350 mg de ácido clorogênico).

O ácido caféico, $C_9H_8O_4$ (Figura 9) está entre os hidroxicinâmicos mais comuns na natureza, assim como os ácidos *p*-cumárico, ferrúlico e sinápico. Estes ácidos existem nas plantas, usualmente na forma de ésteres, a exemplo do ácido clorogênico, éster do ácido quínico, cuja molécula é constituída pelo ácido quínico esterificado ao ácido caféico. Também são encontrados na forma de glicosídeos ou ligados a proteínas e a outros polímeros da parede celular e, raramente, como ácidos livres (HARBORNE, 1973; BELITZ; GROSCH, 1988; DURÁN; PADILLA, 1993). Tem sido mostrado que o ácido caféico age como inibidor carcinogênico (OLTHOF; HOLLMAN; KATAN, 2001). É um ácido cristalino amarelo solúvel em água quente e álcool (HIROSE et al, 1998).

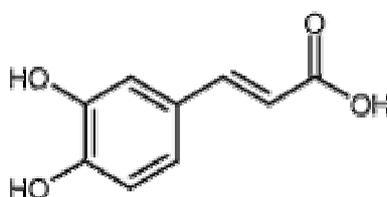


Figura 9. Estrutura química do ácido caféico.

O ácido ferrúlico, $C_{10}H_8O_4$ (Figura 11), é um abundante ácido cinâmico encontrado na parede celular. É um derivado do ácido transcinâmico. Como um componente da lignina, o ácido ferrúlico é precursor de outros componentes aromáticos. Juntamente com o ácido dihidroferrúlico é um componente da lignocelulose, agindo como ligação da lignina e polissacarídeos, e desse modo conferindo rigidez à parede celular. É encontrado em grãos como arroz, trigo e aveia, e também em café, maçã, alcachofra, amendoim, laranja e abacaxi. Pode ser extraído do farelo de trigo e milho usando álcali concentrado. A biossíntese do ácido ferrúlico ocorre pela ação da enzima *o*-metil transferase sobre o ácido caféico (LIYAMA; LAM; STONE, 1994). Este ácido cinâmico tem valor de atividade antioxidante de 8,48 μ M ET/mg, pelo método ORAC (VILLAÑO et al, 2005).

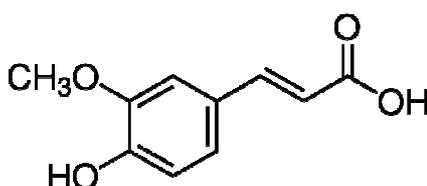


Figura 10. Estrutura química do ácido ferrúlico.

2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE FISIOLOGIA DA DIGESTÃO

Existe uma elevada variabilidade interindividual na fisiologia digestiva (tempo de trânsito gastrointestinal e perfis de pH). O tempo de permanência de alimentos no estômago é altamente variável inter e intraindividualmente e dependente de vários fatores que podem ser de natureza fisiológica, patológica ou farmacológica. Entre os primeiros, encontra-se o volume da refeição, a sua natureza (protéicas ou lipídicas), teor energético, acidez, viscosidade e temperatura (FREIRE et al, 2006).

No estômago os valores de pH são muito baixos (RILEY, 1993), como resultado da secreção de íons hidrogênio pela mucosa gástrica. Na presença de alimentos pode variar entre 1,5 e 3,0, ao passo que na sua ausência verifica-se um aumento para valores da ordem dos 4,0-5,0 (VAN DER MOOTER; KINGET, 1995). No intestino delgado e cólon, e em condições fisiológicas normais, estes valores são maiores. A medição do valor de pH nestas regiões em 66 indivíduos saudáveis revelou valores médios de 6,6 no intestino delgado proximal; 7,5 no intestino delgado distal; 6,4 no cego e cólon ascendente e 7,1 no cólon descendente e reto (EVANS et al, 1988).

2.5 ADSORÇÃO

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

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido, na qual é explorada a habilidade de certos sólidos em reter, em suas superfícies, substâncias existentes em solução ou gases (GOMIDE, 1980). Desta forma o componente da fase líquida ou gasosa pode ser separado e/ou purificado (TREYBAL, 1981). O composto presente na fase líquida, vapor ou gasosa é chamado de adsorbato e o sólido de adsorvente (GEANKOPLIS, 1993).

Os diferentes fenômenos dos processos de adsorção são ilustrados graficamente na Figura 11, onde os termos C_e e q_e representam a concentração de equilíbrio de uma substância na fase contínua e a quantidade adsorvida, respectivamente (SLEJKO, 1985).

As curvas I e III indicam as relações características não-lineares da adsorção favorável e desfavorável, respectivamente, enquanto a curva II representa a separação linear característica de absorção (SLEJKO, 1985).

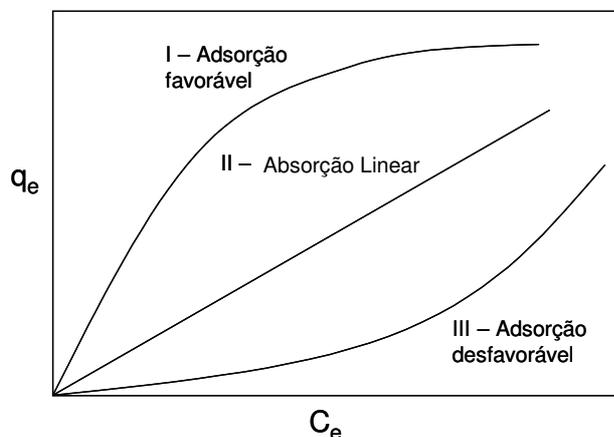


Figura 11. Tipos de separação de equilíbrio de adsorção (q_e = concentração sorvida e C_e = concentração em solução) (WEBER, 1972).

Longhinotti et al. (1998) estudaram a adsorção de corantes aniônicos alaranjado G, alaranjado IV e alaranjado de xilenol, sobre quitina (adsorvente), empregando a isoterma de Langmuir. Os resultados revelaram que a capacidade de adsorção era maior em meio ácido e que a principal interação com o adsorvente era de natureza eletrostática.

Watanabe et al. (2006) estudaram a adsorção *in vitro* de drogas (teofillina, acetaminofeno, metoprolol, clorpromazina, imipramina, amitriptilina e diclofenaco de sódio) em alguns tipos de fibras alimentares (celulose, quitosana, pectina, alginato de sódio e glucomanana), em pH 3 e 7. Este estudo mostrou que a adsorção das drogas variou de 0 a 96%, de acordo com o tipo de fibra, droga e pH. Clorpromazina, imipramina e amitriptilina mostraram maior adsorção no alginato de sódio e glucomanana, levando em consideração que isso foi possível devido à força iônica da cadeia. Este resultado indica a possível redução da biodisponibilidade quando estas drogas são ingeridas com fibras alimentares, devido a sua adsorção pelas fibras.

2.5.1 Material adsorvente

De uma maneira geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial e resistência mecânica. Os materiais

utilizados como adsorventes são altamente porosos, fazendo com que a adsorção ocorra inicialmente nas paredes dos poros ou em lugares específicos no interior da partícula, chamados sítios de adsorção (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

Os adsorventes são desenvolvidos em função de sua utilização e podem ser encontrados na forma de *pellets*, pós ou pequenas esferas. Podem ser utilizados e depois descartados ou reutilizados. Entre os adsorventes mais utilizados estão: alumina ativada, carvão ativado, sílica gel e variedades de resinas poliméricas (ROUSSEAU, 1987).

Alguns trabalhos têm desenvolvido estudos de adsorção utilizando fibras alimentares como material adsorvente, como: pectina, quitosana, alginato de sódio, celulose, entre outros (MARKOVA; IGNATOV, 1982; NGAH; KAMARI; FATINATHAN, 2006; WATANABE et al, 2006).

2.5.2 Interações de superfície

A adsorção na superfície ou interface é o resultado das forças de ligação entre átomos individuais, íons ou moléculas de um adsorbato e a superfície. Todas essas forças são originadas nas interações eletromagnéticas. Há quatro tipos de adsorção: por troca, física, química e específica. A adsorção por troca, ou troca iônica, envolve força eletrostática de espécies iônicas para os sítios de cargas opostas na superfície do adsorvente, com subsequente deslocamento dessas espécies por outros adsorbatos iônicos de maior afinidade eletrostática. As forças das moléculas de adsorbato a um grupo funcional nas superfícies adsorventes podem ser resultado de interações específicas, a qual não resulta em alterações do adsorbato. Essas interações são chamadas “adsorção específica” (SLEJKO, 1985).

As moléculas adsorvidas por uma superfície vazia são mantidas por forças que provêm da superfície do sólido (Tabela 5). Segundo Couson e Richardson (1982) essas forças podem ser do tipo:

- **Física (fisissorção).** Conhecidas por forças de Van der Waals, essas forças são relativamente fracas, fazendo com que a adsorção física seja, geralmente, mais fácil de ser revertida, que a química. A adsorção física pode comparar-se à condensação. O calor liberado, quando ela ocorre, é pouco maior que o calor latente de condensação (10.000 – 20.000 cal/mol). Neste tipo de adsorção as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão

apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas; podendo haver várias camadas. Se for possível detectar o ponto em que se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível.

- **Química (quimissorção).** Conduzem a ligações eletrostáticas ou que envolvem o compartilhamento de elétrons. O calor da quimissorção se compara mais ao de uma reação química, cerca de 40 Kcal/mol, e a velocidade da quimissorção aumenta rapidamente com a temperatura. Na quimissorção as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que uma superfície completamente adsorvida por quimissorção pode não estar completamente coberta pelas moléculas adsorvidas. A quimissorção se dá em uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção.

Tabela 5. Principais diferenças entre adsorção química e adsorção física.

Adsorção química	Adsorção física
– Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes	– Causada por força de Van der Waals
– Há transferência de elétrons	– Não há transferência de elétrons
– Calor de adsorção: 10 – 200 kcal/mol	– Calor de adsorção: 2 – 6 kcal/mol
– Fenômeno específico e seletivo	– Fenômeno geral para qualquer espécie
– A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção	– A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção
– Somente há formação de monocamada	– Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica
– Acontece também a altas temperaturas	– Acontece somente abaixo da temperatura crítica
– Instantânea	– Lenta ou rápida
– Adsorvente altamente modificado na superfície	– Adsorvente quase não é afetado

Adaptado de Teixeira, Coutinho e Gomes (2001).

A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato (em solução ou na fase gasosa) e a relação entre a quantidade adsorvida (q_e) e a concentração de equilíbrio (C_e) é conhecida como a *isoterma de adsorção*.

Somente em concentrações muito baixas é que q_e é proporcional a C_e . Geralmente a quantidade adsorvida aumenta menos proporcionalmente, que a concentração de equilíbrio, devido à saturação gradual da superfície (SANTOS, 2003).

Durante o processo de adsorção uma quantidade de calor é liberada, este calor é conhecido como calor de adsorção. Os valores de energia liberada durante o processo de adsorção, seja ele físico ou químico, variam de autor para autor (Tabela 6) (POMPEU, 2007).

Tabela 6. Calores de adsorção segundo diferentes autores (POMPEU, 2007).

Calor de adsorção (kcal/mol)		Fontes
Adsorção física	Adsorção química	
2,40 a 9,60	Superior a 19	Pomonis e Ladavos (2006)
1,20 a 9,60	9,60 a 191,15	Inglezakis e Pouloupoulos (2006)
Até 15	Superior a 15	Grob e Barry (2004)
2,40 a 9,60	19 a 95,60	Thomas e Thomas (1997)
Até 4,80	19 a 47,80	Negi e Anand (1985)
1 a 10	10 a 100	Gomide (1980)

2.5.3 Isotermas de adsorção

Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvido por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (VEGLIO; ESPÓSITO; REVERBERI, 2003). Para se obter uma isoterma, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido, em diferentes concentrações e temperatura constante, até atingir o equilíbrio; determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido.

O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, através de parâmetros de ajustes obtidos de modelos matemáticos que os representam. Na adsorção, o pH, a temperatura e, principalmente, o tipo de adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995).

Várias são as formas de isotermas conhecidas, porém, todas são variações de seis tipos principais (Figura 12). Os cinco primeiros tipos foram sugeridos por Brunauer, Emmet e Teller (1938) no estudo da adsorção de gases, sendo o sexto tipo proposto posteriormente. A Figura 13 mostra isotermas de adsorção divididas por Giles, D´Silva e Easton (1974) e Giles, Smith e Huitson (1974).

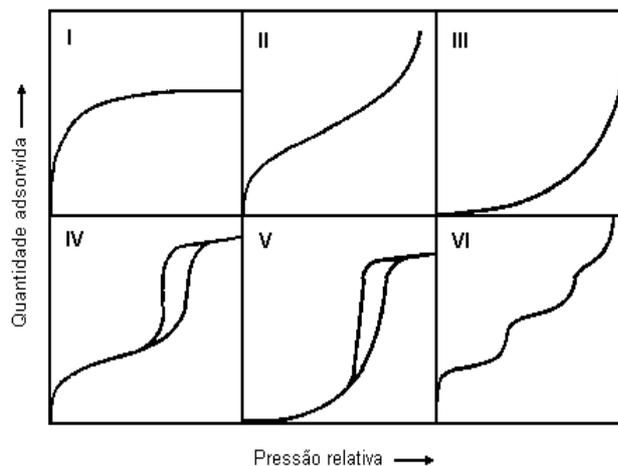


Figura 12. Tipos de isothermas de sorção para gases (adaptado de Gregg e Sing (1982)).

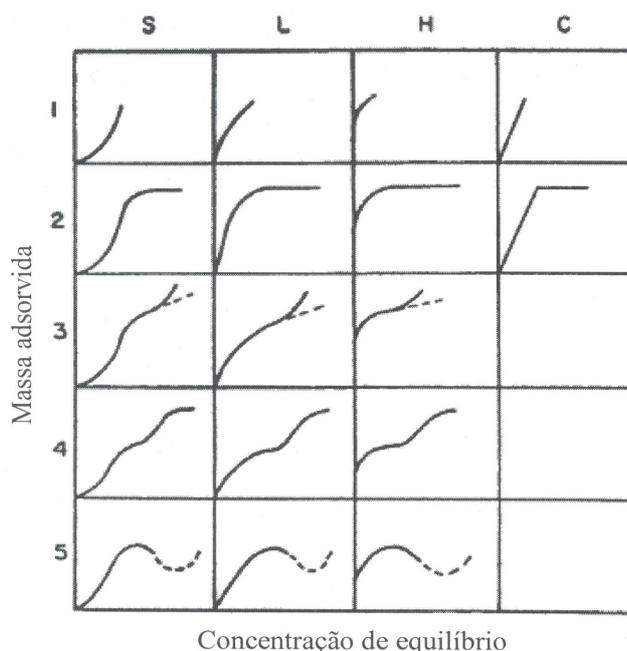


Figura 13. Classificação das isothermas de adsorção segundo Giles, D'Silva e Easton (1974) e Giles, Smith e Huitson (1974).

Na Figura 12, a isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isothermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isothermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção de gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (WEBB; ORR, 1997).

Na Figura 13, a isoterma do tipo *S* tem inclinação linear e convexa em relação à abscissa. A adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, significando que houve associação entre as moléculas adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa. A do tipo *L* possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa, há diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta. Sugere que não há competição entre o solvente e o adsorbato pelos sítios de adsorção do adsorvente. A do tipo *H* trata-se de um caso especial de curva do tipo *L* e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. E a *C* corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo *C* são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto.

Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas foi estabelecida uma classificação dos poros, em função do diâmetro (Tabela 7), já que este é seu principal parâmetro dimensional (GREGG; SING, 1982).

Tabela 7. Classificação dos poros segundo o diâmetro (GREGG; SING, 1982).

Classificação	Diâmetro (nm)
Microporo	$\Phi < 2$
Mesoporo	$20 < \Phi < 50$
Macroporo	$\Phi > 50$

As equações que representam o comportamento das isotermas de adsorção comumente usadas são: Langmuir, Freundlich, Henry e BET (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1995). No entanto, os modelos para a predição das isotermas de sorção mais usados são os de Langmuir e Freundlich, devido a suas amplas aplicações, pelo limitado número de ajustes necessários, pela ampla faixa de condição de operação (CHU et al, 2004) e por explicar a adsorção de compostos biológicos (RIBEIRO; SILVEIRA; FERREIRA-DIAS, 2002).

2.5.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que todas as forças que atuam na adsorção são similares, em natureza, àquelas que envolvem uma reação química, e que a sorção se limita a formação de uma única camada de moléculas do soluto sobre a superfície das partículas do adsorvente; sendo as forças atrativas desenvolvidas essencialmente de curta duração (BARADARAJAN; SWAMINATHAN, 1996). O modelo de Langmuir, para soluções diluídas, é expresso pela Equação 1 (LANGMUIR, 1918).

$$q_e = \frac{Q_M \cdot a_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + a_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Onde q_e (mg/g) é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente, também conhecida como capacidade adsortiva; C_e (mg/L) é a concentração do soluto em solução, no equilíbrio; a_L (L/mg) e Q_M (mg/g) são as constantes de Langmuir, onde a_L é a razão entre a sorção correspondente à cobertura completa da monocamada (LANGMUIR, 1918), Q_M é a capacidade máxima de adsorção e K_L (L/g) = $a_L \cdot Q_M$ é a adsortividade do soluto. A Equação 1 pode ser escrita na forma linear (Equação 2), para facilitar o cálculo das constantes.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{a_L \cdot Q_M} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_M} \quad (2)$$

Uma restrição de uso da forma linearizada da equação de Langmuir é o fato da mesma utilizar os duplos recíprocos: $1/q_e$ e $1/C_e$, o que pode favorecer uma distribuição não homogênea dos pontos experimentais, levando a formação de “nuvens” de pontos; provocando a perda de exatidão na estimativa dos ajustes das constantes do modelo.

2.5.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Os sistemas reais podem ser mais bem representados por este

tipo de isoterma (FERREIRA et al, 2006). O modelo de Freundlich (Equação 3) é uma equação empírica em superfície não heterogênea.

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

Onde: K_F (L/g) e b_F são constantes que dependem de fatores experimentais, como: solução, soluto e adsorvente, e estão relacionadas com a distribuição dos sítios ativos e com a capacidade de adsorção de líquidos (FERREIRA et al, 2006). Normalmente valores de $b_F < 1$ representam uma adsorção favorável (BILGILI, 2006). A Equação 4 expressa a forma linearizada da equação de Freundlich.

$$\log q_e = \log K_F + b_F \cdot \log C_e \quad (4)$$

2.5.4 Fatores que afetam a adsorção

Vários fatores podem afetar a separação/purificação do adsorbato presente na solução, como preparo do adsorvente, pH, temperatura, tempo de contato, filtração da amostra, agitação do sistema, polaridade da molécula, massa molecular, presença de íons, entre outros. Por isso, a manutenção das condições iniciais, principalmente de pH e temperatura é importante no processo de adsorção (ROUSSEAU, 1987; McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

À temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato (SANTOS, 2003). No entanto, um aumento de temperatura leva a diminuição da capacidade de adsorção devido à energia introduzida no sistema, que faz com que aumente a desordem em função da maior mobilidade das moléculas (HINES; MADDIX, 1985).

2.5.5 Cinética do processo de adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação (COSTA, 2005). Segundo o autor o processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas de fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;

- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Difusão das moléculas de fluido no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Decorrentes das possibilidades de interações, em diferentes níveis, devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos elementares de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação.

Caracterizado o potencial de materiais para aplicação como adsorvente, busca-se viabilizar suas aplicações como agentes determinantes nos processos adsortivos. Para tais fins orientam-se seus usos em termos cinéticos e de equilíbrio, procurando garantir tempos exeqüíveis de processamento e capacidades adsortivas significantes, para determinadas interações adsorvente/adsorbato.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Material adsorvente

Para avaliar o processo de adsorção de antioxidantes em fibras foram utilizadas como adsorventes dois tipos de padrões de fibras alimentares: celulose e xilana. A escolha destas fibras foi determinada através de testes preliminares de solubilidade em água, onde as fibras alimentares citadas pela revisão bibliográfica (celulose, pectinas, lignina, xilana e inulina, todas de Sigma, Steinheim, Alemanha) foram adicionadas em água e levadas em centrifugação a 3500 rpm por 5 min. Foram eleitas para serem utilizadas nas pesquisas as fibras que apresentaram maior facilidade para a coleta do sobrenadante (menor solubilidade e melhor separação).

3.1.2 O adsorbato

Na escolha dos compostos fenólicos utilizados no estudo, foram tomados como base os seguintes fatores: ocorrência significativa no reino vegetal (item 2.3, Tabelas 2 e 3), capacidade antioxidante (Item 2.3, Tabela 4), boa disponibilidade, custo e solubilidade em água. Desta forma foram propostos como adsorbatos três compostos fenólicos padrões, com grau de pureza cromatográfica, sendo: catequina (Fluka, Buchs, Suíça), da classe dos flavanóis; ácido caféico (Fluka, Buchs, Suíça) e ácido ferrúlico (Sigma, Steinheim, Alemanha), da classe dos ácidos cinâmicos.

3.1.3 Solvente e condições do processo

O solvente utilizado no processo de adsorção foi a água ultrapura. A escolha foi feita com base na fisiologia digestiva humana e na capacidade de oferecer uma maior solubilidade ao adsorbato (composto fenólico) e baixa ao adsorvente (fibras alimentares), para favorecer a separação do adsorvente, por centrifugação. Desta forma a difusão do adsorbato para a superfície do adsorvente é facilitada, da mesma forma que a separação do adsorvente, após o processo de adsorção, possa ser realizada de maneira mais simples.

A escolha da temperatura a ser utilizada baseou-se na temperatura corporal média (36°C), enquanto a escolha dos níveis de pH tomou como base: pH = 2,0

(condição estomacal) e pH =7,0 (condição do cólon) e o terceiro nível (pH = 4,5) foi a média dos dois primeiros valores.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Teste preliminar

Inicialmente foram feitos testes visando encontrar um melhor sistema adsorativo.

Dois testes preliminares de adsorção foram realizados. No primeiro foi feito um ensaio de adsorção utilizando tubos de ensaio revestidos com papel alumínio, vedados com parafilme e colocados em banho a 36°C, sem agitação, pelos tempos determinados na cinética. No segundo teste foi modificado o recipiente, de tubo de ensaio para frasco âmbar de 75 mL, sob agitação (150 rpm), para oferecer maior área de contato entre a solução do composto fenólico e a fibra.

As garrafas âmbar com as amostras foram saturadas com nitrogênio gasoso e vedadas, para evitar a degradação dos compostos fenólicos. Nestes testes a quantificação dos compostos fenólicos foi feita por espectrofotometria UV/Visível, em espectrofotômetro (Ultrospec 2000 UV/Visible, Pharmacia Biotech, Cambridge, Inglaterra), utilizando curva de calibração para cada composto. Após os testes preliminares os ensaios de adsorção foram realizados como será descrito.

3.2.2 Estudo da cinética de adsorção

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

Os padrões dos compostos fenólicos foram solubilizados em água ultrapura, nos diferentes níveis de pH (2,0, 4,5 e 7,0), em uma concentração de 100 mg/L. Foram utilizadas as seguintes soluções tampões: pH 2,0 (HCl/KCl), pH 4,5 (CH₃COOH/ CH₃COONa) e pH 7,0 (NaH₂PO₄/Na₂HPO₄), todas a 0,1M.

Para facilitar a solubilização de cada composto foi utilizado 4% de etanol (96°GL), em relação ao volume final, com posterior adição de água. Em seguida o conjunto foi submetido a banho ultrassônico (UltraSonic Cleaner-Unique, São Paulo)

por 3 minutos. Após completa solubilização, as soluções foram mantidas ao abrigo da luz, para evitar possível degradação. A proporção adsorbato/adsorvente foi de 1/50; proporção esta representativa da concentração de polifenóis em matriz alimentar.

Foram adicionados 10 mL das soluções dos compostos fenólicos em frascos âmbar de 75 mL, contendo 50 mg (0,5% em relação ao volume da solução) da fibra alimentar. Os frascos âmbar foram saturados com nitrogênio gasoso e tampados para evitar a degradação dos compostos fenólicos. Em seguida, as amostras foram submetidas à temperatura de 36°C, em DBO (Quimis Q315 D26, São Paulo), com agitação mecânica de 150 rpm (mesa agitadora Quimis Q22511, São Paulo).

Os ensaios de cinética foram realizados nos tempos de contato adsorbato/adsorvente de 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos. Após cada tempo de contato, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por 5 minutos (centrífuga MTD III Plus LS Logen, São Paulo), para a precipitação da fibra e posterior coleta do sobrenadante. O sobrenadante coletado foi armazenado em frascos âmbar, saturado com nitrogênio gasoso e submetido à quantificação.

A quantificação dos compostos fenólicos na solução sobrenadante foi realizada logo após o ensaio de cinética, por cromatografia líquida de alta eficiência, utilizando curva padrão (curva de calibração, descrita no item 3.2.4) para cada composto estudado. A massa adsorvida foi obtida pelo cálculo da diferença entre a concentração do composto fenólico na solução, antes e após o contato com o adsorvente.

3.2.3 Obtenção das isotermas de adsorção

As mesmas condições e preparo das amostras, usadas para os ensaios da cinética de adsorção (descrita no item 3.2.2), foram aplicadas para a obtenção das isotermas de adsorção, com exceção da concentração da solução mãe dos compostos fenólicos, que variou de 10 a 100 mg/L de água ultrapura. O tempo de contato adsorvente/adsorbato foi de 60 minutos. A faixa de concentração e o tempo de contato foram estabelecidos através dos ensaios da cinética de adsorção. Nesta etapa também foram utilizados tampões em diferentes níveis de pH.

3.2.4 Quantificação dos compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A metodologia em CLAE adotada foi otimizada a partir da rotina descrita por Souza (2007), com algumas modificações. Foi utilizado um sistema Shimadzu série LC-10Avp (Tokio, Japão), acoplado a um detector de arranjos de diodo SPD-M20A.

Foi usado *software* Class VP Chromatography data station, injetor automático SIL-10AF, forno de coluna CTO-10AS a 30°C, pré-coluna analítica Gemini de 3,0 x 4,0 mm de diâmetro interno e coluna Gemini C₁₈ de 250 x 4,6 mm de diâmetro interno, com partículas de 5µm (Phenomenex, Torrance, CA).

O gradiente de eluição foi composto por água ultrapura com 1% de ácido fórmico (solvente A) e acetonitrila com 1% de ácido fórmico (solvente B), a um fluxo de 0,75 mL/min, sendo: 18-27,6% de B por 6 min, 27,6-49% de B por 2 min., 49% de B por 5 min., 49-18% de B por 2 min, retomando as condições iniciais para a estabilização da coluna por 10 min.

Todas as amostras foram filtradas em filtro de membrana 0,45 µm, sendo o volume de injeção de 20 µL. Os picos dos compostos foram identificados através da comparação dos tempos de retenção com padrões.

A quantificação dos compostos foi feita através de curvas de calibração externa, em cinco níveis de concentração, variando de 5 a 100 mg/L, para cada pH, sendo que cada padrão foi injetado no sistema cromatográfico em triplicata no ponto central.

As injeções para a quantificação dos compostos fenólicos da cinética de adsorção foram realizadas em duplicata antes e depois da cinética, para comparação da área do pico com a área do padrão injetado.

Devido às várias etapas que envolvem a adsorção neste estudo, foram realizados em duplicata apenas dois pontos da cinética (nos tempos de 10 e 60 minutos), escolhidos aleatoriamente, para teste de repetibilidade. O parâmetro utilizado para esta avaliação foi o coeficiente de variação.

Segundo INMETRO (2003), limite de detecção (LD) é a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero. Limite de quantificação (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de precisão e veracidade, ambos expressos em mg/L.

A avaliação dos limites de detecção do equipamento (LD) foi feita pelo método da relação sinal-ruído 3:1, por diluições sucessivas dos padrões, onde foi determinada a menor quantidade detectável dos compostos fenólicos, em cada solução tampão, como sendo três vezes o valor da amplitude do ruído. Para o limite de quantificação (LQ) foi utilizada a relação sinal:ruído10:1 (RIBANI et al., 2004).

3.2.5 Tratamento estatístico e predição das isothermas de adsorção

A variabilidade foi medida através do erro relativo (E%) (Equação 5) entre as replicatas de cada cinética de adsorção, para avaliar a repetibilidade dos testes.

$$\frac{X_2 - X_1}{\bar{X}} \times 100 \quad (5)$$

Foi aplicado o teste t de Student ao nível de 5% de significância para a comparação da adsorção entre fibras e entre os compostos fenólicos.

Os dados experimentais obtidos para as isothermas de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, através de regressão não linear, pela técnica dos mínimos quadrados, com auxílio do *software* STATISTICA Release 7. Utilizou-se a metodologia de estimativa de Levenberg-Marquardt e critério de convergência de 10^{-6} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TESTES PRELIMINARES

Os resultados obtidos no primeiro teste preliminar, não foram satisfatórios, pois as concentrações adsorvidas nas fibras apresentaram valores negativos, devido a uma maior concentração dos compostos fenólicos nos sobrenadantes, se comparado com a concentração da solução inicial (solução mãe). Observou-se líquido condensado nos parafilmes o que pode ter gerado uma concentração da solução.

A não viabilidade da adsorção pode ser atribuída ao sistema no qual foram feitos os ensaios (tubos de ensaio, sem agitação). Os tubos de ensaio permitiram uma reduzida área de contato solução/fibra, e com o passar do tempo as fibras ficavam depositadas no fundo dos tubos, já que o sistema não foi provido de agitação.

No segundo teste (sob agitação e em recipiente âmbar de 75 mL) observou-se que a adsorção dos compostos sobre as fibras foi promovida, certamente devido ao maior contato entre as moléculas de adsorbato e adsorvente.

Apesar da eficiência dos testes, as quantidades de compostos fenólicos adsorvidas foram muito baixas. Para maior confiabilidade da quantificação dos compostos nos ensaios seguintes, optou-se pela metodologia de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) devido a sua maior sensibilidade, em vez do método espectrofotométrico.

4.2 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS

Os limites de detecção e quantificação, em CLAE, para catequina, ácido caféico e ácido ferrúlico são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para catequina, ácido caféico e ácido ferrúlico. Dados em mg/L.

pH	LD	LQ
2,0	0,09	0,297
4,5	0,301	1,006
7,0	0,435	1,453

Conforme pode ser observado na Figura 14, o cromatograma obtido para os padrões dos compostos fenólicos apresentou picos com adequada separação e resolução, com seus respectivos tempos de retenção, nos quais foram identificados os compostos em questão.

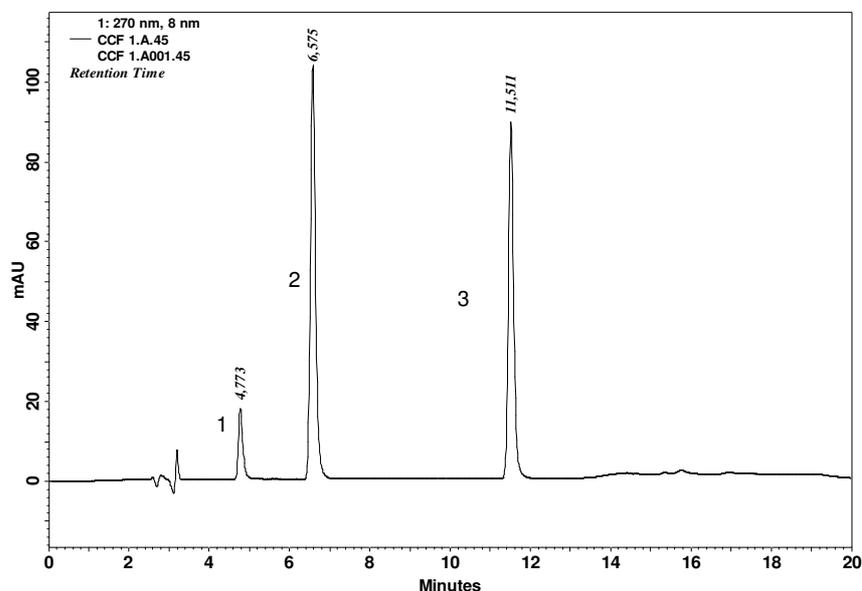


Figura 14. Cromatograma por CLAE referente aos padrões de catequina (1), ácido caféico (2) e ácido ferrúlico (3). Detecção a 270 nm.

Foram construídas curvas de calibração para os compostos fenólicos nos diferentes níveis de pH (2,0, 4,5 e 7,0), as quais apresentaram coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99, estando de acordo com os valores recomendados pela ANVISA (2003) e pelo INMETRO (2003).

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Nas Tabelas 9 a 14 são apresentadas as quantidades dos compostos fenólicos adsorvidos sobre as fibras durante a cinética de adsorção e o erro relativo (E%), quando as medidas foram feitas em duplicata (tempo de 10 e 60 minutos em pH 4,5 e 7,0). O comportamento da cinética de adsorção, para cada composto fenólico sobre as fibras, está representado graficamente nas Figuras 15 a 20.

Tabela 9. Capacidade de adsorção da catequina em celulose, a diferentes níveis de pH.

Tempo (min)	q_e (mg de adsorbato/100 mg de adsorvente)				
	pH 2	pH 4,5	E (%)	pH 7	E (%)
10	0,436	0,022	14,93	0,029	29,7
20	0,478	0,021		0,200	
30	0,370	0,015		0,197	
60	0,297	0,015	47,70	0,197	80,76
90	0,334	0,014		0,159	
120	0,347	0,029		0,340	

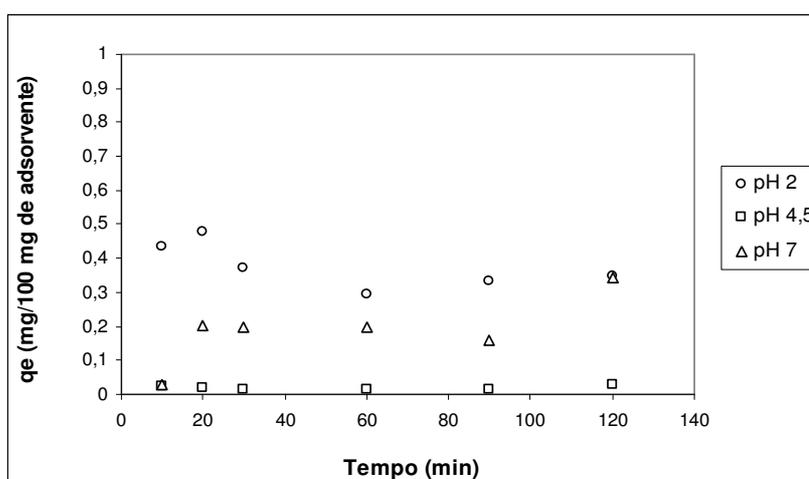


Figura 15. Comportamento cinético de adsorção da catequina em celulose.

Tabela 10. Capacidade de adsorção do ácido caféico em celulose, a diferentes níveis de pH.

Tempo (min)	q_e (mg de adsorbato/100 mg de adsorvente)				
	pH 2	pH 4,5	E (%)	pH 7	E (%)
10	0,867	0,044	11,62	0,022	82,5
20	0,792	0,039		0,051	
30	0,850	0,042		0,060	
60	0,852	0,053	44,13	0,064	4,6
90	0,852	0,064		0,028	
120	0,880	0,055		0,057	

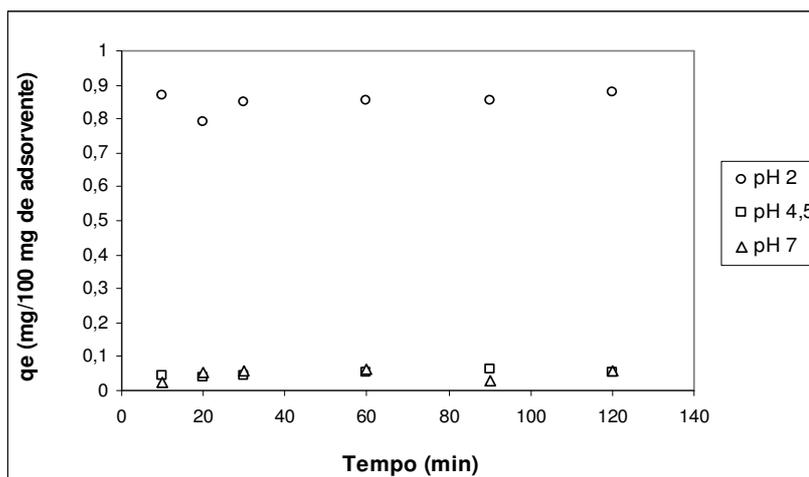


Figura 16. Comportamento cinético de adsorção de ácido caféico em celulose.

Tabela 11. Capacidade de adsorção do ácido ferrúlico em celulose, a diferentes níveis de pH.

Tempo (min)	q _e (mg de adsorbato/100 mg de adsorvente)				E (%)
	pH 2	pH 4,5	pH 7	E (%)	
10	0,516	0,205	0,015	32,36	2,77
20	0,496	0,201	0,031		
30	0,529	0,197	0,040		
60	0,485	0,187	0,037	30,66	2,50
90	0,493	0,181	0,035		
120	0,480	0,204	0,038		

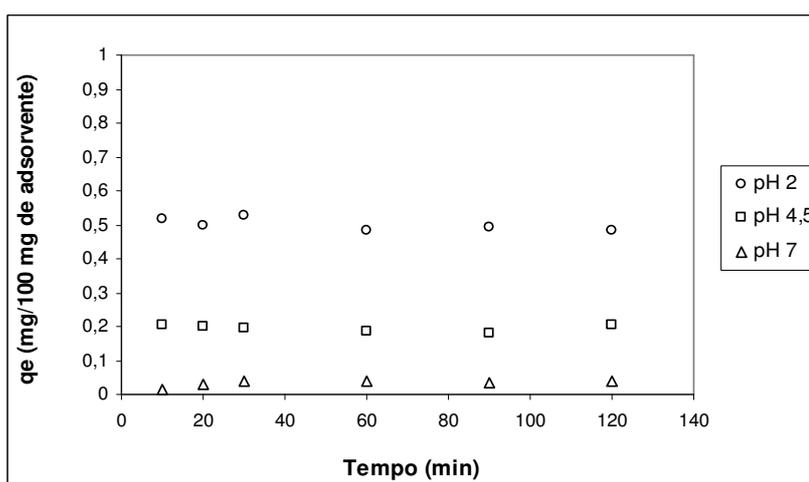


Figura 17. Comportamento cinético de adsorção de ácido ferrúlico em celulose.

A adsorção utilizando celulose como adsorvente variou em função dos compostos fenólicos e pH. Observou-se que em pH 2,0 houve maior adsorção, onde a concentração máxima de soluto na fibra (mg de adsorbato/100 mg de adsorvente),

para catequina, ácido caféico e ácido ferrúlico foi de 0,478 (23%), 0,880 (44%) e 0,529 (26%), respectivamente. Nos demais níveis de pH a massa de soluto sobre a fibra não excedeu 10% para todos os compostos (estes percentuais representam a quantidade de soluto adsorvida em 100 mg de adsorvente, em relação a proporção máxima de composto fenólico por fibra, 2 mg/100 mg).

Observou-se que para o ácido caféico a adsorção se deu de forma semelhante para pH 4,5 e 7,0 (Figura 16). Para o ácido ferrúlico (Figura 17) a adsorção obteve comportamento distinto, onde a capacidade de adsorção aumentou com a diminuição do pH.

Tabela 12. Capacidade de adsorção da catequina em xilana, a diferentes níveis de pH.

Tempo (min)	q_e (mg de adsorbato/100 mg de adsorvente)				
	pH 2	pH 4,5	E (%)	pH 7	E (%)
10	0,642	0,039	3,57	0,191	6,91
20	0,527	0,044		0,253	
30	0,492	0,061		0,330	
60	0,407	0,059	66	0,347	19,53
90	0,397	0,060		0,259	
120	0,482	0,050		0,438	

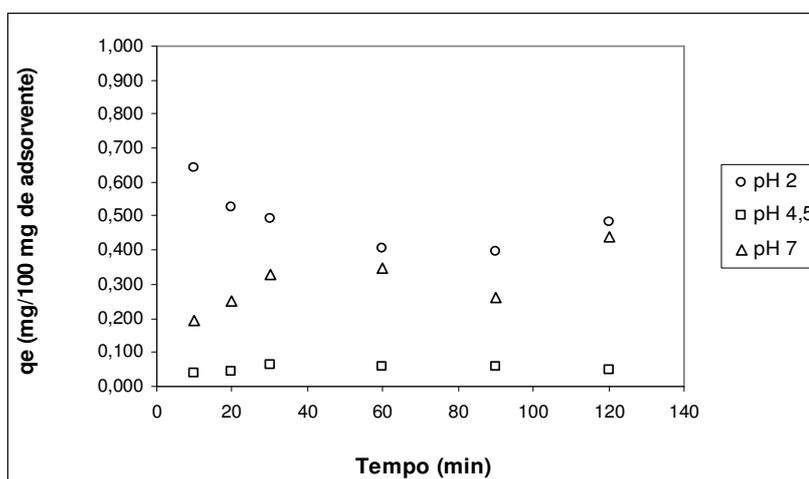


Figura 18. Comportamento cinético de adsorção da catequina em xilana.

A adsorção utilizando xilana como adsorvente, apresentou o mesmo comportamento obtido pela celulose, tanto para o efeito do composto fenólico, quanto para o efeito do pH. Este comportamento pode ser explicado em função da semelhança entre as estruturas químicas das duas fibras.

Tabela 13. Capacidade de adsorção do ácido caféico em xilana, a diferentes níveis de pH.

Tempo (min)	q_e (mg de adsorbato/100 mg de adsorvente)				
	pH 2	pH 4,5	E (%)	pH 7	E (%)
10	0,824	0,011	6,14	0,029	32,27
20	0,827	0,009		0,039	
30	0,800	0,030		0,082	
60	0,978	0,042	24,01	0,048	22,02
90	0,845	0,022		0,057	
120	0,844	0,092		0,055	

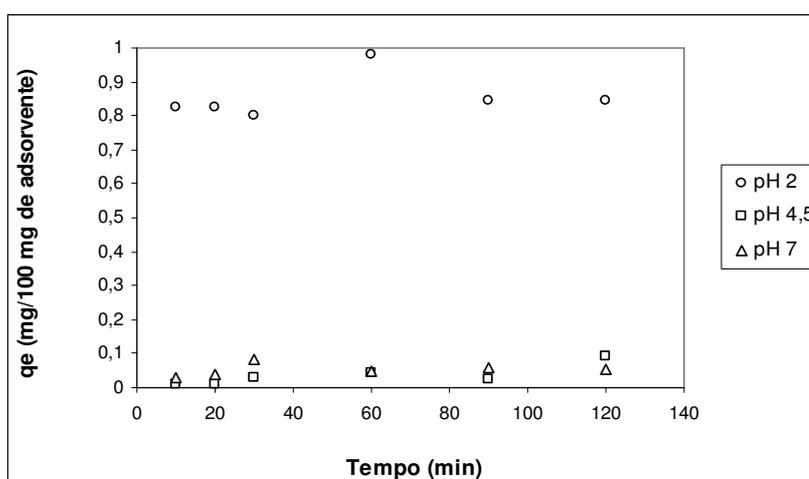


Figura 19. Comportamento cinético de adsorção do ácido caféico em xilana.

Tabela 14. Capacidade de adsorção do ácido ferrúlico em xilana, a diferentes níveis de pH.

Tempo (min)	q_e (mg de adsorbato/100 mg de adsorvente)				
	pH 2	pH 4,5	E (%)	pH 7	E (%)
10	0,524	0,157	1	0,010	52,65
20	0,540	0,157		0,015	
30	0,499	0,156		0,022	
60	0,526	0,158	4,12	0,024	11,22
90	0,568	0,152		0,015	
120	0,535	0,160		0,014	

Em pH 2,0 a adsorção máxima para catequina, ácido caféico e ácido ferrúlico, sobre a xilana, foi de 0,527 (26%), 0,978 (48%) e 0,568 (28%) mg/100 mg, respectivamente. Nos demais níveis de pH a capacidade de adsorção foi muito baixa para todos os compostos fenólicos. Observou-se novamente que a capacidade de adsorção para a catequina e ácido ferrúlico aumentou com a diminuição do pH, no

entanto, para o ácido caféico, em pH 4,5 e 7,0, o comportamento da adsorção foi semelhante.

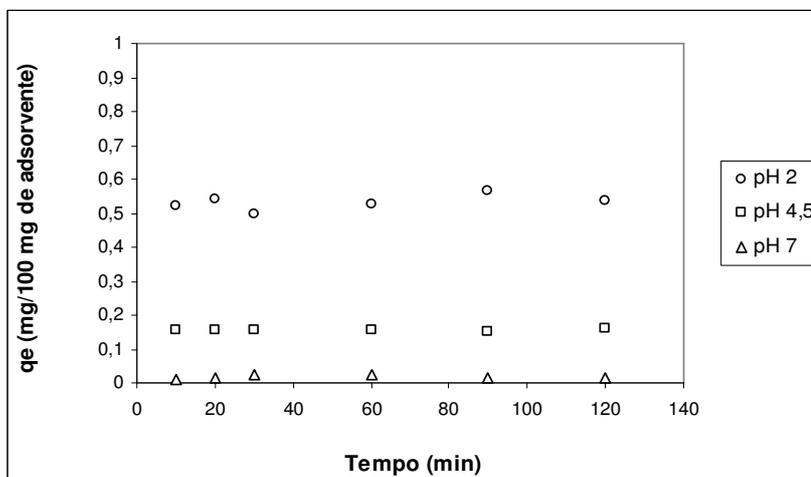


Figura 20. Comportamento cinético de adsorção do ácido ferrúlico em xilana.

Entre os ácidos cinâmicos estudados, o ácido caféico, por ser mais polar, foi o que apresentou maior afinidade pelas fibras. A única diferença entre esses ácidos fenólicos é a presença do grupo OH na posição 3 do anel aromático, o que proporciona maior polaridade ao ácido caféico, promovendo maior interação com a superfície do adsorvente (celulose e xilana), através da formação de pontes de hidrogênio.

A catequina foi o composto fenólico que apresentou menor variação nas quantidades adsorvidas ao variar o pH, tanto para celulose quanto para xilana. Este comportamento está relacionado com a sua constante de dissociação, que é muito baixa em solução aquosa. De fato, o pKa da catequina é de 8,64, e quanto maior o valor de pKa menor é o valor da constante de dissociação. Assim, a catequina quase não apresenta liberação de prótons (KENNEDY et al. 1984).

De modo geral, a capacidade de adsorção dos compostos fenólicos sobre celulose e xilana foi baixa, inferior a 50%. A proporção de adsorbato/adsorvente foi de 1/50 (1% de adsorbato em relação a quantidade de adsorvente). Observou-se que a capacidade de adsorção da celulose e da xilana em relação aos compostos fenólicos, nesta proporção, foi muito baixa: inferior a 0,5%. Capacidade de adsorção de adsorventes mais usuais, como resinas poliméricas e carvão ativado, podem chegar a 100%. A baixa capacidade adsorptiva da celulose e da xilana foi mais pronunciada, quando o processo ocorreu em pH 4,5 e 7,0. Este comportamento

pode ser devido as fibras utilizadas terem área superficial muito pequena e baixa porosidade.

Padilha et al. (1995) determinaram a área específica da celulose microcristalina de 2,39 m²/g, enquanto alguns adsorventes podem apresentar áreas específicas de até 1.000 m²/g (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001). A baixa capacidade adsorviva das fibras alimentares, em relação aos compostos fenólicos, pode ser também atribuída a maior afinidade adsorbato/solvente que adsorbato/adsorvente.

Verificou-se que a quantidade adsorvida foi influenciada pela acidez do meio, onde o pH 2,0 promoveu maior adsorção para todas as combinações de compostos fenólicos e fibras. Este comportamento pode ser explicado em função do aumento do grau de protonação dos grupos hidroxilas das fibras (adsorvente), e pela maior dissociação dos grupos carboxílicos dos ácidos fenólicos, neste nível de pH; promovendo a afinidade da superfície do adsorvente pelas moléculas dos compostos fenólicos.

De acordo com as cinéticas de adsorção, para as fibras e compostos fenólicos (exceto catequina), após 10 minutos a transferência de massa da fase líquida para as fibras foi muito baixa. Isso pode ser justificado pela saturação dos sítios ativos do adsorvente, logo nos primeiros instantes de contato com o soluto, promovendo uma rápida adsorção.

O tempo de contato e o pH estão entre os fatores utilizados na caracterização do tipo de adsorção. Segundo Teixeira, Coutinho e Gomes (2001) uma adsorção instantânea caracteriza que esta adsorção é do tipo química, onde estão envolvidas forças eletrostáticas e ligações covalentes, e onde há formação de monocamada.

Fatores como as várias etapas envolvidas no processo de adsorção neste estudo e manipulações em dias diferentes podem ter ocasionado a não repetibilidade nos ensaios, isto é demonstrado pelo erro relativo obtido entre as replicatas.

Foi observado que não houve diferença significativa para $p < 0,05$, ao comparar a adsorção do ácido caféico sobre as fibras, nos diferentes níveis de pH. Comparando a capacidade de adsorção entre os compostos fenólicos, não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre catequina e ácido ferrúlico em pH 2,0 e 4,5, sobre a xilana.

4.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E MODELAGEM

As isotermas de adsorção foram feitas no tempo de contato de 60 minutos, apenas para celulose no pH mínimo e máximo (2,0 e 7,0). Nas Tabelas 15 a 17 são apresentados as concentrações de equilíbrio do soluto em solução e a capacidade de adsorção do adsorvente, os quais estão representados graficamente, na forma de isotermas de adsorção, nas Figuras 21 a 23.

Tabela 15. Capacidade de adsorção da catequina em celulose, a diferentes níveis de pH.

$C_{e \text{ pH } 2}$ (mg/L)	$q_{e \text{ pH } 2}^*$	$C_{e \text{ pH } 7}$ (mg/L)	$q_{e \text{ pH } 7}^*$
13	0,006	13	0,001
19	0,012	21	0,002
52	0,016	49	0,009
81	0,030	80	0,020
104	0,039	95	0,038

*mg de adsorbato/100 mg de adsorvente.

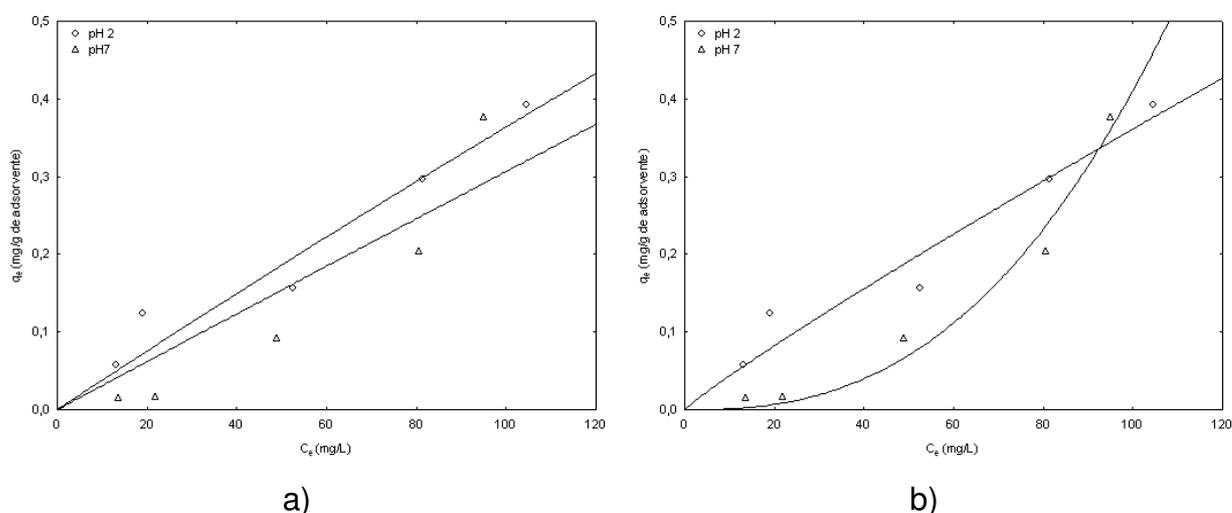


Figura 21. Isotherma de adsorção de catequina em celulose. (a) Langmuir e (b) Freundlich.

Tabela 16. Capacidade de adsorção do ácido caféico em celulose, a diferentes níveis de pH.

$C_{e \text{ pH } 2}$ (mg/L)	$q_{e \text{ pH } 2}^*$	$C_{e \text{ pH } 7}$ (mg/L)	$q_{e \text{ pH } 7}^*$
9	0,006	10	0,0001
20	0,013	20	0,006
53	0,032	52	0,005
87	0,040	83	0,009
110	0,024	104	0,006

*mg de adsorbato/100 mg de adsorvente.

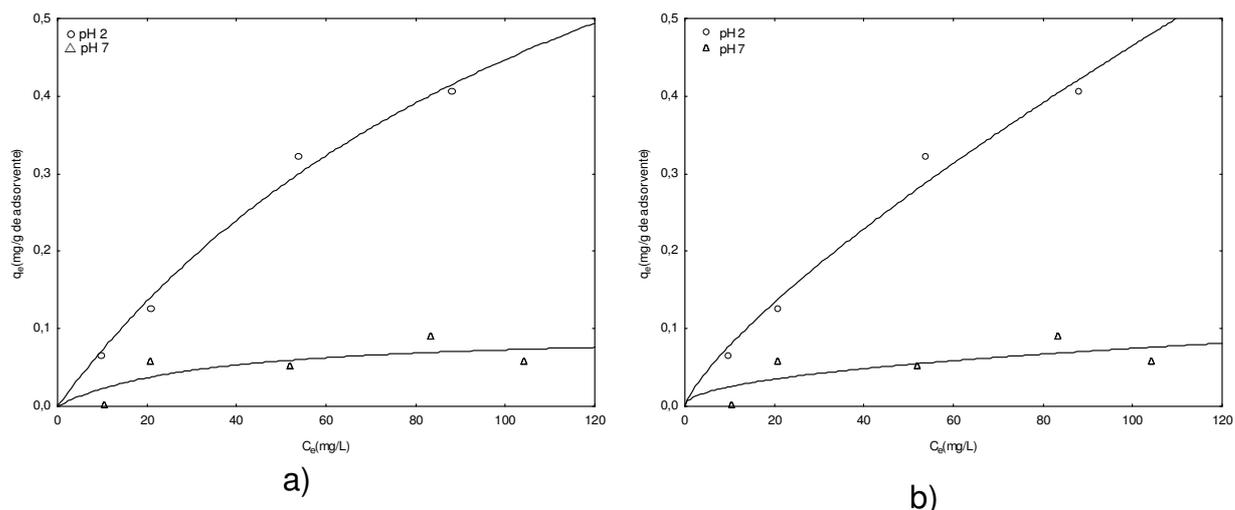


Figura 22. Isotherma de adsorção de ácido caféico em celulose. (a) Langmuir e (b) Freundlich.

Tabela 17. Capacidade de adsorção de ácido ferrúico em celulose, em diferentes níveis de pH.

C_e pH 2 (mg/L)	q_e^* pH 2	C_e pH 7 (mg/L)	q_e^* pH 7
7	0,003	10	0,002
21,	0,015	21	0,003
47	0,031	50	0,007
81	0,036	84	0,009
99	0,040	100	0,009

*mg de adsorbato/100 mg de adsorbente.

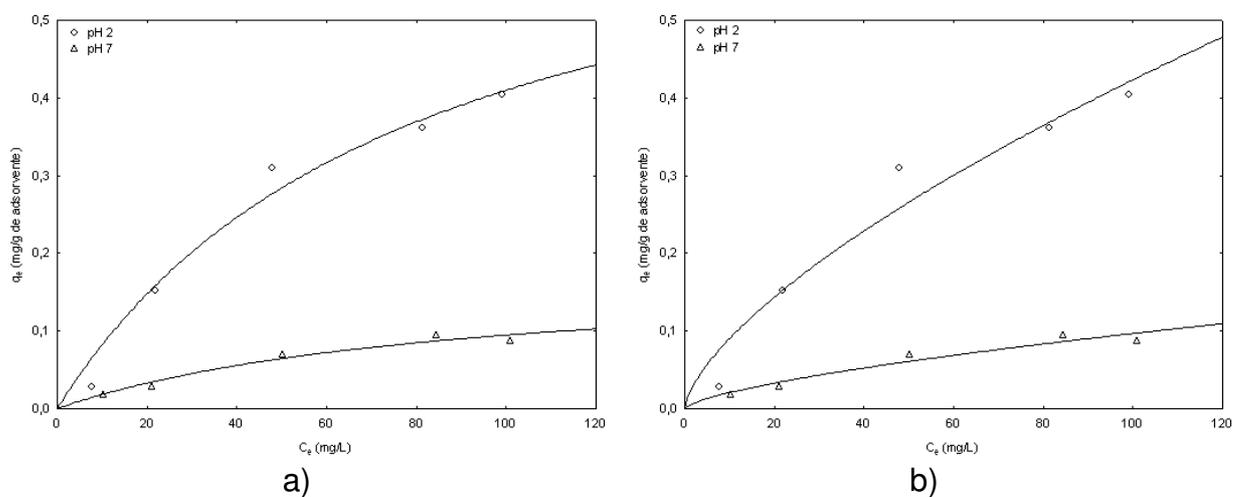


Figura 23. Isotherma de adsorção de ácido ferrúico em celulose. (a) Langmuir e (b) Freundlich.

As isotermas ratificam o comportamento que foi apresentado pelas cinéticas de adsorção, em relação à variação do composto fenólico e do pH. No entanto, pode-se observar que, quando a mesma concentração de soluto usada na cinética (100 mg/L) foi utilizada nos ensaios de adsorção dos diferentes compostos fenólicos sobre a celulose, a capacidade de adsorção foi substancialmente menor. Esta discordância de resultados é evidenciada pela não repetibilidade dos ensaios, mostrada pelos altos valores de erros relativos entre as amostras, em virtude da realização dos ensaios em dias distintos.

A Tabela 18 apresenta os valores das constantes das equações de Langmuir e Freundlich, obtidas a partir dos ajustes dos modelos aos dados de adsorção dos compostos fenólicos sobre celulose.

Tabela 18. Valores das constantes de Langmuir e Freundlich.

	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	* R^2	K_F (L/g)	b_F	* R^2
Catequina¹	8,16	0,0004	0,9401	0,005	0,918	0,9432
Catequina²	32,88	$5,4 \times 10^{-5}$	0,8290	3×10^{-6}	2,551	0,9765
Ácido caféico¹	1,0503	0,007	0,9888	0,006	0,115	0,9775
Ácido caféico²	0,096	0,031	0,5929	0,009	0,469	0,5287
Ácido ferrúlico¹	0,735	0,013	0,9732	0,019	0,672	0,9465
Ácido ferrúlico²	0,178	0,011	0,9657	0,004	0,669	0,9434

¹ pH 2,0; ² pH 7,0; a_L : razão entre a adsorção e a dessorção a taxas constantes; K_L e K_F : adsorvidade do soluto; b_F : intensidade da adsorção; R^2 : coeficiente de determinação; *significante para $p < 0,05$.

De acordo com a modelagem matemática os modelos de Langmuir e Freundlich ajustaram-se bem aos dados experimentais ($R^2 > 0,9$), exceto para as isotermas de adsorção do ácido caféico (pH 7,0) sobre a celulose.

A isoterma de adsorção da catequina sobre a celulose, a pH 7,0, apresentou comportamento diferente das demais, o que pode ser observado na representação gráfica da Figura 21. No ajuste pelo modelo de Langmuir o comportamento da isoterma foi linear, já quando o modelo de Freundlich foi utilizado, a isoterma se apresentou de forma côncava. De acordo com a representação gráfica apresentada por Weber (1972) (Figura 11) este comportamento indica que a adsorção é desfavorável. Este fato é confirmado pelo valor de b_F , superior a 1. Segundo Bilgili (2006) valores $b_F < 1$ representam adsorção favorável.

4.5 CONSIDERAÇÕES FISIOLÓGICAS

Interações diretas entre polifenóis e alguns componentes dos alimentos, como ligações com proteínas, polissacarídeos e efeitos diretos como o do pH, podem ocorrer e, conseqüentemente, interferir na absorção dos polifenóis pelo organismo (SILBERBERG et al. 2006). Correlacionando os resultados obtidos com as considerações dos parâmetros fisiológicos e a biodisponibilidade dos compostos fenólicos, pode-se afirmar que a baixa adsorção dos padrões de compostos fenólicos em celulose e xilana, não compromete a absorção destes compostos pelo organismo, principalmente a pH 7,0, que corresponde ao pH médio intestinal, onde é absorvido a maioria dos compostos fenólicos. Contudo, mais estudos são necessários para afirmações conclusivas, especialmente em relação à fibra alimentar, a qual está, geralmente, associada aos polifenóis na matriz do alimento.

5 CONCLUSÕES

A adsorção de padrões de compostos fenólicos sobre fibras alimentares apresentou diferentes comportamentos em função do pH e do tipo de composto fenólico.

Os compostos fenólicos apresentaram maior afinidade pelas fibras em pH 2,0, tendo o ácido caféico apresentado afinidades mais representativas.

Os adsorventes celulose e xilana apresentaram comportamento de adsorção semelhante, tanto em relação as cinéticas, quanto as isotermas de adsorção.

Não houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as fibras, na adsorção de ácido caféico, nos diferentes níveis de pH, nem entre catequina e ácido ferrúlico em pH 2,0 e 4,5, quando adsorvidos em xilana.

Não foi necessário um tempo longo de contato entre fibra e composto fenólico, já que as massas adsorvidas tiveram pouca variação em tempos superiores a 10 minuto.

A rápida retenção de massa de soluto na fibra e o aumento da adsorção em função da diminuição do pH, sugerem que a adsorção seja do tipo química.

Os modelos de Langmuir e Freundlich ($R^2 > 0,9$) se ajustaram bem aos dados experimentais de adsorção, exceto para o ácido caféico (pH 7,0) sobre a celulose.

Os altos valores do erro relativo mostram a baixa repetibilidade, fato que pode ser atribuído a complexidade do efeito iterativo e da metodologia experimental usada.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a interação de fibras alimentares e compostos fenólicos presente em matrizes alimentares, levando em consideração os parâmetros fisiológicos digestivo do organismo humano.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M., SHARMA, D.K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal Colloid Interface Science**, v.287, p.14–24, 2005.
- AMARAL, A.C.M; MAGNONI, D.; CUKIER, C. **Fibra Alimentar**. IMeN, 2008.
- ANDERSON, J.W.; GUSTAFSON, N.J. Hypocholesterolemic effect of oat and bean products. **American Journal Clinical Nutrition**, v.48, p.749, 1988.
- Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA); **Resolução RE nº 899**, de 29/05/2003.
- AXELOS, M.A.V.; THIBAUT, J.F. The chemistry of low methoxyl pectin. In: WALTER, R. H. **The chemistry and technology of pectin**. New York: Academic Press. p.109-118, 1991.
- BARADARAJAN, A.; SWAMINATHAN, T.; KAR, S. Studies on biodegradation of a mixture of toxic and nontoxic pollutant using *Arthrobacter* species. **Bioprocess Engineering**, v.15, p.195. 1996.
- BIANCHI, M.L.P.; ANTUNES, L.M.G. Radicais livres e os principais antioxidantes da dieta. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.12, n.2, p.123-130, 1999.
- BIELY, P. **Biochemical aspects of the production of microbial hemicellulases**. In **Hemicellulose and hemicellulases**, Coughlan, M. P. and Hazlewood, G. P. p. 29-51. 1993.
- BILGILI, M.S. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isoterm kinetic, and thermodynamic analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.157-164, 2006.
- BRENNA, O.V.; PAGLIARINI, E. Multivariate analyses of antioxidant power and polyphenolic composition in red wines. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Chicago: v.49, p.4841-4844, 2001.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, p.309-319, 1938.
- BRUNE, M.; ROSSANDER, L.; HALLBERG, L. Iron absorption and phenolic compounds: importance of different phenolic structure. **European Journal of Clinical Nutrition**, v.43, p.547-557, 1989.
- BURNS, J.; GARDNER, P.T.; MATTHEWS, D.; DUTHIE, G.G.; LEAN, M.E. J.; CROZIER, A. Extraction of phenolics and changes in antioxidant activity of red wines during vinification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Chicago: v.49, p. 5797-5808, 2001.
- CARPITA, N.C.; KAMABUS, J.; HOUSLEY, T.L. Linkage structure of fructans and fructan oligomers from *Triticum aestivum* and *Fistuca arundinaceae* leaves. **Journal Plant Physiology**, v.134, p.162-168, 1989.

CASTRO, I.A. Desenvolvimento de alimentos funcionais. Disponível em: <http://people.ufpr.br/~erscta8/FUNCIONAIS.pdf> . Acesso em: 15/05/2007 às 14:26h.

CAVALCANTI, M.L. Fibras alimentares. **Revista de Nutrição**, PUCCAMP, v.2, p.88-97, 1989.

CLIFFORD, M.N. Chlorogenic acids and other cinnamates. Nature, occurrence, dietary burden, absorption and metabolism. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.79, p.362-372, 1999.

CHAMP, M., LANGKILDE, A.M., BROUNS, F., KETTLITZ, B., & COLLET, Y. Advances in dietary fibre characterisation. 1. Definition of dietary fibre, physiological relevance, health benefits and analytical aspects. **Nutrition Research Reviews**. v.16, p. 71–82, 2003.

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

COSTA, A.E. **Adsorção e purificação de corantes naturais com sílica amorfa**. 2005. __f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Santa Catarina, 2005.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química**, tradução de C. Ramalho Carlos, 3.ed., vol.3, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.573-601, 1982.

CRANDALL, P. G.; WICKER, L. Pectin internal gel strength: theory, measurement and methodology. IN: FISHMAN, M. L.; JEN, J. J. **Chemistry and Functions of Pectin**, Washington, D. C.: American Chemical Society, p.88, 1986.

DAVENPORT, H.W. **Physiology of the digestive tract**,. 3rd ed, Year Book Medical Publisher, New York, 1971.

DECKER, E.A. Phenolics: prooxidants or antioxidants? **Nutrition Reviews**, New York, v.55, n.11, p.396-407, 1997.

DURÁN, R.M.; PADILLA, R.B. Actividad antioxidante de los compuestos fenólicos. **Grasas y Aceites**. Sevilla: v. 44, n.2, p. 101-106, 1993.

EASTWOOD, M.A The physiological effect of dietary fiber: un update. **Ann. Rev.Nutr.**, v.12, p.19-35, 1992.

EVANS, D.F.; PYE, G.; BRAMLEY, R.; CLARK, A.G.; DYSON, T.J., HARDCASTLE, J.D. **Measurement of gastrointestinal pH profiles in normal ambulant human subjects**. Gut, London, v. 29, p. 1035-1041, 1988.

FAVIER, M.L.; BOST, P.E.; DEMIGNE, C.; REMESY, C. The cholesterol-lowering effect of guar gum in rats is not accompanied by an interruption of bile acid cycling. **Lipids**. v.33, p.765-771, 1998.

FENGEL, D; WEGENER, G. **Wood – Chemistry, ultrastruture and reactions**. Walter de Gruyter, Brlin, New York, 1989.

- FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2^a ed. Zaragoza; Acríbia, 1993.
- FERREIRA FILHO, E.X. The xylan-degrading enzyme system (review). **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 27, p. 1093-1109. 1994.
- FERREIRA, J.M.; SILVA, F.L.H; ALSINA, O.L.S.; OLIVEIRA, L.S.C.; CAVALCANTI, E.B.; GOMES, W.C. Estudo do Equilíbrio e Cinética da Biossorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, 2006.
- GEANKOPLIS, C.J. **Transport process and unit operations**. 2nd ed., Boston: Allyn and Bacon, 1993.
- GIGER-REVERDIN, S. Reviw of the main methods of cell wall estimation: interts and limits of ruminants. **Animal Feed Science Thechnology**, Amsterdan. V.55, n.4, p.295-334, 1995.
- GILES, C.H.;D´SILVA, A.P.; EASTON, I.A. General treatment and classification of solute adsorption-isotherm. 2. Experimental Interpretation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 766-778, 1974.
- GILES, C.H.;D´SILVA, A.P.; EASTON, I.A. General treatment and classification of solute adsorption-isotherm. 1. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.
- GOMIDE, R. **Operações Unitárias**. São Paulo: Gomide, 1980.
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, p.41, 1982.
- GRENET, E.; BESLE, J.M. Microbe and fibre degradation. In: Jouani, JP. **Rumen microbial metabolism and ruminant digestion**. Paris. p. 107-129, 1991.
- GROB, R.L.; BARRY, E.F. **Modern Prattice of Gas Chromatography**. New Jersey: Wiley Interscience, 2004.
- GRUHN, E. *Inulin*-dietary fiber from chicory and fructose syrups processed thereof. **Food Process**, v.6. p.7, 1994.
- HALL, K.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant- pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v.5, p.212-223, 1966.
- HARBORNE, J.B. **Phytochemical Methods**. London: Chapman and Hall, p. 33-88, 1973.
- HAULY, M.C.O; MOSCATTO, J.A. Inulina e Oligofrutoses: uma revisão sobre propriedades funcionais, efeito prebiótico e importância na indústria de alimentos. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológica**, Londrina, v. 23, n. 1, p. 105-118. 2002
- HEREDIA, A., JIMÉNEZ, A., FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, J., GUILLÉN, R., RODRÍGUEZ, R. **Fibra Alimentaria**. Madrid, Spain: Biblioteca de Ciencias. p.1-117, 2002.

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

HIROSE, M.; TAKESADA, Y.; TANAKA, H.; TAMANO, S.; KATO, T.; SHIRAI, T. Carcinogenicity of antioxidants BHA, caffeic acid, sesamol, 4- methoxyphenol and catechol at low doses, either alone or in combination, and modulation of their effects in a rat medium-term multi- organ carcinogenesis model. **Carcinogenesis**. v.19, p.207-212, 1998

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

IMEN – Instituto de Metabolismo e Nutrição. Fibras: caracterização e aplicação na nutrição (IMEN-Instituto de Metabolismo e Nutrição Disponível em: http://www.nutricaoclinica.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=400&Itemid=16. Acesso em: 22/07/2007 as 15:12h.)

INGLEZAKIS, V.J.; POULOPOULOS, S.G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operatins and Environmental Applications**. New York: Elsevier Science, 2006.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

JUDD, P.A.; TRUSWELL, A.S. Comparasion of the effects of hight and low methoxyl pectin on blood and faecal lipids in man. **British Journal of Nutrition**, v.48, n.3, p.451-458, 1982.

KACURÁKOVÁ, M.; WELLNER, N.; EBRINGENOVÁ, A.; HROMÁDKOVÁ, V.; WILSON, R.H.; BELTON, P.S. Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies. **Food Hydrocolloids**, v. 13, p.35-41, 1999.

KENNEDY, J. A; Munro, M. H. G.; POWELL, H. K. J.; PORTER, L. J.; FOO, Y. The protonation reations of catechin, epicatechin and related-compounds. **Australian Journal of Chemistry**. v. 37, p 885-892, 1984.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. **Bioresource Technology**, v.53, p.195. 1995.

LAJOLO, F.M. Functional foods: Latin American perspectives. **British Journal of Nutrition**, v.88, p.145-150, 2002.

LAJOLO, F.M.; SAURA-CALIXTO, F.; PENNA, E.W.; MENEZES, E.W. **Fibra dietética en Iberoamérica: tecnología y salud. Obtención, caracterización, efectofisiológico y aplicación em alimentos**. São Paulo, Varela, 2001.

LANGMUIR, I. The adsoption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of American Chemical Society**, v.40, p.1361-1402, 1918.

LEDERER, J. - **O papel das fibras**. In: Alimentação e Câncer, 3ª ed., p.199-206, 1990.

LEVIN, R. J. Dietary carbohydrate and kinetics of intestinal functions in relation to hexose absorption. In: DOBBING, J. **Dietary starches and sugars in man: a comparison**, New York: Springer-Verlag, p.87-117, 1989.

LICHTENTHÄLER, R.; MARX, F. Total antioxidant scavenging capacities of common European fruit and vegetable juices. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.53, p.103-110, 2005.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M.N.M.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.9, n.5, p.435, 1998.

LÓPEZ, G.; ROS, G.; RINCÓN, F.; PERIAGO, M.J.; MARTÍNEZ, C.; ORTUÑO, J. Propiedades funcionales de la fibra dietética. Mecanismos de acción en el tracto gastrointestinal. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.47, n.3, p.203-207, 1997.

LOOTENS, D.; CAPEL, F.; DURAND, D.; NICOLAI, T.; BOULENGUER, P.; LANGENDORFF, V. Influence of pH, Ca concentration, temperature and amidation on the gelation of low methoxyl pectin. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v.17, n.3, p.237-244, 2003.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNES, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 79, p.727-47, 2004.

MARKOVA, N.; IGNATOV, G. Study of methanol adsorption by pectins. **Nauchni Trudove – Vissh Institut po Khranitelna i Vkusova Promishlenost**, Plovdiv, v.29, n.2, p.277-84, 1982.

MARLETT, J.A. Content and composition of dietary fiber in 117 frequently consumed foods. **Journal of the American Dietetic Association**, v.92, n.2, p.175-186, 1992.

MAY, C.D. Pectins. In: IMENSON, A. **Thickening and gelling agents for food**. Cap. 11. 2 ed. London: Blackie Academic & Professional. p.230-260. 1997.

McCABE, W.L., SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6th ed., McGraw 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.

MELO, E.A.; GUERRA, N.B. Ação antioxidante de compostos fenólicos naturalmente presentes em alimentos. **Bol. SBCTA**. Campinas, v.36, n.1, p.1-11, 2002.

NEGI, A.S.; ANAND, S.C. **Textbook of Chemistry**. New Delhi: New Age International, 1985.

NGAH, W.S.; KAMARI, A.; FATINATHAN, S. Adsorption of chromium from aqueous solution using chitosan beads. **Adsorption**, v.12, p.249–257, 2006.

NILSSON, U.; DAHLQUIST, A. Cereal fructosans characterization and structure of wheat fructans. **Food Chemistry**, v.22, p.95-106, 1986.

OLTHOF J.M.R.; HOLLMAN, P.C.H.; KATAN, M.B. Chlorogenic acid and caffeic acid are absorbed in humans. **Journal of Nutrition**, v.13, p.66-71. 2001

PEREZ, L.E.P. Metabolismo secundário. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". USP. Disponível em: www.ciagri.usp.br/~lazaropp/FisioVegGradBio/MetSec.pdf. Acesso em: 09/08/2007 às 14:03 h.

PADILHA, M.P; CAMPOS, J.T.S.; MOREIRA, J.C.; FEDERICI, C.C. Estudo das propriedades de troca iônica e/ou da adsorção da celulose e celulosas modificadas. **Química Nova**. v. 18, n. 6, 1995.

POMONIS, P.J.; LAVADOS, A.K. Adsorption of gases at porous solid surfaces in. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, 2 ed., New York: Marcell Deker, 2006.

POMPEU, D.R. **Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas**. 2007. 72f. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos – UFPA, Belém-PA, 2007.

QUEMENER, B.; THIBAUT, J. F.; COUSSEMENT, P. Integration of inulin determination in the AOAC method for measurement of total dietary fiber. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.21, p.175-178, 1997.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B.G.; COLLINS, C.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v.27, n.5, p.771-780, 2004.

RIBEIRO, M.H.L.; SILVEIRA, D.; FERREIRA-DIAS, S. Seletive adsorption of limonin and naringin from orange juice to natural and synthetic adsorbents. **European Food Research ant Technology**, v.215, p.462-471, 2002.

RILEY, S.A. Influence of Disease on Colonic Drug Absorption. In: BIECK, P.R., (Ed.). **Colonic drug absorption and metabolism, Drugs and the Pharmaceutical Sciences**, New York: Marcel-Dekker, v.60, p.177-195. 1993.

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

RODRÍGUEZ, R.; JIMÉNEZ A.; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS J.; GUILLÉN R.; HEREDIA A. Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. **Trends in Food Science & Technology**, v.17, p.3-15,2006.

ROLIN, C.; De VRIES, S. J. Pectin. In: HARRIS, P. **Food Gels**. Elsevier Applied Science. Ch 10, p.401-434. 1990.

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

RUTHERFORD, P.P.; WHITTLE, R. The carbohydrate composition of onions during long term cold storage. **Journal of Horticultural Science**, v.57, p.349-356, 1982.

SANTOS, M.A.S. **Isoterma de adsorção**. Departamento de Física – CCNE. Atualizado em 23/05/2003. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/juca/adsorcao.pdf>. Acesso em: 19/07/2007 às 22:16 h.

SAURA-CALIXTO, F. **Evolución del concepto de fibra**. In: LAJOLO, F.M.; MENEZES, E.W. Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos. São Paulo: USP, p.235-253, 2006.

SILBERBERG, M.; MATHEVON, T. BERRON, C. MANACH, C. The bioavailability of polyphenols is highly governed by capacity of the intestine and of the liver to secrete conjugated metabolites". **European Journal of Nutrition**, v.45, p.88-96, 2006.

SIES, H.; STAHL, W. Vitamins E and C, b-carotene, and other carotenoids as antioxidants. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v.62, n.6, p.1315-1321, 1995.

SILVA, M.E.B. da; SILVA, C.M.S. da; SEARA, L.T. Influência da dieta na incidência e desenvolvimento do câncer de cólon e reto em Maceió. In: **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Poços de Caldas, v.15. p.99, 1996.

SILVA, R. F. Use of inulin as a natural texture modifier. **Cereal Foods World**, v.41, n.10, p.792-794, 1996.

SLAVIN, J. - Dietary fiber: classification, chemical analyses, and food source. **Journal of the American Dietetic Association**, v.87, p.1164-1171, 1987.

SLEJKO, F.L. Adsorption Technology: Astep-by-Step Approach to Process Evaluation and Application. **Chemical Industries**. v.19, 1985.

SOARES, S.E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, Campinas, SP, v.15, n.1, p.71-81, 2002.

SOUZA, J.N.S. **Estude des propriétés antioxydantes in vitro d'extraits de feuilles de *Byrsonima crassifolia* at *Inga edulis* at caractérisation partielle des composes phénoliques**. Tese de doutorado apresentada a Universidade católica de louvain. p. 289, 2007.

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

SUZUKI, M.; CUTCLIFE, J.A. Fructan in onion bulbs in relation to storage life. **Canadian Journal of Plant Science**, v.69, p.1327-1333, 1989.

THAKUR, B.R.; SINGH, R.K.; HANDA, A.K. Chemistry and uses of pectin – A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. v.37, n.1, p.47-73, 1997.

THEBAUDIN, J.Y., HARRINGTON, L.M., & BOURGEOIS, C.M. Dietary fibres: Nutritional and technological interest. **Trends in Food Science and Technology**, v.8, p.41–48, 1997.

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

TOPPING, D.L. Soluble fiber polissaccharides: Effects on plasma cholesterol and colonic fermentation, **Nutrition Reviews**, v.49, p.195-203, 1991.

TREICHEL, H. **Estudo da otimização da produção de inulinase por *kluyveromyces-7571* em meios industriais pré-tratados**. Tese de doutorado – Campinas, SP: [s.n.], 2004.

TREYBAL, J.M.; THOMAS, W.J. **Mass transfer operation**, 3rd ed., McGrall Hill, 1981.

TROWELL, H., SOUTHGATE, D.A., WOLEVER, T.M., LEEDS, A.R., GASSULL, M.A., JENKINS, D.J. **Letter: dietary fibre refined**. *Lancet* v.1, p.967, 1976.

TURLEY, S.D.; DAGGY, B.P.; DIETSCHY, J. Cholesterol-lowering action of psyllium mucilloid in the hamster: sites and possible mechanisms of action. **Metabolism**, v.40, p.1063-1073, 1991.

VAN DER MOOTER, G.; KINGET, R. Oral-colon-specific drug delivery: a review. **Drug delivery**, London, v. 2, p.81-93, 1995.

VAN SOEST, P.J.; WINE, R.H. Determination of lignin and cellulose in acid-detergente fiber with permangante. **J.A.O.A.C**, v. 51, p.780, 1968.

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A. P.; **Process Biochem.**, v.38, p.953, 2003.

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

WATANABE, S.; INOUE, N.; IMAI, K.; SUEMARU, K.; ARAKI, H.; AIMOTO, T. **Interaction of drugs with dietary fiber - adsorption of drugs onto dietary fiber in in vitro study**. Faculty of Pharmaceutical Science, Setsunan University, Hirakata-shi, Oosaka, Japan. *Iryo Yakugaku*, v.32, n.3, p.221-226, 2006.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**; Norcross: Ichromeritics Instruments, p.24, 1997.

WEBER, W. J. Jr. **Physicalchemical Processes for Water Quality Control**. New York Wiley: Interscience, p.640, 1972.

Williams, R.D., & Olmstead, W.D. A biochemical method for determining indigestible residue (crude fiber) in faeces: Lignin, cellulose, and non-water soluble hemicelluloses. **The Journal of Biological Chemistry**, v.108, p. 653–666. 1935.

YANG, C.S.; LANDAU, J.M.; HUANG, M.T.; NEWMARK, H.L. Inhibitor of carcinogenesis by dietary polyphenolic compounds. **Annual Review Nutrition**, v.21, p.318-406, 2001.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modelling of liquid phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal Colloid Interface Science**, v.287, p.25–34, 2005.

YILDIRIM, A.; MAVI, A.; KARA, A.A. Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Chicago, v.49, p.4083-4089, 2001.

YU, L.L.; PERRET, J. Effects of xylanase treatments on gelling and wateruptaking properties of psyllium. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.492-495, 2003.

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