SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

PRISCILA DOMINGUES ALAMAR

Caracterização do perfil de fibras em resíduos agroindustriais amazônicos e de sua capacidade de adsorção seletiva

BELÉM – PARÁ
2012

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

PRISCILA DOMINGUES ALAMAR

Caracterização do perfil de fibras em resíduos agroindustriais amazônicos e de sua capacidade de adsorção seletiva

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Hervé Louis Ghislain Rogez
CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Yvan Larondelle

BELÉM – PARÁ
2012

PRISCILA DOMINGUES ALAMAR

Caracterização do perfil de fibras em resíduos agroindustriais amazônicos e de sua capacidade de adsorção seletiva

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

Área de Concentração: Ciência e tecnologia de matérias-primas alimentícias da Amazônia e de resíduos agroindustriais.

DATA DE AVALIAÇÃO: ___/___/_____.

CONCEITO: _____.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Hervé Louis Ghislain Rogez
(FEA/ITEC/UFPA – Orientador)

_____

Prof. Dr. Yvan Larondelle
(PPGCTA/ITEC/UFPA – Co-orientador)

_____

Prof. Dr. Milton Nascimento da Silva
(PPGQ/ICEN/UFPA – Membro)

_____

Prof. Dr. Jesus Nazareno Silva de Souza
(FEA/ITEC/UFPA – Membro)

_____

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

A todos que me apoiaram para a realização de um trabalho que fecha mais um ciclo em minha vida. Em especial, para meus pais, irmã e melhor amiga.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela sabedoria e força dadas a mim durante os anos e pelas maravilhosas pessoas que me ajudaram a superar os problemas.

Aos meus pais, Carmindo e Elisa Alamar, os quais me deram moradia, alimento, carinho e educação, entre tantas outras coisas, que me ajudaram a me transformar na pessoa que sou hoje, muito obrigada por tudo.

À minha irmã, Patricia Alamar, pela companhia, pelos ouvidos (haja ouvido pra tanta reclamação, hahahaha) e ajuda no que ela pudesse (valeu pela correção do *abstract*), valeu maninha!

Ao professor Hervé Rogez, pela orientação e confiança dadas durante os anos de bolsista que me ajudaram a crescer como profissional.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado concedida, e aos demais órgãos de fomento que tornaram possível o desenvolvimento do trabalho.

Aos professores, Kedson Lima (LABNUTRI - UFRA), José Zamian (LAPAC/LCO – UFPA), Paula Schinneider e Artur Silva (Laboratório de Polimorfismo de DNA – UFPA) e Milton da Silva (LABCROL – UFPA), pela liberação da utilização das dependências, dos equipamentos e materiais dos laboratórios que são responsáveis por mim. Especialmente ao prof. Milton por ter aceitado o convite para compor a banca de avaliação desse trabalho.

Aos professores Rosinelson Pena e Jesus Souza, pelos esclarecimentos e participação para o enriquecimento do trabalho.

Às minhas novas amigas, Dayanni Lima, Wanessa Castilho, Sonia Pamplona, Ana Carolina Maués, Danila Alves e Mariana Muller, pelas risadas, auxílios e filosofias (né, Day, Carol e Wan?), muito obrigada a todas vocês!

Aos colegas da ex-Usina de Alimentos, atual CVACBA, pela colaboração, incentivo e momentos de descontração proporcionados, principalmente a “minha filha” Adrianne Alves, Taiana Ladeira e Rafael Holanda, por toda a ajuda durante esse trabalho.

Às amigas do LAOS, Jaqueline Moraes, Larissa Borges e Orquídea Vasconcelos, que sempre estiveram prontas para me ajudar no que fosse possível.

Ao meu amigo, Rogério Vieira, pela amizade de seis anos (mesmo não percebendo que eu tenho uma pinta no meio da testa), com direito a muitas risadas, muitas músicas, um tanto de choro e, principalmente, por evitar que eu me afogasse no mar do Statistica, valeu bixo!

À minha melhor amiga, Elem Caramês, pela amizade de dois anos que mais parece de uma vida inteira. Por me ajudar com tudo o que fosse possível, sendo meu ombro amigo para quando eu não agüentava mais e caia no choro, sendo meu cérebro quando eu enloquecia e não conseguia mais pensar, sendo minha “bolsista” mesmo não sendo e todo mundo achando isso (ainda está me devendo uns resultados... hahahahha), e acima de tudo, sendo minha amiga sempre.

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes."

(Marthin Luther King)

RESUMO

As fibras podem ser classificadas quanto sua solubilidade no trato gastrointestinal, sendo consideradas solúveis ou insolúveis. A lignocelulose (lignina, celulose e hemicelulose), também conhecida como fibra detergente, presente na parede celular dos vegetais, é conhecida por ser aplicada em processos para realizar a remoção de componentes por biossorção. Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar o perfil de fibra detergente de quinze resíduos agroindustriais amazônicos e determinar a capacidade de adsorção seletiva de três deles em relação a diferentes compostos orgânicos. A adsorção de compostos orgânicos (catequina, fenol, piridina e tirosina) foi realizada sob agitação de 250 rpm, a 25°C, por duas horas. As adsorções foram realizadas sobre duas resinas sintéticas a fim de se obter dados de comparação. As isotermas de adsorção obtidas foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Henry. Os dados obtidos experimentalmente se ajustaram corretamente apenas ao modelo de Henry (R^2 =1), o qual foi escolhido para descrever o processo de adsorção dos compostos orgânicos. A concentração inicial de adsorbato e o tipo de adsorvente apresentaram influência significativa na capacidade adsortiva dos adsorbatos. A tirosina foi o adsorbato de maior capacidade adsortiva entre os compostos estudados, sendo adsorvida significativamente ($p < 0,05$) em todos os resíduos. A casca de castanha apresentou a menor seletividade entre os resíduos estudados, realizando a adsorção em todos os adsorbatos, e o caroço de açaí foi o de maior seletividade adsorvendo apenas a tirosina.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais, Fibra detergente; Lignocelulose; Isoterma de Adsorção; Modelo de Henry.

ABSTRACT

Fibers can be classified according to its solubility in the gastrointestinal tract, being considered soluble or insoluble. The lignocellulose (lignin, cellulose and hemicellulose), also known as detergent fiber, is known for being applied in processes to accomplish the removal of components by biosorption and for being present in cell walls of plants. In this context, this study aims to characterize the fiber profile of fifteen Amazonian fruit byproducts and determine their selective adsorption capacity in relation to different organic compounds. The adsorption of organic compounds (catechin, phenol, pyridine and tyrosine) was performed under agitation at 250 rpm/ 25°C for two hours. All adsorptions were performed on synthetic resins in order to obtain comparison data. The adsorption isotherms obtained were fitted to Langmuir and Henry's models. The experimentally obtained data adjusted correctly only to Henry's model ($R^2 = 1$), which was used to describe the adsorption of organic compounds. The variables initial concentration of adsorbate and adsorbent type had significant influence on the adsorption capacity of the adsorbates. The tyrosine was the adsorbate with the highest adsorptive capacity among the compounds studied, being adsorbed significantly ($p < 0.05$) on all byproducts. The Brazil nut shell showed the lowest selectivity between the byproducts whereas it had adsorbed all adsorbates, and açai seed was the highest selectivity adsorbing only tyrosine.

Key-words: Fruit byproducts, Detergent fiber; Lignocellulose; Adsorption Isotherm; Henry's Model.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da estrutura da lignocelulose 18

Figura 2: Estrutura molecular da celulose 19

Figura 3: Estrutura molecular da hemicelulose xilana 20

Figura 4: Precursores de lignina: (a) álcool *p*-cumarílico, (b) álcool coniferílico, (c) álcool sinapílico..... 21

Figura 5: Formação da lignina a partir dos três alcoóis hidroxicinamílicos..... 22

Figura 6. Estrutura química das moléculas de inulina..... 24

Figura 7. Fundamentos de adsorção e dessorção..... 29

Figura 8. Compostos orgânicos: Catequina (A), Tirosina (B), Fenol (C) e Piridina (D). 40

Figura 9. Estruturas químicas de base das resinas sintéticas: EXA 118 (A) e XAD 7 (B). 41

Figura 10. Isotermas de adsorção de catequina, ajustadas pelo modelo de Henry. 53

Figura 11. Isotermas de adsorção de fenol, ajustadas pelo modelo de Henry. 54

Figura 12. Isotermas de adsorção de piridina, ajustadas pelo modelo de Henry. 56

Figura 13. Isotermas de adsorção de tirosina, ajustadas pelo modelo de Henry. 58

Figura 14. Cromatogramas obtidos para os padrões: Fenol (A), Catequina (B), Tirosina (C) e Piridina (D). 83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tempo de retenção e comprimento de onda de absorção analisado dos compostos orgânicos estudados. 42

Tabela 2. Condições analíticas da quantificação dos compostos orgânicos. 42

Tabela 3. Umidade residual (%) de resíduos agroindustriais paraenses após secagem. 44

Tabela 4. Carboidratos totais (CT), açúcares redutores (AR) e inulina (I) dos resíduos agroindustriais paraenses secos. 45

Tabela 5. Conteúdo em hemicelulose (%) de resíduos agroindustriais paraenses secos. 46

Tabela 6. Teor em celulose (%) nos resíduos agroindustriais paraenses secos. 47
Tabela 7. Conteúdo em lignina (%) de resíduos agroindustriais paraenses secos. 48
Tabela 8. Fração lignocelulósica e razão celulose: lignina. 49
Tabela 9. Valores das constantes de Langmuir encontradas na adsorção de quatro adsorbatos orgânicos sobre três resíduos ricos em fibras e duas resinas macroporosas. 50
Tabela 10. Valores da constante de Henry encontradas na adsorção de quatro adsorbatos orgânicos sobre três resíduos ricos em fibras e duas resinas macroporosas. 51
Tabela 11. Modificação do pH do meio de adsorção de tirosina. 57
Tabela 12. ANOVA das isotermas de adsorção de catequina nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas. 59
Tabela 13. ANOVA das isotermas de adsorção de fenol nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas. 59
Tabela 14. ANOVA das isotermas de adsorção de piridina nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas. 59
Tabela 15. ANOVA das isotermas de adsorção de tirosina nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas. 59
Tabela 16. Comparação de q_s para catequina em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente. 79
Tabela 17. Comparação de q_s para fenol em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente. 79
Tabela 18. Comparação de q_s para piridina em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente. 80
Tabela 19. Comparação de q_s para tirosina em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente. 80

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Características de adsorção física e química. 30
Quadro 2. Características resíduos agroindustriais. 36
Quadro 3. Propriedades dos compostos orgânicos. 40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 16

2.1 FIBRAS ALIMENTARES 16

2.1.1 Considerações gerais 17

2.1.2 Celulose 18

2.1.3 Hemicelulose 19

2.1.4 Lignina 20

2.1.5 Inulina 23

2.2 POLUIÇÃO E RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS 25

2.3 ADSORÇÃO 28

2.3.1 Considerações gerais 28

2.3.2 Isotermas de adsorção 31

2.3.3 Biossorção e Adsorção Seletiva 33

3 METODOLOGIA 36

3.1 COLETA DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS 36

3.2 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FIBRAS 36

3.2.1 Determinação de Inulina 37

3.2.2 Determinação de Celulose, Hemicelulose e Lignina 37

3.2.2.1 Determinação de fibra detergente neutro 37

3.2.2.2 Determinação de Fibra Detergente Ácido 38

3.2.2.3 Determinação de Lignina em Detergente Ácido 38

3.2.3 Área específica, volume e distribuição de tamanho dos poros 39

3.3 ADSORÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS 39

3.3.1 Adsorbatos 39

3.3.2 Adsorventes 40

3.3.3 Obtenção das Isotermas de adsorção 41

3.4 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS POR HPLC 41

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO 43

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 44

4.1 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FIBRAS 44

4.1.1 Carboidratos totais, açúcares redutores e inulina 45
4.1.2 Fração Lignocelulósica (FDN), hemicelulose, celulose e lignina 46
4.1.3 Área superficial específica, volume e distribuição dos poros 50
4.2 ADSORÇÃO SELETIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS 50
4.2.1 Isotermas de adsorção da catequina 52
4.2.2 Isotermas de adsorção do fenol 54
4.2.3 Isotermas de adsorção da piridina 55
4.2.4 Isotermas de adsorção da tirosina 57
4.3 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS 58
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS 60
5 CONCLUSÕES 62
6 PERSPECTIVAS 63
6.1 ISOLAMENTO DA LIGNOCELULOSE 63
6.2 AUMENTO DA ÁREA SUPERFICIAL DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS 63

1 INTRODUÇÃO

As fibras alimentares compreendem as partes comestíveis das plantas ou carboidratos análogos que são resistentes à digestão e absorção no intestino delgado humano e que sofrem completa ou parcial fermentação no cólon (JONES, 2001).

A fibra alimentar é constituída de compostos não digeríveis, como a lignina, e outras substâncias de origem vegetal associadas, e polímeros de compostos não digeríveis modificados ou sintéticos (ELLEUCH et al., 2011). As fibras podem ser classificadas em fibras solúveis e insolúveis, em função do seu grau de solubilidade no trato gastrointestinal (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005; ROSA; ALVAREZ-PARRILLA; GONZÁLLES-AGUILAR, 2010).

Os vegetais são formados de diferentes tipos de fibras insolúveis, sendo sua parede celular constituída por três principais componentes, celulose, hemicelulose e lignina, cujo conjunto é conhecido como lignocelulose (MALHERBE; CLOETE, 2002). Além das fibras insolúveis, os vegetais apresentam outras fibras, consideradas solúveis, como a inulina e a pectina (ELLEUCH et al., 2011). A inulina destaca-se devido ao seu papel prebiótico, trazendo diversos benefícios à saúde humana, como melhorias aos sistemas gastrointestinal e imunológico, entre outros (LOPEZ-MOLINA et al., 2005; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005). A inulina é um polissacarídeo de armazenamento constituído por uma cadeia de moléculas de frutose, podendo apresentar uma molécula de glicose terminal (TONELI et al., 2007).

A lignina pura, ou na forma de lignocelulose, pode agir como adsorvente em processos de adsorção física. Sua estrutura apresenta inúmeras unidades aromáticas o que gera uma grande eficácia na adsorção de compostos orgânicos não polares, além de adsorverem compostos com grupamentos fenólicos em sua estrutura (DIZHBITE et al., 1999).

As atividades de agroindústrias geram uma elevada quantidade de resíduos que podem levar à poluição do solo e de águas (MATOS, 2005). Os resíduos provenientes da indústria e comércio de alimentos envolvem quantidades consideráveis de casca, caroço e outros elementos. Esses materiais, além de fonte de matéria orgânica, servem como fonte de proteínas, enzimas, óleos essenciais e grande quantidade de lignocelulose, passíveis de recuperação e aproveitamento (SENHORAS, 2004).

A Amazônia oriental possui diversas agroindústrias geradoras de milhares de toneladas de resíduos. Alguns desses resíduos gerados pelas agroindústrias dos produtos de

origem vegetal são: caroços de açaí, fibra de coco verde, borra das folhas de muruci e palma, além dos resíduos produzidos pelo processamento de diversas frutas.

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo geral:

- Determinar o perfil em fibras de resíduos agroindustriais amazônicos e sua capacidade de adsorção seletiva em relação a diferentes compostos orgânicos.

Os objetivos específicos do estudo englobam:

- Determinar o perfil em fibras de quinze resíduos agroindustriais amazônicos de onze vegetais (açaí, cana de açúcar, folhas de ingá, coco, palma, maracujá, goiaba, graviola, cupuaçu, carambola e castanha-do-Brasil);

- Determinar a capacidade de adsorção seletiva de diferentes compostos orgânicos nas fibras em três resíduos agroindustriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FIBRAS ALIMENTARES

As fibras alimentares ou dietéticas podem apresentar diversas definições. Do século XIX até meados de 1970, prevaleceram os termos "fibra bruta ou fibra crua", que representavam a parte indigerível sem valor nutritivo das plantas, sendo determinadas pelo tratamento das amostras com hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Com o passar dos anos tornou-se evidente que a fração indigerível dos vegetais era realmente superior aos valores de fibra bruta, passando assim a ser chamada "fibra detergente", termo que corresponde aos resíduos obtidos nos alimentos após o tratamento com detergentes neutros e ácidos (LAJOLO et al., 2001). A partir de 1980, as fibras começaram a ser definidas como compostos não digeríveis pelas enzimas humanas (SPILLER, 2001), caracterizados por uma mistura de carboidratos vegetais, tanto polissacarídeos como oligossacarídeos, que englobam celulose, hemicelulose, substâncias pécticas, gomas, amido resistente, inulina, que podem ser associados com a lignina e outros componentes não-carboidratos (polifenóis, ceras, saponinas, cutina, fitato e proteína resistente, por exemplo) (ELLEUCH et al., 2011).

A principal área de ação das fibras alimentares é no trato gastrointestinal, especialmente o intestino grosso, e os efeitos fisiológicos por elas gerados irão depender de algumas variáveis, como: o tipo de fibra (parcialmente fermentáveis ou altamente fermentáveis), a quantidade ingerida, a composição da refeição completa e o perfil fisiológico do indivíduo. No entanto, os principais efeitos fisiológicos das fibras alimentares são provenientes de suas interações com o conteúdo cólico durante toda a sua fermentação (TUNGLAND; MEYER, 2002).

As fibras apresentam diversas funções no organismo, seja na formação do bolo alimentar ou na modulação da absorção de certos nutrientes, por sua atuação como adsorvente, ou ainda na adsorção de compostos nocivos ao organismo, evitando então sua absorção. Sendo assim, as fibras podem agir como adsorventes removendo tanto os compostos tóxicos, impedindo que os mesmos fiquem disponíveis no intestino; na redução da formação de micelas e consequentemente a absorção intestinal de colesterol, influenciando diretamente na colesterolemia (LEDERER, 1990; TOPPING, 1991).

A ingestão de fibras pode também influenciar na sensação de saciedade e no consumo de alimentos (energéticos), uma vez que um dos sinais para se parar de comer é a distensão do estômago, em adição ao fato que alimentos ricos em fibras apresentam textura volumosa,

fibrosa ou crocante, que os tornam mais difíceis de mastigar e/ou engolir (OAKENFULL, 2001).

2.1.1 Considerações gerais

As fibras alimentares totais incluem muitos componentes que são classificados de acordo com sua solubilidade ou insolubilidade no sistema digestivo humano. Podem ser diferenciadas, também, em relação à viscosidade, à geleificação (potencial de retenção de água) e à capacidade de incorporar substâncias moleculares ou minerais (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

A fibra alimentar insolúvel inclui a celulose e outros polissacarídeos, e outros compostos não carboidratos, juntamente com a lignina e a cutina, e outros constituintes da parede celular. A fibra alimentar solúvel inclui pectinas, beta-glucanas, arabinoxilanos, galactomananas e outros polissacarídeos e oligossacarídeos indigeríveis (ROSA; ALVAREZ-PARRILLA; GONZÁLLES-AGUILAR, 2010).

A divisão de fibras alimentares em solúveis e insolúveis foi uma tentativa de atribuir efeitos fisiológicos aos diferentes tipos químicos de fibras (SLAVIN, 2007). Estudos realizados indicam que as fibras solúveis reduzem o colesterol sérico (BROWN et al., 1999; SOLÀ et al., 2010), aumentam o tempo de trânsito no trato digestivo, atrasam o esvaziamento gástrico e a absorção de glicose (MOORE; PARK; TSUDA, 1998), enquanto que as fibras insolúveis aumentam o volume fecal e a excreção dos ácidos biliares, diminuindo o tempo de trânsito intestinal (MOORE; PARK; TSUDA, 1998; SLAVIN, 2007; ELLEUCH et al., 2011).

Algumas fibras, como a inulina, apesar de não serem digeridas pelo intestino delgado e chegarem ao cólon intactas, são fermentadas por bactérias intestinais em ácidos graxos de cadeia curta e gases (hidrogênio, metano e dióxido de carbono, principalmente) – substâncias voláteis que apresentam diversos efeitos fisiológicos - sendo consideradas assim prebióticos (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2005).

Entre as melhores fontes de fibras solúveis estão as frutas, legumes e alguns outros vegetais que também são conhecidos por serem fontes ricas em fibras insolúveis, incluindo os cereais e grãos (WILDMAN, 2007).

Além de sua classificação em solúveis e insoluveis as fibras podem também ser classificadas de acordo com sua estrutura e função nas plantas, sendo divididas em celulose, polissacarídeos não celulósicos (principalmente a hemicelulose) e lignina (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

A união de celulose, hemicelulose e lignina é chamada de lignocelulose (Figura 1) e é considerada o principal componente estrutural das plantas lenhosas e não lenhosas, representando uma enorme fonte de energia renovável (HOWARD et al., 2003). Sua composição pode variar, sendo o maior componente a celulose (35-50%), seguida pela hemicelulose (20-35%) e a lignina (10-25%) (SAHA, 2003).

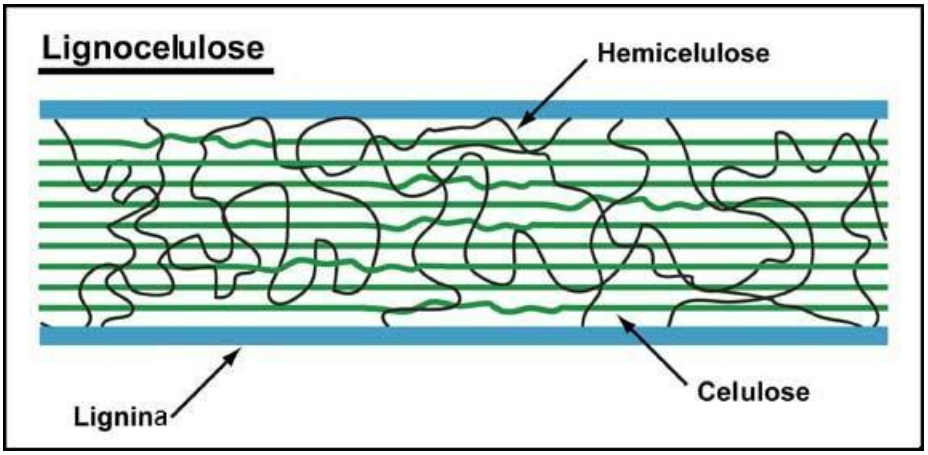


Figura 1: Esquema da estrutura da lignocelulose (Adaptada de http://www.sfi.mtu.edu/).

2.1.2 Celulose

A celulose é o polímero renovável mais abundante no mundo e é o único componente realmente fibroso da parede celular das plantas (SPILLER, 2001). A parede celular de todas as plantas possui fibras de celulose e constitui pelo menos um terço das plantas superiores: 40 a 60% da madeira seca (em peso), mais de 90% do algodão ou de 60 a 80% das fibras liberianas[1] de linho, cânhamo[2], sisal, juta e rami (ZUGENMAIER, 2008).

Sua estrutura molecular (Figura 2) é homogênea, sendo formada por mais de 10.000 unidades de D-glicopiranose (também chamadas de unidades de anidroglicose), unidas por ligações glicosídicas β (1→ 4), e organizada linearmente. Por não apresentar ramificações, a celulose realiza interações intramoleculares através de ligações hidrogênicas, e por esse motivo apresenta baixa solubilidade em água (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005; ZUGENMAIER, 2008).

[1] Células mortas do floema que exercem funções de suporte nas plantas.
[2] Fibra obtida das variedades da planta *cannabis*.

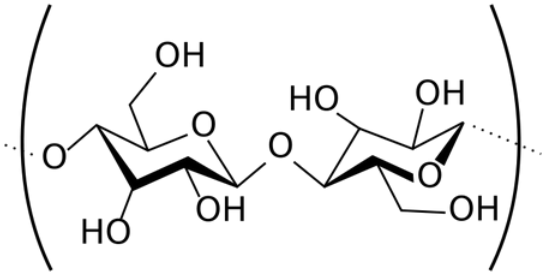


Figura 2: Estrutura molecular da celulose (http://chemistry.about.com/).

A resistência da celulose a processos de hidrólise ocorre devido a sua estrutura cristalina. As pontes de hidrogênio, formadas entre diferentes cadeias de polissacarídeos, conferem às cadeias de celulose uma estrutura altamente ordenada e rígida a degradações. Algumas regiões menos ordenadas (amorfas) são mais sensíveis à hidrólise, formando microcristais (LYND et al., 2002; RUBIN, 2008). A celulose apresenta uma morfologia bem organizada na forma de microfibrilas ou macrofibrilas, dependendo de seu comprimento e diâmetro. As micro e macrofibrilas representam as unidades de construção da fibra de celulose na parede celular, sendo caracterizada por diferentes camadas na textura fibrilar (KLEMM; SCHMAUDER; HEINZE, 2003). A parede celular pode ser formada por duas partes, a parede celular primária, formada por fibrilas de celulose, e uma parede secundária formada por hemicelulose, a lignina e suberina. (SAITO, 2005).

As principais propriedades da celulose no trato digestivo são a retenção de água nas fezes, levando ao aumento do volume e peso das fezes, favorecimento do peristaltismo do cólon, diminuição do tempo de trânsito colônico, aumento do número de evacuações e redução da pressão intraluminal (AMARAL; MAGNONI; CUKIER, 2008).

A celulose pode ser utilizada como adsorvente por apresentar a capacidade de fixar certo número de compostos orgânicos como corantes orgânicos, pesticidas e alguns íons metálicos. Contudo, de acordo com a fonte da celulose nativa e o tipo de tratamento ao qual a celulose é submetida, suas propriedades de adsorção podem variar. Apesar de apresentar essa habilidade adsorvente essa capacidade ainda é muito baixa, pelo fato da molécula de celulose apresentar baixas concentrações de sítios ativos (ALOULOU; BOUFI; LABIDI, 2006).

2.1.3 Hemicelulose

A hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais comum na natureza e representa de 20 a 35% da biomassa lignocelulósica. São polímeros heterogêneos de pentoses (xilose,

arabinose), hexoses (glicose, manose, galactose) e açúcares ácidos (SAHA, 2003). São estruturalmente homólogas à molécula de celulose que apresentam em sua molécula principal resíduos piranosil, assim como glicose, manose ou xilose, unidos por ligações β-1,4. Essa semelhança estrutural facilita uma forte associação não covalente (via pontes de hidrogênio) entre a hemicelulose e as microfibrilas da celulose formando uma rede complexa (BIELY, 1985; SILVA; FRANCO; GOMES, 1997; OBEMBE, 2006). Além da habilidade de ligar-se não covalentemente à celulose, a hemicelulose liga-se covalentemente à lignina, fazendo a interconexão das fibrilas de celulose e as ligininas da parede celular vegetal (XU et al., 2007), a qual garante a força estrutural da lignocelulose (RUBIN, 2008).

As xilanas, arabinoxilanas, glucuronoxilanas e glucuronoarabinoxilanas são os principais polissacarídeos componentes das hemiceluloses (OBEMBE, 2006), sendo a xilana a hemicelulose mais abundante em plantas monocotiledôneas e madeira dura, e a xiloglucana a mais abundante em plantas dicotiledôneas (KABEL et al., 2007).

A xilana (Figura 3) é um heteropolíssacarídeo composto de ligações β-1,4 de resíduos de D-xilanopiranosil, os quais podem ser substituídos com α-L-arabinofuranosil na posição 2-*O* e/ou 3-*O* e, α-D-glucuronopiranosil ou seu derivado 4-*O*-metil na posição 2-*O*. Além disso, pequenas quantidades de ésteres dos ácidos ferrúlico e cumárico podem estar ligados a alguns resíduos de arabinose (WONG; TAN; SADDLER, 1988; HALTRICH et al., 1996; LARSSON et al., 1999; KABEL et al., 2007).

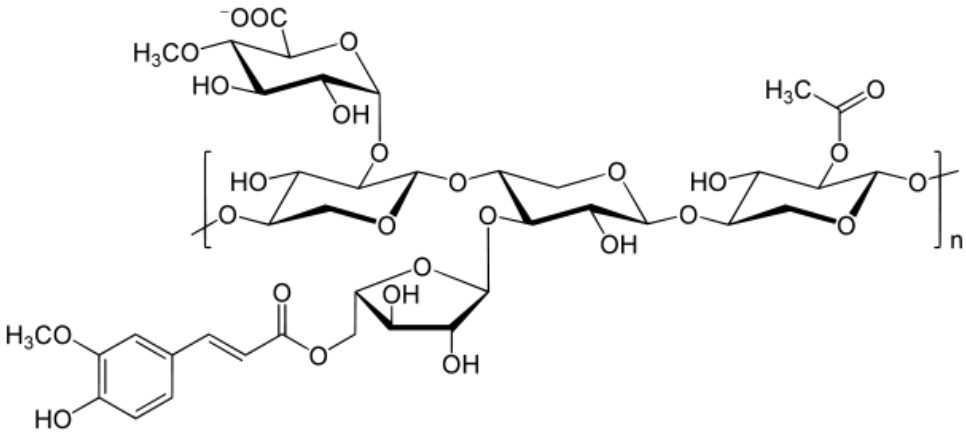


Figura 3: Estrutura molecular da hemicelulose xilana (TAYLOR et al., 2006).

2.1.4 Lignina

A lignina é, depois da celulose, o mais abundante biopolímero terrestre, representando cerca de 30% do carbono orgânico da biosfera. A habilidade de sintetizar lignina tem sido

essencial para a adaptação evolutiva das plantas e sua passagem de um ambiente aquático para a terra. A lignina é crucial para a integridade estrutural da parede celular e dá maior rigidez e resistência ao caule. Além disso, a lignina controla a permeabilidade da parede celular, permitindo o transporte de água e solutos através do sistema vascular, e desempenha um papel na proteção de plantas contra patógenos (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

A lignina é uma fibra lenhosa encontrada nos caules e sementes de frutas e vegetais e na camada de farelo de cereais (MAHAN; ESCOTT-STUMP, 2005), além de apresentar-se em grande quantidade nas folhas de chá verde (TOH et al., 2010). Embora a lignina seja um polímero aromático e, portanto, não é um carboidrato, ela é covalentemente ligada aos polissacarídeos, sendo assim incluídas na definição de fibras alimentares (SPILLER, 2001).

As ligninas são complexos aromáticos racêmicos derivados de heteropolímeros, principalmente de três monômeros de álcool hidroxicinamílico diferentes em seu grau de metoxilação: *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 4). Esses monolignóis produzem, respectivamente, unidades de *p*-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S) fenilpropanóide, quando são incorporadas no polímero de lignina (Figura 5) (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003).

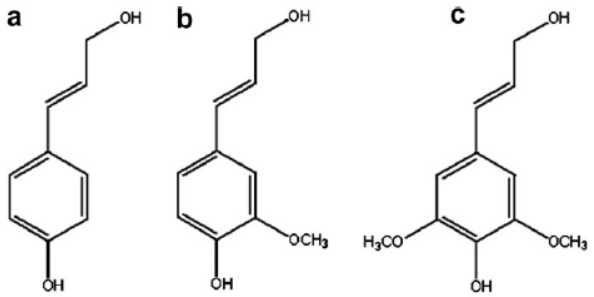


Figura 4: Precursores de lignina: (a) álcool *p*-cumarílico, (b) álcool coniferílico, (c) álcool sinapílico (SUHAS; RIBEIRO, 2007).

A lignina proveniente de madeira dura (madeira-de-lei) ou de angiospermas dicotiledôneas é composta de unidades G e S, com traços de unidades H, já a lignina oriunda de plantas anuais (as quais germinam, florescem e morrem em um ano), grama ou de angiospermas monocotiledôneas é composta por unidades de G, S e H (SUHAS; RIBEIRO, 2007).

Na parede celular, a lignina é parcialmente ligada aos polissacarídeos não celulósicos e apresenta duas funções principais: preencher e fundir as microfibrilas de celulose com outras matrizes de polissacarídeos e, devido o complexo lignino-polissacarídeo ser firme, ele

enrijece as paredes celulares, protegendo-as da degradação e dos danos físicos (HINDRICHSEN et al., 2006).

Além disso, a lignina - devido à sua estrutura e alto peso molecular - serve como proteção UV e agente retardador de chamas. A última propriedade é de grande benefício em incêndios florestais, quando as camadas de lignina-carboidratos são capazes de proteger as partes mais vulneráveis da madeira contra os efeitos do fogo (WÜNNING, 2003).

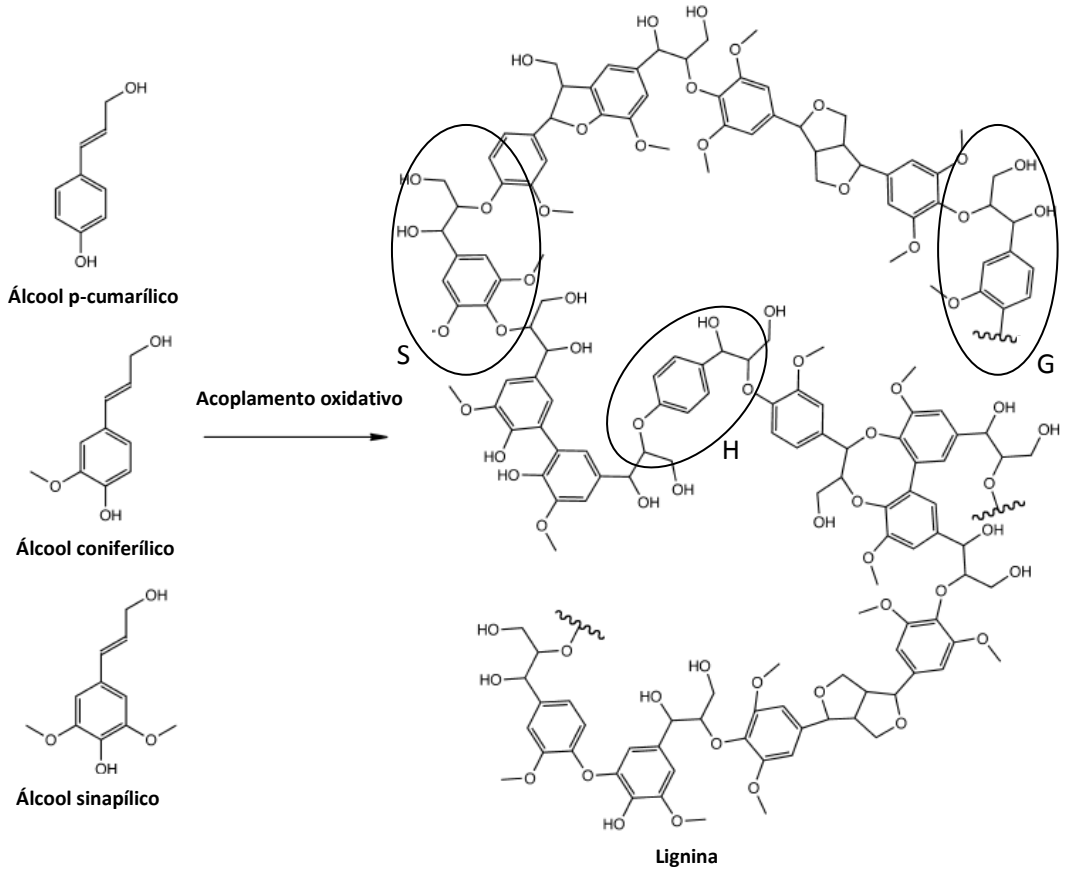


Figura 5: Formação da lignina a partir dos três alcoóis hidroxicinamílicos (adaptado de WENG; CHAPPLE, 2010).

Devido sua estrutura heterogênea e irregular, a lignina resiste a degradação química e enzimática e protege, consequentemente, a celulose. A atividade microbiana no metabolismo da lignina e de seus componentes é uma das origens evolutivas plausíveis para o caminho da degradação de xenobióticos aromáticos e/ou de poluentes ambientais, tais como as dioxinas e os PCBs. Para a ciência aplicada e ambiental, é importante compreender a natureza da decomposição e biorecíclo de lignocelulose por organismos como os fungos (OHKUMA et al., 2001).

A solubilidade relativamente baixa e a presença de quantidades significativas de diferentes grupos contendo oxigênio em uma matriz de lignina são os pré-requisitos para a atividade de sorção através de mecanismos como adsorção física, pontes de hidrogênio, ligação covalente e interações ácido-base (DIZHBITE et al., 1999). A lignina é estável em água, soluções salinas, ácidos e bases diluídas e solventes orgânicos. Os poros e a superfície interna são requisitos para um adsorvente eficiente (MOHAN; PITTMAN JR.; STEELE, 2006).

2.1.5 Inulina

Os oligossacarídeos são carboidratos de baixo peso molecular (grau de polimerização de 2-40) que vem ganhando grande atenção no campo nutricional por sua indigestibilidade, habilidade adoçante e efeito prebiótico. Os oligossacarídeos mais conhecidos são os frutooligossacarídeos (FOS) e a inulina. Os FOS são produzidos a partir da hidrólise da inulina pela inulinase, e são cadeias de 2 a 10 moléculas de frutose (STEWART; TIMM; SLAVIN, 2008).

É um carboidrato linear polidisperso do grupo das frutanas que compreendem quaisquer compostos que são constituídos, principalmente, se não exclusivamente, de ligações β (2←1) frutofuranosil-frutose (ROBERFROID, 2005). Podem apresentar em sua posição terminal uma molécula de glicose ou de frutose (ROBERFROID, 2007). A inulina (Figura 6) contém uma importante fração de oligossacarídeos com a mesma estrutura básica dos seus maiores polímeros, fração essa geralmente chamada de oligofrutose (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

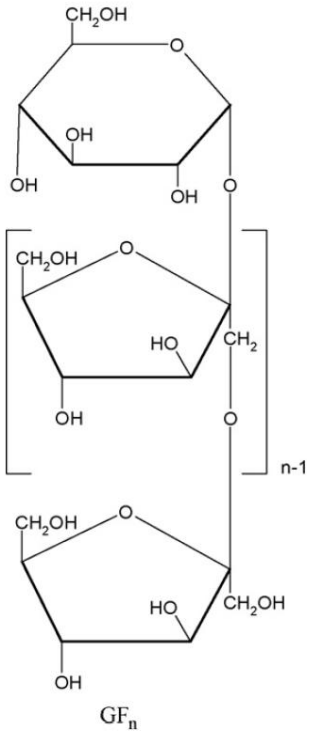


Figura 6. Estrutura química das moléculas de inulina (RONKART et al, 2007).

A inulina é um carboidrato natural de armazenamento encontrado em abundância nas plantas da família *Ateraceae*, como por exemplo, as raízes de chicória (*Cichorium intybus*), tupinambos (*Helianthus tuberosus*) e tubérculos de dália (*Dahlia variabilis*) (RONKART et al, 2007; WANG et al., 2010). Além de encontrada em abundância em raízes, rizomas, tubérculos e bulbos, como uma substância de reserva, a inulina pode apresentar-se em outras matrizes consideradas resíduos, como, por exemplo, o caroço de açaí que apresenta quantidades representativas de cristais de inulina em sua estrutura (PAULA, 1975).

A inulina apresenta os benefícios de fibra alimentar solúvel. Sendo assim, ela não é digerida ou absorvida no intestino delgado, mas é fermentada no cólon por bactérias benéficas, as bifidobactérias. Por funcionar como um prebiótico, a inulina tem sido associada com a melhoria do sistema gastrointestinal e do sistema imunológico. Além disso, foi apontada por aumentar a absorção de cálcio e magnésio, influenciar na gliconeogênese no sangue e reduzir os níveis de colesterol e lipídios (LOPEZ-MOLINA et al., 2005; PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

A inulina e os FOS são conhecidos por serem bifidogênicos, ou seja, estimulam o crescimento intestinal das bifidobactérias que por efeito antagonista suprimem a atividade de bactérias patogênicas (*Escherichia coli, Streptococcus faecales, Proteus*, etc.) e das enzimas dessas bactérias patogênicas; ambas são conhecidas por serem responsáveis pela formação de

substâncias tóxicas podendo resultar no desenvolvimento de câncer (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005).

Os frutanos do tipo inulina são componentes naturais de vários frutos e vegetais comestíveis e seu consumo médio diário estimado é de três a onze gramas na Europa e de um a quatro gramas nos Estados Unidos. As fontes alimentares mais comuns são o trigo, a cebola, a banana, o alho e o alho-poró (ROBERFROID, 2007).

As inulinas obtidas de diferentes plantas diferem em seu grau de polimerização (DP). Como a inulina é uma mistura polidispersa de oligômeros com DPs diferentes, as amostras de inulina são caracterizadas por seu grau médio de polimerização (DPn). As diferenças no DPn entre inulinas faz com que elas apresentem atributos funcionais distintos. Inulinas de cadeia longa são menos solúveis, e têm a capacidade de formar microcristais de inulina, quando misturada com água ou leite. Estes cristais não são perceptíveis na boca, mas eles interagem para formar uma textura suave e cremosa e proporcionam uma sensação bucal que se assemelha à gordura. A inulina tem sido usada com sucesso para substituir a gordura, até 100%, em assados, recheios, produtos lácteos, sobremesas congeladas e molhos (LOPEZ-MOLINA et al., 2005).

2.2 POLUIÇÃO E RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

As atividades agroindustriais estão relacionadas a sérios problemas de poluição do solo, de águas superficiais e de águas subterrâneas (MATOS, 2005). As questões ambientais têm provocado cada vez mais interesse e preocupação a todos que se envolvem com atividades agroindustriais, uma vez que os resíduos gerados nessas atividades têm potencial para gerar danos ambientais, se não forem devidamente tratados (MALHEIROS; PAULA JUNIOR, 1997).

Efluentes industriais e águas residuais municipais urbanas contêm uma grande quantidade de compostos orgânicos que são prejudiciais para o meio ambiente. Um exemplo de composto orgânico presente em águas contaminadas, que pode ser tóxico e perigoso para o meio ambiente, é a piridina, que pode ser descarregada através de efluentes de uma variedade de indústrias, tais como produtos farmacêuticos, corantes, pesticidas e herbicidas, de carbonização de carvão, entre outras (BAG et al., 2009). Segundo a Agência de Proteção Ambiental (EUA), a piridina é danosa para animais e plantas de sistemas aquáticos, além dos

danos causados aos seres humanos, e sua concentração máxima permitida no ambiente é de 5 ppm, desde os anos 2000 (EPA, 2010).

Outro composto comumente encontrado em águas residuais e que pode acarretar a toxicidade do meio ambiente é o fenol. Largamente utilizado em indústrias de couro, farmacêuticas, têxtil, entre outras. Sua presença na água pode ser considerada desagradável em baixíssimas concentrações, até 0,001ppm (WHO, 1963). Considerando os efeitos toxicológicos do fenol, sua concentração na água subterrânea é limitada em 0,14 mg/L e 5, 10 e 15 mg/kg em solos de áreas agrícolas, residenciais e industriais, respectivamente (SILVA et al., 2009).

Com o esgotamento dos recursos naturais, regulamentações sobre o uso de materiais sintéticos, a crescente consciência ambiental e considerações econômicas são as principais forças motrizes para utilizar recursos anualmente renováveis, como biomassa para várias aplicações industriais (REDDY; YANG, 2005). Materiais de origem orgânica são conhecidos como biomassa (um termo que descreve os materiais energéticos que emanam de fontes biológicas) e são de grande importância para o desenvolvimento sustentável porque são renováveis, ao contrário de materiais não-orgânicos e fósseis (van WYK, 2001).

A biomassa lignocelulósica é o resíduo sólido mais abundante no mundo, porém pode gerar algumas das matérias-primas mais promissoras para a produção de energia, alimentos e produtos químicos. A lignocelulose compreende mais de 60% da biomassa vegetal produzida por fotossíntese na Terra (VERMA; BANSAL; KUMAR, 2011). Por ser renovável, largamente disponível, barata e por não causar danos ao meio ambiente, a biomassa dos resíduos lignocelulósicos (palha de arroz, casca de semente de girassol, espigas de milho, casca de coco e de avelã, entre outros) vem sendo amplamente aplicada na produção de carvão ativado e suas aplicações em fins de despoluição ambiental (NETHAJIA; SIVASAMY, 2011).

Nos últimos anos tem-se dado especial atenção para minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais. Os resíduos agroindustriais são gerados no processamento de alimentos, fibras, couro, madeira, produção de açúcar e álcool, etc., sendo sua produção, geralmente, sazonal, condicionada pela maturidade da cultura ou oferta da matéria-prima (MATOS, 2005). Esses materiais, além de fonte de matéria orgânica, servem como fonte de proteínas, enzimas, óleos essenciais e grande quantidade de lignocelulose, passíveis de recuperação e aproveitamento (SENHORAS, 2004).

Além de resíduos sólidos, grande quantidade de resíduos líquidos (efluentes) é gerada por diferentes tipos de indústrias pelo mundo. As indústrias alimentícias, como por exemplo, a leiteira e a de refrigerantes, liberam grandes quantidades de elfuentes com elevada carga orgânica (compostos solúveis em água, como açúcares, proteínas/aminoácidos, compostos fenólicos, entre outros) (FONTENELLE, 2006; SILVEIRA et al., 2007).

Em geral, os resíduos sólidos são diferenciados do termo lixo porque, enquanto o lixo não possui nenhum tipo de valor, já que é aquilo que deve apenas ser descartado; os resíduos sólidos possuem valor econômico agregado, por possibilitarem reaproveitamento no próprio processo produtivo (DEMAJORIVIC *apud* PELIZER; PONTIERI; MORAES, 2007, pg. 119).

Uma técnica muito utilizada para o aproveitamento de resíduos provenientes de agroindústrias é a compostagem. É conhecido por ser um processo de decomposição biológica da matéria orgânica que ocorre em condições controladas provocadas pelo crescimento de microorganismos e invertebrados. Ela estabiliza a matéria orgânica, obtendo-se um produto final que contém húmus, e tem uma textura uniforme e friável. Os microorganismos e invertebrados que decompõem os resíduos agrícolas, estrume e outros, requerem oxigênio e água, produzindo o composto, o dióxido de carbono, calor e água (RESOURCE MANAGEMENT BRANCH, 1996).

No Brasil, a falta de programas que incentivem a reciclagem e o reaproveitamento de material residual, proporciona situações ambientais alarmantes (SILVA; AKASAKI, 2004). O aproveitamento dos resíduos gerados pelas agroindústrias na região amazônica tem sido abordado pela sociedade, principalmente com relação à poluição do meio ambiente (CAMPOS; MINHONI; ANDRADE, 2010).

A Amazônia oriental apresenta diversas agroindústrias geradoras de milhares de toneladas de resíduos. Alguns desses resíduos gerados pelas agroindústrias dos produtos de origem vegetal são: caroços de açaí, fibra de coco verde, borra das folhas de ingá, palma (após a extração do óleo de palma), além dos resíduos gerados após a extração da polpa de diversas frutas da região.

A produção anual de açaí no ano de 2009 chegou a cerca de 120 mil toneladas de fruto (CONAB, 2010). Como o seu caroço representa 83% (ROGEZ, 2000) do total do fruto, em apenas seis meses o açaí é responsável por liberar 100 mil toneladas de resíduo.

A produção de coco verde vem aumentando substancialmente nos últimos anos devido ao aumento do consumo de água de coco verde. De acordo com a Associação das Indústrias

de Refrigerantes e de Bebidas Não Alcoólicas (ABIR) o Brasil movimentou cerca de 60 milhões de litros de água de coco em 2008, tendo um consumo per capita anual de 310 mL, e o baixo consumo demonstra o forte potencial de crescimento do mercado nacional. O crescente consumo de água de coco verde está levando a um aumento de resíduos, que corresponde a 85% do peso do fruto (TAVARES, 2010). Considerando que a cada 250 mL de água de coco produzida, mais de um quilograma de resíduo é gerado, a quantidade de resíduo gerado no verão, em que o consumo é alto, pode chegar a mil toneladas por dia (OLIVEIRA, 2010).

A palma, chamada de dendê no Brasil, vem sendo aplicada em larga escala na produção do óleo de palma e do óleo de palmiste. Sua produção anual é cerca de 150 mil toneladas de cachos, apresentando um rendimento de 20% de óleo de palma e 1,5% de óleo de palmiste, gerando 78,5% de resíduos, considerando os cachos vazios (22%), as fibras (12%), as cascas (5%), e outros (39,5%), isso representa cerca de 110 mil toneladas de resíduos gerados por ano (MARTINS, 2010).

As usinas açucareiras e destilarias produzem, como resíduo sólido, o bagaço de cana (resíduo resultante da moagem da cana-de-açúcar), a torta de filtro (resíduo obtido após a filtração do caldo de cana). O processamento de 1000 toneladas de cana rende, nas usinas açucareiras, em média, 280 toneladas de bagaço e 35 toneladas de torta de filtro (MATOS, 2005).

Um destino que pode ser dado aos resíduos agrícolas é utilizá-los como matéria-prina na produção de uma diversidade de tipos de adsorventes (carvão ativado, por exemplo) ou utilizá-los diretamente como biossorventes, pois eles são renováveis, geralmente disponíveis em grandes quantidades e potencialmente menos caros do que outros materiais (OLIVEIRA et al., 2008a; OLIVEIRA et al., 2008b).

2.3 ADSORÇÃO

2.3.1 Considerações gerais

Adsorção é a adesão física ou ligação de íons e moléculas na superfície de outra molécula, ou seja, em uma superfície bidimensional (Figura 7). O material acumulado na interface é chamado adsorbato e a superfície sólida é o chamado adsorvente (GADD, 2009). É um processo que envolve transferência de massa de um adsorbato de uma fase fluida para a superfície adsorvente, até o equilíbrio termodinâmico da concentração de adsorbato ser

alcançada, sem uma posterior adsorção líquida (GEANKOPLIS, 1993). Desta forma o componente da fase líquida ou gasosa pode ser separado e/ou purificado (TREYBAL, 1981).

Em processos comerciais, o adsorvente geralmente tem a forma de partículas pequenas em um leito fixo. Conforme o fluido passa pelo leito, suas partículas sólidas adsorvem alguns componentes do fluido. Quando o leito está quase saturado, o fluxo se detém e o leito se regenera termicamente ou por outros métodos, ocorrendo assim uma dessorção. Essa é uma técnica de recuperação do adsorbato liberando o adsorvente para um novo ciclo de adsorção (GEANKOPLIS, 1993). As superfícies dos adsorventes são muitas vezes física e/ou quimicamente heterogêneas e suas energias de ligação podem variar muito de um sítio de ligação para outro (LEVAN; CARTA; YON, 2008).

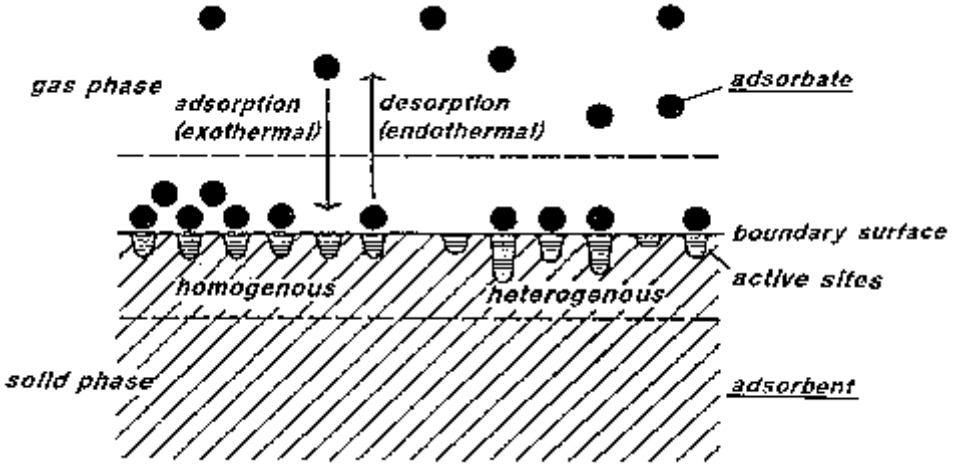


Figura 7. Fundamentos de adsorção e dessorção (http://www.activated-carbon.com/solrec3.html).

Comparado com tecnologias alternativas, a adsorção é atraente por apresentar relativa simplicidade de concepção, funcionamento e escala; alta capacidade e condições favoráveis; insensibilidade a substâncias tóxicas; facilidade de regeneração e baixo custo. Além disso, evita a utilização de solventes tóxicos e minimiza a degradação dos compostos adsorvidos (SOTO et al., 2011).

No processo de adsorção, a separação/purificação dos compostos desejados ocorre devido às diferenças de peso molecular, forma da molécula, polaridade e/ou por sua maior ou menor afinidade pelo adsorvente. Em função disso, algumas moléculas são mais fortemente aderidas na superfície do adsorvente, que outras (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos de estrutura amorfa ou microcristalina. O adsorvente pode ser considerado hidrofóbico (superfície apolar) ou hidrofílico (superfície polar) dependendo do adsorbato competidor (LEVAN; CARTA; YON,

2008). Os principais tipos de adsorventes são: o carbono ativado, podendo ser derivados de carvão e bioprodutos agrícolas, adsorventes minerais, incluindo silicatos, argilas e zeólitas naturais (possuem habilidades de troca-iônica), resinas (adsorventes poliméricos sintéticos) de natureza hidrofóbica ou hidrofílica, como os copolímeros de poliestireno-divinilbenzeno (SDVB, caso das resinas EXA 90, EXA 118 e XAD-16, por exemplo), polimetacrilato, copolímeros de divinilbenzeno-etilvinilbenzeno e vinilpiridina, além de resíduos industriais e agroindustriais, como cinzas voláteis, lignina e materiais lignocelulósicos e adsorventes com base de polissacarídeos, e outros biossorventes (derivados de fermentação e lamas ativadas) (POMPEU et al., 2010; SOTO et al., 2011).

A adsorção pode ser diferenciada em dois tipos, de acordo com a atração entre o adsorvente e o adsorbato; quando a atração entre eles ocorre devido a interações físicas (forças de van der Waals – dispersão/repulsão – e interações eletrostáticas), o processo é classificado de adsorção física; no caso de uma atração decorrente de ligações químicas, o processo é chamado de quimiossorção (RUTHVEN, 1984; GUPTA et al., 2009). As diferenças entre adsorção física e química podem ser verificadas na Quadro 1.

Quadro 1. Características de adsorção física e química.

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

FONTE: Adaptado por Pompeu (2007) de Hougen; Watson; Ragatz (1984) e; Ruthven (1984).

A adsorção em fase sólida pode ser aplicada em diversas áreas, por exemplo, na remoção de compostos orgânicos da água ou de soluções orgânicas, na eliminação de impurezas coloridas de substâncias orgânicas, na remoção de diversos produtos de fermentação eliminados por reatores além de inibidores do meio fermentativo, na purificação de soluções de açúcar, polissacarídeos não-fermentescíveis, produtos de fermentação e

compostos fenólicos bioativos, além de poder ser aplicada no processamento de alimentos e bebidas (remoção de compostos instáveis no meio). As aplicações para adsorção em fase gasosa incluem a eliminação de água de hidrocarbonetos gasosos, de componentes sulfurados do gás natural e de solventes e odores do ar (GEANKOPLIS, 1993; SOTO et al., 2011).

Sistemas de sorção são baseados em alguns princípios subjacentes, sendo necessário o conhecimento sobre o equilíbrio de sorção, as características desejadas do material adsorvente, considerando suas propriedades de equilíbrio (ou seja, a capacidade e seletividade em função da temperatura e concentração dos componentes), entre outras características (LEVAN; CARTA; YON, 2008).

Os processos de adsorção e dessorção são amplamente afetados pelas condições operacionais, incluindo área superficial, funcionalidade, porosidade, irregularidades, impurezas fortemente ligadas, estrutura interna dos poros e tamanho da partícula. Mudanças no pH do meio de adsorção podem influenciar significativamente na capacidade adsortiva de diversos compostos, como a piridina (ESSINGTON e HART, 1990), e aminoácidos, como a tirosina (TITUS, KALKAR e GAIKAR, 2003).

Além das variáveis já citadas, a temperatura pode influenciar a adsorção aumentando a taxa de transporte através da camada limite externa e no interior dos poros devido a diminuição da viscosidade da solução ou mudando a capacidade do adsorvente. As interações entre adsorbatos podem aumentar a capacidade de adsorção de alguns compostos em sistemas binários e terciários, porém pode ocorrer uma parcial dessorção no caso de altas concentrações (SOTO et al., 2011).

O estudo de adsorção é importante para vários processos físico-químicos e para a compreensão de fenômenos como tinturaria têxtil, clarificação e despoluição de efluentes líquidos industriais (LONGHINOTTI et al., 1998; MAHVI, 2008).

2.3.2 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: coloca-se a solução do adsorbato (em diferentes concentrações) em contato com adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_s, em mg/L) e a quantidade de material adsorvido (q_s, em mg/g de adsorvente). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase

fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (BARROS e ARROYO, 2001).

A modelagem dos dados de isotermas de adsorção é importante para a predição e a comparação do processo de adsorção.

Isotermas de adsorção são frequentemente utilizados como modelos empíricos e são obtidas a partir de dados medidos por meio de análise de regressão. As isotermas mais utilizadas são a isoterma linear, também conhecida com isoterma de Henry, a isoterma de Freundlich, a isoterma de Langmuir, e o modelo de BET (ATKINS, 2008). Eles são os mais usados devido suas amplas aplicações, números limitados de parâmetros e larga faixa de condições de operação (CHU et al., 2004).

A isoterma mais simples é a linear, na qual a quantidade de adsorbato aumenta com o aumento da pressão de gás, comportamento esse descrito pela isoterma limite da Lei de Henry (ERBIL, 2006), a qual pode ser descrita pela Equação 1.

$$q_s = K_H C_s \qquad \text{(Eq. 1)}$$

onde q_s (mg/g) é capacidade adsortiva; C_s (mg/L) é a concentração do soluto em solução (fase líquida ou gasosa), no equilíbrio; e K_H é a constante de adsorção de Henry.

A isoterma de Langmuir é a mais conhecida e a mais utilizada na adsorção de um soluto em solução e considera que:

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

O modelo de Langmuir, para soluções diluídas, geralmente é expresso pela Equação 2 (LANGMUIR, 1918).

$$q_s = \frac{Q_M \cdot a_L \cdot C_S}{1 + a_L \cdot C_S} = \frac{K_L \cdot C_S}{1 + a_L \cdot C_S} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

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

capacidade máxima de sorção, correspondente à cobertura completa da monocamada, e K_L é a adsortividade do soluto (LANGMUIR, 1918).

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

$$q_S = K_F \cdot C_S^{b_F} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

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

K_F dá uma indicação da capacidade de adsorção do adsorvente e o expoente b_F dá uma indicação da facilidade e da intensidade da adsorção. Valores de $b_F < 1$ representam uma adsorção favorável (BILGILI, 2006).

2.3.3 Biossorção e Adsorção Seletiva

A biossorção é o termo aplicado à sorção passiva e/ou a complexação de íons pela biomassa (MACK et al., 2007). Biossorção pode ser simplesmente definida como a remoção de substâncias da solução de material biológico. Essas substâncias podem ser orgânicas e inorgânicas, e em formas solúveis ou insolúveis (GADD, 2009). Os mecanismos de biossorção são, geralmente, baseados em interações fisico-químicas entre íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície da célula, assim como interações eletrostáticas, troca-iônica e quelação ou complexação de íons metálicos (MACK et al., 2007). É um processo físico-químico e inclui mecanismos como a absorção, adsorção, troca iônica, complexação e precipitação (GADD, 2009).

A biossorção pode ser aplicada na remoção de poluentes como metais e corantes acima de micro-organismos vivos ou sobre materiais biológicos mortos. Os biosorventes podem ser enquadrados nas seguintes categorias: bactérias (gram positivas e negativas, cianobactérias, etc.), fungos (bolores, cogumelos e leveduras), algas (micro e macroalgas, e algas marrons e vermelhas), resíduos industriais (resíduos da fermentação, resíduos de alimentos e bebidas, lodos industriais, ativados e anaeróbios), resíduos agroindustriais

(resíduos de frutas e vegetais, palha de arroz, farelo de trigo, casca de soja, etc.), resíduos naturais (resíduos vegetais, serragem, casca de árvore, erva daninha, etc.) e outros biomateriais (materiais a base de quitosana, materiais a base de celulose, etc.) (PARK; YUN; PARK, 2010).

A biossorção utilizando biomassa não-viva vem se tornando uma técnica limpa promissora para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, apresenta alta eficiência, baixos preços operacionais e minimiza o volume de produtos químicos e lodo biológico produzidos que necessitariam de posterior tratamento. A maioria dos biopolímeros são não-tóxicos, hidrofílicos, biocompatíveis e biodegradáveis. Dos numerosos biosorventes existentes, a celulose e a quitina são os mais abundantes na natureza (SUN et al., 2009).

A afinidade de biomateriais por metais e outros tipos de poluentes é conhecida, sendo assim, os tipos de biomassa potencialmente disponíveis destinados a biossorção são imensos. Biomassa do tipo vegetal, animal e microbiano, além de produtos derivados, tem sido alvo de investigações sobre a capacidade de biossorção (GADD, 2009). Os adsorventes podem ser derivados de diversos vegetais, como de casca de arroz, casca da castanha-do-Brasil, coco maduro, bagaço de cana-de-açúcar, casca de laranja, serragem de madeira de faia[3], entre outros, são considerados de baixo custo, biodegradáveis e efetivos na remoção de corantes de soluções aquosas (BASSO; CERELLA; CUKIERMAN, 2002; MALIK, 2003; ARAMI et al., 2005; KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2007; BATZIAS; SIDIRAS, 2007).

Alguns estudos já foram realizados aplicando fibras alimentares como biosorvente, principalmente a celulose e a lignina, no tratamento de efluentes na remoção de minerais como o selênio, aplicando farelo de trigo (HASAN; RANJAN; TALAT, 2010), o cromo (WANG; LI; SUN, 2008) e outros poluentes. Guillon e Champ (2000) verificaram *in vitro*, que determinadas fibras alimentares apresentam capacidade de prejudicar a absorção mineral ao se ligar com íons metálicos, devido aos seus polissacarídeos carregados (tais como pectinas através de seus grupos carboxil) e substâncias associadas (tais como fitatos em fibras de cereal).

Fibras específicas, como a lignina (ativada por aminação), podem ser utilizadas na adsorção de materiais tais como ácidos biliares e colesterol (DIZHBITE et al., 1999). Além dos estudos *in vivo* (ácidos biliares e colesterol), a lignina também tem sido utilizada na remoção de resíduos industriais, como os surfactantes, os pesticidas, as tinturas e os fenóis

[3] Nome popular dado às 10 espécies de árvores do gênero *Fagus*, pertencentes à família *Fagaceae*.

(LUDVÍK; ZUMAN, 2000; ALLEN et al., 2005; VAN BEINUM; BEULKE; BROWN, 2006*)*.

Assim como a lignina, a celulose pode também ser utilizada como adsorvente, pois pode fixar compostos orgânicos como corantes e pesticidas, e certos íons metálicos (ALOULOU; BOUFI; LABIDI, 2006).

Alguns estudos comprovaram que a lignina apresenta capacidade de adsorção seletiva de compostos fenólicos, assim como quando combinada com celulose e hemicelulose (lignocelulose) (SAKANAKA, 2003; VÁZQUEZ et al., 2006; SUHAS; RIBEIRO, 2007; BARRERA-GARCÍ et al., 2008; YE et al., 2009).

A adsorção utilizando lignocelulose pode ser aplicada em estudos *in vivo* (DIZHBITE et al., 1999), nesse caso a quantidade adsorvida será a proporcional à quantidade ingerida pelo indivíduo. A catequina, presente no chá verde e outros chás, como composto fenólico apresenta a capacidade de adsorver na lignocelulose. Para uma ingestão diária de 200 mL de chá, um indivíduo ingere cerca de 9,0 mg de catequina (HENNING et al., 2003), além do volume de chá ingerido, deve-se considerar também o volume de sucos digestivos (saliva, suco gástrico, bile, suco pancreático e suco intestinal), cerca de 2 litros por refeição (HOLLEBEECK et al., *accepted, in Press*), a concentração de catequina disponível para adsorção é de 4,5 μg/mL. Outro tipo de nutriente que também sofre adsorção em fibras são os aminoácidos (POZZA et al., 2003). Analisando a adsorção de aminoácidos deve-se considerar a ingestão diária recomendada de proteínas que é de 25 g, sendo assim, a ingestão de um aminoácido como a tirosina, que ocorre 3,2% em proteínas, é de 0,8 g (NELSON e COX, 2002), novamente fazendo a diluição pelos sucos digestivos, a concentração de tirosina disponível para adsorção em lignocelulose é de aproximadamente 0,4 mg/mL.

Os resíduos agroindustriais ricos em fibras alimentares (casca de coco, grãos de café, caroços de azeitona, sabugo de milho, cascas de amêndoas, etc..) transformados em carvão ativado podem ainda ser modificados por diversos tratamentos (oxidação, sulfuração, nitrogenação, entre outros), os quais aumentam a capacidade adsorptiva dos biossorventes produzidos, aumentando sua eficiência no tratamento de águas poluídas. Esses biossorventes modificados foram capazes de adsorver compostos aromáticos (fenóis substituídos e benzotiazol, por exemplo), espécies químicas metálicas ($HgCl_2$, Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), and Cr(VI)), compostos orgânicos altamente voláteis (mercaptanos) (RIVERA-UTRILLA et al., 2011), e outras substâncias como o tolueno e o benzeno (LORI, LAWAL e EKANEM, 2008).

3 METODOLOGIA

3.1 COLETA DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

As especificações dos quinze resíduos estudados assim como sua proveniência podem ser visualizadas no Quadro 2.

Quadro 2. Características dos resíduos agroindustriais.

Matriz	**Resíduo**	**Especificação**	**Doado por**
Ingá	Folhas	Após extração alcoólica de polifenóis	Amazon Dreams S/A (Belém/PA)
Dendê	Torta	Após extração de óleo de palma e palmiste	Agropalma S/A (Tailândia/PA)
Coco (maduro)	Fibra e casca	Após remoção da água e da polpa	SOCOCO S/A Indústrias Alimentícias (Belém/PA)
Açaí	Caroço	Após remoção do açaí	Cooperativa CAMTA (Tomé-Açu/PA)
Cupuaçu	Torta	Após extração do óleo (sementes)	
Maracujá	Casca	Após remoção da polpa	
Carambola	Bagaço	Após remoção da polpa	
Graviola	Semente	Após remoção da polpa	
	Bagaço	Polpa, talos e sementes	
Goiaba	Semente	Sementes e pequena quantidade de polpa	
	Bagaço	Sementes e grande quantidade de polpa	
Cana-de-açúcar	Bagaço	Após remoção da garapa	Feira livre (Belém/PA)
Castanha-do-Brasil	Casca	Após remoção da amêndoa	
Coco (verde)	Fibra	Após remoção da água e polpa	

Os resíduos coletados foram lavados com água deionizada em abundância para remoção de materiais estranhos com posterior secagem em estufa a 50°C por um período de 72 horas, e em seguida, moídos e peneirados para obter granulometria ≤ 1mm (requisito para análise de fibras detergente e inulina).

3.2 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FIBRAS

As amostras foram caracterizadas quanto aos seus conteúdos em inulina e fibras detergente (celulose, hemicelulose e lignina) e classificadas quanto a proporção celulose:lignina. Os resíduos com proporções celulose:lignina aproximadas de 1:1, 2,5:1 e

3,5:1, e grande volume de produção, sofreram nova moagem e peneiragem (peneiras de 115 e 200 mesh, 125 e 74 µm, respectivamente) e foram analisados quanto a área específica, volume específico e distribuição de poros. Após caracterização completa dos resíduos, estes foram utilizados para adsorção seletiva de compostos orgânicos.

3.2.1 Determinação de Inulina

Os resíduos foram precisamente pesados (1 a 2 gramas, cada) e a inulina extraída com 180 mL água quente em banho-maria a 85ºC por 25 minutos (WANG et al., 2010).

A inulina ou oligômeros de inulina foram determinados pela diferença entre carboidratos totais – pelo método do ácido fenolsulfúrico (ácido sulfúrico concentrado e solução 5% de fenol) em banho-maria (30°C/20 min), tomando inulina como padrão (DUBOIS et al., 1956) - e açúcares redutores - pelo método do ácido dinitrosalicílico (reagente modificado de Summer & Sisler com adição de sais de Rochelle) em banho-maria (100°C/15 min), tomando D(-)-frutose como padrão (MILLER, 1959).

3.2.2 Determinação de Celulose, Hemicelulose e Lignina

As estimativas dos componentes da parede celular foram obtidas pela análise de fibra em detergente neutro (FDN = celulose + lignina + hemicelulose), fibra em detergente ácido (FDA = celulose + lignina) e lignina em detergente ácido, conforme metodologias propostas por Van Soeste e Wine (1963) e descritas nos itens 3.2.2.1, 3.2.2.2 e 3.2.2.3.

3.2.2.1 Determinação de fibra detergente neutro

A determinação de fibra em detergente neutro foi realizada pesando-se 1g de amostra seca em cadinho previamente seco e pesado. Após a pesagem das amostras, os cadinhos foram colocados em um aparelho Fibertec M (Modelo 1020) (São Paulo, Brasil). Foram adicionados 100 mL da solução de detergente neutro (dodecil sulfato de sódio, trietileno glicol, EDTA de sódio diidratado, borato de sódio decaidratado e fosfato de sódio anidro), 50 µL da solução de α-amilase termoestável e três gotas de ácido octanóico (para evitar a formação de espuma durante a ebulição), submetendo as amostras à ebulição durante 60 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas com a aplicação do vácuo do próprio aparelho. O resíduo resultante foi lavado com água quente (90-100°C/2 minutos). Em seguida, o vácuo foi aplicado para remover a água e foi realizada mais quatro vezes a lavagem

com água quente. Após a lavagem com água, foram adicionados 40 mL de acetona às amostras, as quais ficaram em repouso (temperatura ambiente) por dois minutos, com posterior remoção a vácuo e nova lavagem com acetona. Após lavagem com acetona, o resíduo foi seco em estufa (105°C) durante uma noite para posterior pesagem. O resíduo resultante foi encaminhado para a etapa de extração de fibra em detergente ácido.

3.2.2.2 Determinação de Fibra Detergente Ácido

O resíduo resultante do item 3.2.2.1 foi colocado em repouso (por cento e vinte minutos), com a adição de água destilada (100°C) em cada cadinho. Em seguida, os cadinhos foram novamente colocados no aparelho Fibertec e a água foi removida pela aplicação de vácuo. À temperatura ambiente, 100 mL da solução de detergente ácido (ácido sulfúrico 1N e brometo de cetiltrimetilamônio) e três gotas de ácido octanóico foram adicionadas, submetendo as amostras à ebulição por 5-10 minutos com posterior redução da temperatura (90°C). As amostras, em ebulição, continuaram com a extração por 60 minutos. Após a extração, a solução de detergente ácido foi removida pela aplicação de vácuo e em seguida foram repetidas as etapas de lavagem do resíduo com água (90-100°C) e com acetona e a etapa de secagem em estufa (105°C) uma noite para posterior pesagem. O resíduo resultante foi encaminhado para subsequente extração de lignina por detergente ácido.

3.2.2.3 Determinação de Lignina em Detergente Ácido

O resíduo resultante do item 3.2.2.2 foi colocado em repouso (sessenta minutos) em ácido sulfúrico (72%), em um volume necessário para que o resíduo ficasse completamente submerso. O processo foi repetido a cada sessenta minutos até completar cento e oitenta minutos, com a posterior remoção do ácido pela aplicação de vácuo. Para neutralizar a acidez, foram realizadas lavagens com água destilada (90-100°C) (cerca de oito vezes), com posterior checagem do pH. Após remoção da água sob vácuo, o resíduo resultante foi seco em estufa (105°C) e pesado para ser encaminhado para etapa de mineralização, em mufla (550°C/180 min).

Para determinar o teor de fibras detergente neutro, fibras detergente ácido, lignina, hemicelulose e celulose, foram utilizadas as equações 4, 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

$$\text{FDN (\%)} = \frac{(P1 - P4)}{P \times \frac{\%\ MS}{100}} \times 100 \qquad \text{(Eq. 4)}$$

$$FDA\ (\%) = \frac{(P2 - P4)}{P \times \frac{\%\ MS}{100}} \times 100 \qquad \text{(Eq. 5)}$$

$$LDA\ (\%) = \frac{(P3 - P4)}{P \times \frac{\%\ MS}{100}} \times 100 \qquad \text{(Eq. 6)}$$

$$\text{Hemicelulose}\ (\%) = FDN\ (\%) - FDA\ (\%) \qquad \text{(Eq. 7)}$$

$$\text{Celulose}\ (\%) = FDA\ (\%) - LDA\ (\%) \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Onde:

P: peso da amostra + cadinho;

P1: peso do cadinho após extração FDN;

P2: peso do cadinho após extração FDA;

P3: peso do cadinho após extração LDA;

P4: peso do cadinho após mineralização;

MS: teor de matéria seca da amostra.

3.2.3 Área específica, volume e distribuição de tamanho dos poros

As medidas de área específica, volume e distribuição do tamanho de poros dos resíduos utilizados foram determinados a partir de experimentos de adsorção de nitrogênio a temperatura de 77 K (-196ºC), em um analisador por adsorção gasosa da marca Micromeritics modelo TriStar II, utilizando as isotermas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) para medir a área específica. A medição do tamanho e volume dos poros foi realizada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Antes das determinações, as amostras foram previamente degasificadas sob vácuo a 100ºC por 2 horas em um aparelho da marca Micromeritics, modelo VacPrep 061. As análises foram realizadas no Laboratório de Catálise e Oleoquímica do Instituto de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará.

3.3 ADSORÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

3.3.1 Adsorbatos

Os compostos orgânicos escolhidos como adsorbatos para o estudo representam dois grupos, um de nutrientes (catequina e tirosina) e um de poluentes (fenol e piridina), representados nas Figuras 8A, 8B, 8C e 8D, respectivamente.

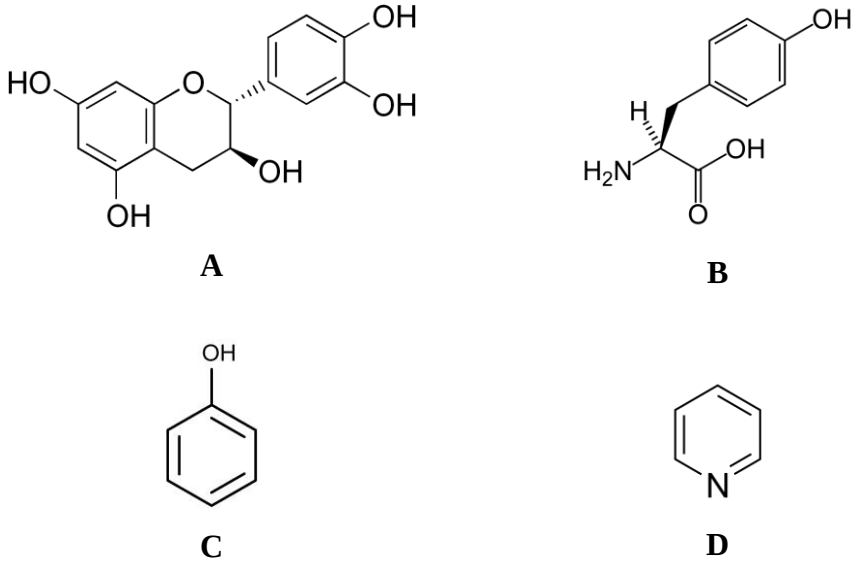


Figura 8. Compostos orgânicos: Catequina (A), Tirosina (B), Fenol (C) e Piridina (D).

Devido às baixas concentrações nas quais os compostos são encontrados em efluentes industriais ou na alimentação humana, as concentrações iniciais (C_o) utilizadas no estudo foram de 1; 2,5; 3,75; 5 e 10 mg/mL. As soluções mãe (80 mg/mL) foram preparadas de acordo com as características específicas de cada composto, descritos no Quadro 3.

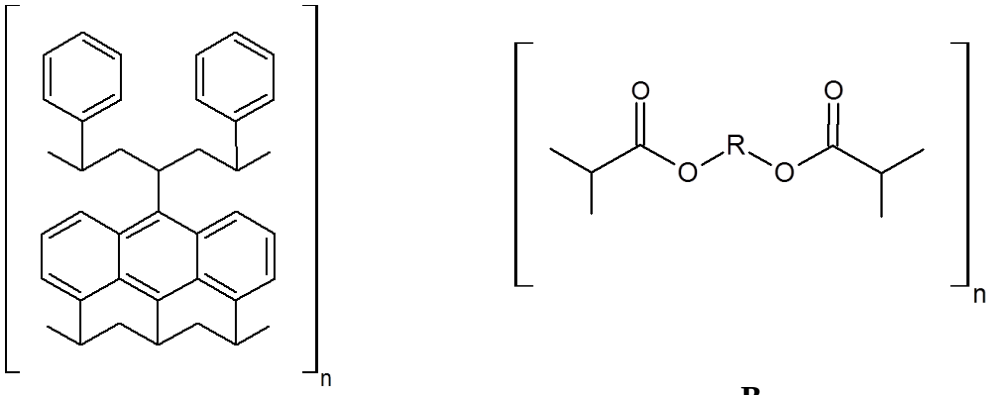
Quadro 3. Propriedades dos compostos orgânicos.

Composto Orgânico	**Solubilidade**
Catequina	Etanol (absoluto)
Tirosina	Solução de HCl 10%
Fenol	Metanol (absoluto)
Piridina	Metanol (absoluto)

3.3.2 Adsorventes

Após a pré-seleção de três resíduos agroindustriais de acordo com seus perfis de lignocelulose, os mesmos foram submetidos a um pré-tratamento, lavagens sucessivas (acetona e metanol P.A. e H_2O destilada). Na primeira etapa, os resíduos foram pesados e acetona foi adicionada na proporção de 1:20 (1 g de resíduo para 20 mL de reagente), a mistura resíduo/reagente foi submetida a agitação e aquecimento (45ºC) por 30 minutos. O reagente foi removido por filtração sob vácuo e o processo foi repetido para o metanol e posteriormente para a água. Após lavagem, os resíduos foram submetidos a secagem em

estufa (105ºC/12 horas). Para efeito de comparação, as adsorções também foram realizadas em duas resinas sintéticas, uma resina de poliestireno-divinilbenzeno (EXA 118) e outra acrílica (XAD 7) (Figuras 9A e 9B, respectivamente).



A **B**

Figura 9. Estruturas químicas de base das resinas sintéticas: EXA 118 (A) e XAD 7 (B).

3.3.3 Obtenção das Isotermas de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados através da adição de solutos orgânicos nas diferentes concentrações em uma solução aquosa contendo 100 mg dos resíduos, em frascos de vidro. As suspensões foram agitadas a 250 rpm, durante 2h, a 25°C, para atingir o máximo de adsorção. As fibras foram isoladas por centrifugação (18.000 rpm/10 min) e o sobrenadante separado para posterior quantificação dos compostos orgânicos. A fim de determinar a possível adsorção dos compostos na parede dos frascos de vidro, após remoção dos resíduos, foram adicionados 3 mL de metanol com posterior agitação intensa por 30s. A quantidade não adsorvida de soluto orgânico foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) sobre o sobrenadante do meio de adsorção e o dessorvido dos frascos. Todos os procedimentos foram realizados da mesma maneira nas resinas para obtenção de dados para comparação.

Além dos procedimentos de adsorção, foram realizados brancos negativo (meio de adsorção sem adsorbato) e positivo (meios de adsorção sem adsorventes - para todas as concentrações), a fim de verificar se o processo de adsorção não era responsável por causar degradação dos compostos orgânicos ou a presença de interferentes provenientes dos adsorventes, respectivamente.

3.4 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS POR HPLC

A quantidade não adsorvida dos compostos orgânicos foi determinada por HPLC, utilizando-se um Cromatógrafo Líquido Shimadzu (LC-20AT) acoplado a um detector DAD (SPD-M20A), monitorado pelo software *LC Solution*. O espectro de absorção para os picos foi registrado nos comprimentos de onda listados na Tabela 1 e os cromatogramas obtidos para os padrões analisados podem ser verificados no Apêndice B (Figura 14 A, B, C e D).

Tabela 1. Tempo de retenção e comprimento de onda de absorção analisado dos compostos orgânicos estudados.

Composto Orgânico	Comprimento de Onda (nm)	Tempo de Retenção (min)
Fenol	212	2,13
Catequina	280	2,46
Tirosina	225	1,74
Piridina	256	2,20

O sistema HPLC foi equipado com uma coluna Gemini C18 110A (250 x 4,6mm, 5μm) com pré-coluna. As condições analíticas (concentrações da fase móvel, tempo de análise e vazão de injeção) podem ser verificadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições analíticas da quantificação dos compostos orgânicos.

Compostos Orgânicos	Metodologia HPLC
Fenol Tirosina Piridina	Isocrático: 85% B (ACN) 15% A (H_2O) $t_{análise}$: 6 min; Vazão: 1,5 mL/min
Catequina	Gradiente: t (min) % B 0 12 10 25 12 12 13 12 A (H_2O 1% HCO_2H) e B (ACN 1% HCO_2H) $t_{análise}$: 13 min; Vazão: 1,5 mL/min

Devido a um alargamento do pico da catequina no método, foi necessária a utilização de um método gradiente, o qual aumentou a resolução do pico da catequina, facilitando sua determinação.

Foram injetados 20μL de cada amostra por um Auto-injetor (SIL-M20A). Após cada análise, o valor da área dos picos foi extraído dos cromatogramas e utilizado nas Equações 9,

10, 11 e 12 (das curvas de calibração dos compostos orgânicos), para determinar as concentrações não adsorvidas de fenol, tirosina, piridina e catequina, respectivamente.

$$y = 4.10^{7}\ x + 36539 \quad (R^2 = 0{,}9987) \qquad \text{(Eq. 9)}$$

$$y = 3.10^{7}x - 302888 \quad (R^2 = 0{,}9973) \qquad \text{(Eq. 10)}$$

$$y = 2.\ 10^{7}x + 17826 \quad (R^2 = 0{,}9995) \qquad \text{(Eq. 11)}$$

$$y = 7.\ 10^{6}x + 4874{,}5 \quad (R^2 = 0{,}9994) \qquad \text{(Eq. 12)}$$

Com os valores obtidos da concentração de adsorbato não adsorvido e do branco positivo, foi determinada a concentração adsorvida dos compostos orgânicos, ou seja, a concentração de equilíbrio (C_s), de acordo com a Equação 13.

$$C_s = C_{na} - C_b \qquad \text{(Eq. 13)}$$

Onde:

C_s: concentração de adsorbato adsorvida ou concentração de equilíbrio;
C_{na}: concentração de adsorbato não adsorvida;
C_b: concentração do branco.

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os dados obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Henry, através de regressão linear, pela técnica dos mínimos quadrados com auxílio do *software* STATISTIC Release 7.0 para Windows. Utilizou-se a metodologia de estimativa de Levenberg-Marquardt e critério de convergência de 10^{-4}.

A fim de verificar a diferença no processo de adsorção entre os diferentes resíduos, os resultados foram submetidos a Análise de Variância (ANOVA) e, em seguida, ao teste de Tuckey, com nível de significância de 95% ($p \leq 0{,}05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FIBRAS

O método de preparação/ativação de biossorventes e adsorventes é um dos fatores que influenciam na eficiência dos processos de biossorção. Procedimentos como secagem e tratamentos químicos podem aumentar essa eficiência (SCHNEIDER, 2008).

A secagem nos resíduos coletados foi realizada a uma temperatura amena (50°C) e em um longo tempo (72 horas) a fim de evitar a degradação de compostos presentes nos materiais (a qual poderia posteriormente interferir na adsorção dos compostos orgânicos, através da reação de Maillard), além de ser eficiente no processo de secagem. A Tabela 3 indica a umidade residual após secagem dos resíduos agroindustriais.

Tabela 3. Umidade residual (%) de resíduos agroindustriais paraenses após secagem.

Resíduo	**Umidade (%)**
Torta de Ingá	4,53 ± 0,17
Torta de Dendê	2,69 ± 0,10
Fibra de Coco Maduro	3,86 ± 0,19
Casca de Coco Maduro	2,13 ± 0,06
Caroço de Açaí	3,85 ± 0,03
Torta de Cupuaçu	3,17 ± 0,08
Casca de Maracujá	4,46 ± 0,10
Bagaço de Carambola	3,39 ± 0,35
Semente de Graviola	7,40 ± 1,10
Bagaço de Graviola	7,52 ± 0,27
Semente de Goiaba	3,50 ± 0,30
Bagaço de Goiaba	4,33 ± 0,79
Bagaço de Cana-de-açúcar	2,17 ± 0,32
Casca de Castanha do Brasil	3,84 ± 0,06
Fibra de Coco Verde	3,63 ± 0,47

Os resíduos das frutas são matrizes alimentares que possuem altos teores de umidades iniciais, a remoção dessa água livre, durante o processo de secagem, facilita o acesso dos sítios ativos para a adsorção. A umidade residual dos resíduos não ultrapassou o valor de 5%, com exceção dos resíduos de graviola (devido à grande quantidade de açúcar presente nos mesmos que dificultou a remoção da água livre), o que indica que a baixa umidade pode auxiliar na adsorção dos compostos sobre os resíduos.

4.1.1 Carboidratos totais, açúcares redutores e inulina

As quantidades encontradas de carboidratos totais, açúcares redutores e inulina podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4. Carboidratos totais (CT), açúcares redutores (AR) e inulina (I) dos resíduos agroindustriais paraenses secos.

Resíduo	CT (µg/gMS)	AR (µg/gMS)	I (µg/gMS)
Torta de Ingá	71,31 ± 5,87	0,26 ± 0,00	71,06 ± 5,87
Torta de Dendê	696,93 ± 3,62	0,78 ± 0,00	696,16 ± 3,62
Fibra de Coco Maduro	87,50 ± 1,56	0,25 ± 0,00	87,25 ± 1,56
Casca de Coco Maduro	110,48 ± 1,04	0,38 ± 0,00	110,10 ± 1,04
Caroço de Açaí	1.236,89 ± 19,18	5,33 ± 0,02	1.231,56 ± 19,17
Torta de Cupuaçu	490,68 ± 1,23	1,24 ± 0,01	489,44 ± 1,23
Casca de Maracujá	2.365,85 ± 49,07	3,34 ± 0,02	2.362,51 ± 49,08
Bagaço de Carambola	1.815,98 ± 44,85	5,42 ± 0,01	1.810,57 ± 44,84
Semente de Graviola	2.876,20 ± 17,17	5,01 ± 0,02	2.871,18 ± 17,18
Bagaço de Graviola	4.554,76 ± 27,00	12,39 ± 0,02	4.542,37 ± 26,99
Semente de Goiaba	1.340,97 ± 8,66	1,30 ± 0,01	1.339,67 ± 8,67
Bagaço de Goiaba	1.341,82 ± 17,52	2,91 ± 0,01	1.338,91 ± 17,51
Bagaço de Cana	1.669,02 ± 13,35	1,03 ± 0,00	1.667,99 ± 13,35
Casca de Castanha-do-Brasil	42,46 ± 2,22	0,31 ± 0,00	42,15 ± 2,22
Fibra de Coco Verde	4.748,39 ± 15,68	12,37 ± 0,01	4.736,02 ± 15,69

MS: Matéria Seca; os valores são expressos como média e desvio de padrão (de três medições indepententes de uma única amostra).

As metodologias de extração de carboidratos de baixo peso molecular e açúcares redutores dependem do tipo de amostra a ser analisada, aplicando-se enzimas, soluções ácidas ou alcoólicas. A extração usualmente aplicada, para carboidratos de uma forma geral, utiliza solução alcoólica 80% sob ebulição (McCLEMENTS, 2007). No caso de frutanas, como a inulina, por se tratar de um carboidrato solúvel em água quente, a extração é realizada utilizando-se apenas água a 85°C.

Os valores encontrados na literatura para carboidratos totais e açúcares redutores das frutas em questão são superiores aos encontrados experimentalmente para os resíduos selecionados, como, por exemplo, a goiaba (polpa) que, no estudo realizado por Vila e colaboradores (2007), apresentou cerca de 80 mg/g e 60 mg/g (em base seca de fruta), para CT e AR, respectivamente. Os valores encontrados experimentalmente para os resíduos de goiaba não representam nem 2% dos informados na literatura (para carboidratos totais). Outro exemplo é o coco verde, que contém cerca de 50 mg/g e 35mg/g, para CT e AR,

respectivamente (CARVALHO et al., 2006), e os valores obtidos experimentalmente representam 9,5 e 0,03% dos dados informados na literatura. Tal diferença nos valores experimentais e disponíveis na literatura explica-se pela diferença na metodologia aplicada para extração de CT e AR, uma vez que a metodologia de extração aplicada foi exclusiva para inulina, ou seja, os valores de CT e AR encontrados são referentes ao teor de inulina dos resíduos, ou ainda considerando que talvez não tenha ocorrido a extração completa dos carboidratos.

Em relação aos teores de inulina, os resíduos apresentaram valores muito baixos (inferiores a 0,5% do conteúdo, valores máximos de cerca de 5mg/gMS). Tais resultados podem ser explicados pelo fato de a inulina, apesar de estar presente em uma grande variedade de vegetais, ser um carboidrato de reserva de raízes e tubérculos, ou seja, nos resíduos estudados a quantidade de inulina presente é pouco representativa.

4.1.2 Fração Lignocelulósica (FDN), hemicelulose, celulose e lignina

A caracterização dos resíduos quanto ao teor de fibras detergente foi realizada a fim de classificá-los quanto ao perfil de celulose, hemicelulose e lignina (lignocelulose), resultados esses que permitirão selecionar os resíduos a serem utilizados para realizar a adsorção seletiva. O perfil de lignocelulose dos diferentes resíduos pode ser visualizado nas Tabelas 5, 6, 7 e 8, sendo especificados os valores de hemicelulose, celulose, lignina e fração lignocelulósica, respectivamente, todos em base seca.

Tabela 5. Conteúdo em hemicelulose (%) de resíduos agroindustriais paraenses secos.

Resíduo	% Experimental*	% Literatura
Torta de Ingá	4,81 ± 0,15	-
Torta de Dendê	5,00 ± 0,09	17,70-33,50 (Shinoj et al., 2011)
Fibra de Coco Maduro	0,37 ± 0,01	0,15-0,30 (Reddy; Yang, 2005; Mothé; Miranda, 2009)
Casca de Coco Maduro	1,10 ± 0,04	-
Caroço de Açaí	2,25 ± 0,20	14,19 (Altman, 1956)
Torta de Cupuaçu	9,50 ± 0,42	9,60 (Pereira, 2009)
Casca de Maracujá	16,86 ± 0,61	10,30 (Lousada Junior et al., 2005)
Bagaço de Carambola	11,37 ± 0,16	-
Semente de Graviola	12,48 ± 0,33	19,44 (Oloyo; Ilelaboye, 2002)
Bagaço de Graviola	3,30 ± 0,06	19,44 (Oloyo; Ilelaboye, 2002)
Semente de Goiaba	4,85 ± 0,27	16,12-18,4 (Azevêdo et al., 2007; Roberto, 2012)

Resíduo	% Experimental*	% Literatura
Bagaço de Goiaba	2,54 ± 0,13	-
Bagaço de Cana-de-açúcar	5,14 ± 0,20	16,80-29,70 (Hoareau et al., 2006; Mothé; Miranda, 2009)
Casca de Castanha do Brasil	0,21 ± 0,01	-
Fibra de Coco Verde	6,68 ± 0,18	0,15-28,00 (Ferraz, 2011)

*%: g hemicelulose/ 100g resíduo; os valores expressos são média e desvio padrão de cada resíduo.

No caso dos teores de hemicelulose (Tabela 5), os resíduos que mais se assemelharam aos citados na literatura foram: torta de cupuaçu, casca de maracujá, semente de graviola, e as fibras do coco verde e do coco maduro. Os demais resíduos, com exceção da casca do coco maduro, o bagaço de carambola, o bagaço de goiaba e a torta de ingá (os quais não existem disponíveis na literatura seus teores de hemicelulose), apresentaram resultados até 15 vezes menores do que o informado na literatura. Essa diferença no teor de hemicelulose também foi encontrada no teor de celulose (Tabela 6), entretanto os valores encontrados foram superiores aos informados na literatura.

Tabela 6. Teor em celulose (%) nos resíduos agroindustriais paraenses secos.

Resíduo	% Experimental*	% Literatura
Torta de Ingá	39,09 ± 2,13	44,33 (Cattanio; Kuehne; Vlek, 2008)
Torta de Dendê	56,46 ± 0,44	42,70-65,00 (Shinoj et al., 2011)
Fibra de Coco Maduro	65,40 ± 0,89	6,30-44,20 (Reddy; Yang, 2005; Khalil; Alwani; Omar, 2006)
Casca de Coco Maduro	49,89 ± 2,05	21,00 (van Dam et al., 2004)
Caroço de Açaí	63,64 ± 0,70	39,83 (Altman, 1956)
Torta de Cupuaçu	28,35 ± 0,19	21,50 (Pereira, 2009)
Casca de Maracujá	43,84 ± 0,53	39,20 (Lousada Junior et al., 2005)
Bagaço de Carambola	30,83 ± 0,97	5,00 (Chang et al., 1998)
Semente de Graviola	33,59 ± 0,39	16,90 (Oloyo; Ilelaboye, 2002)
Bagaço de Graviola	20,64 ± 0,53	16,90 (Oloyo; Ilelaboye, 2002)
Semente de Goiaba	45,37 ± 0,83	34,3-37,64 (Azevêdo et al., 2007; Roberto, 2012)
Bagaço de Goiaba	54,98 ± 0,97	9,20 (Rahmat; Bakar; Hambali, 2006)
Bagaço de Cana-de-açúcar	55,76 ± 0,51	26,60-54,30 (Mothé; Miranda, 2009)
Casca de Castanha do Brasil	43,45 ± 1,20	-
Fibra de Coco Verde	35,31 ± 0,48	35,00-68,90 (Ferraz, 2011)

*%: g celulose/ 100g resíduo; os valores expressos são média e desvio padrão de cada resíduo.

Quanto ao teor de celulose (Tabela 6), os resíduos de torta de cupuaçu, bagaço de cana-de-açúcar, casca de maracujá, fibra de coco verde, torta de dendê, bagaço de graviola e torta de ingá apresentaram valores semelhantes aos disponíveis na literatura. Já para os resíduos de semente de graviola, fibra e casca de coco maduro, caroço de açaí, bagaço de carambola, semente de goiaba e bagaço de goiaba foram encontrados valores muito superiores aos da literatura. Essa diferença nos resultados pode estar relacionada ao fato do tratamento dado às frutas antes do recolhimento do resíduo ter sido diferente para os casos ou se tratarem de variedades diferentes das frutas. Alguns resíduos, como o bagaço de cana-de-açúcar e a fibra de coco maduro, apresentaram variações de 25-35% em seus teores de celulose, assemelhando-se ao comportamento de alguns resíduos nesse experimento.

Basso, Cerella e Cukierman (2002) determinaram o teor de holocelulose (soma das quantidades de hemicelulose e de celulose) para a casca da castanha do Brasil e encontraram um valor de 43,00%, valor muito semelhante ao encontrado experimentalmente nesse estudo, 43,66%.

Tabela 7. Conteúdo em lignina (%) de resíduos agroindustriais paraenses secos.

Resíduo	**% Experimental***	**% Literatura**
Torta de Ingá	45,84 ± 1,27	16,30-31,40 (Palm; Sanchez, 1990; Cattanio; Kuehne; Vlek, 2008)
Torta de Dendê	17,71 ± 0,27	13,20-25,31 (Shinoj et al., 2011)
Fibra de Coco Maduro	33,68 ± 0,92	32,80-46,00 (Khalil; Alwani; Omar, 2006; Mothé; Miranda, 2009)
Casca de Coco Maduro	42,90 ± 1,79	24,10 (van Dam et al., 2004)
Caroço de Açaí	28,23 ± 0,31	8,93 (Altman, 1956)
Torta de Cupuaçu	14,40 ± 0,54	14,20 (Pereira, 2009)
Casca de Maracujá	8,82 ± 0,37	9,50 (Lousada Junior et al., 2005)
Bagaço de Carambola	22,94 ± 0,83	1,60 (Chang et al., 1998)
Semente de Graviola	4,78 ± 0,21	4,86 (Oloyo; Ilelaboye, 2002)
Bagaço de Graviola	13,63 ± 0,61	4,86 (Oloyo; Ilelaboye, 2002)
Semente de Goiaba	23,24 ± 1,03	6,6-22,10 (Azevêdo et al., 2007; Roberto, 2012)
Bagaço de Goiaba	24,50 ± 1,11	5,00 (Rahmat; Bakar; Hambali, 2006)
Bagaço de Cana-de-açúcar	15,75 ± 0,32	14,30-24,45 (Mothé; Miranda, 2009)
Casca de Castanha do Brasil	50,31 ± 1,58	59,40 (Bonelli et al., 2001)
Fibra de Coco Verde	18,25 ± 0,54	20,00-48,00 (Ferraz, 2011)

*%: g lignina/ 100g resíduo; os valores expressos são média e desvio padrão de cada resíduo.

Os teores de lignina encontrados para a maioria dos resíduos (Tabela 7) foi semelhante aos da literatura, com exceção dos resíduos de casca de coco maduro, caroço de açaí, bagaço de carambola e os bagaços de graviola e goiaba, que foram bem superiores. Os resíduos com os teores superiores apresentaram comportamentos semelhantes para hemicelulose e para celulose, podendo ser resultado do diferente tratamento do resíduo.

A lignina é uma fibra detergente que é responsável pela rigidez de alguns vegetais (BOERJAN; RALPH; BAUCHER, 2003), porém a maior ou menor rigidez de um material está relacionada com a composição da lignina e com a proporção das unidades de H, G e S (*p*-hidroxifenil, guaiacil e siringil, respectivamente) na estrutura da molécula (SUHAS; RIBEIRO, 2007). Considerando esses dados, apesar do resíduo de folhas de ingá ter apresentado um teor elevado de lignina (aproximadamente 45%) não implica que o resíduo seja rígido, visto que se trata de uma folha. O comportamento indica que o ingá apresenta uma lignina de diferente constituição, quando comparada com a casca do coco.

Tabela 8. Fração lignocelulósica e razão celulose: lignina.

Resíduo	**FDN (%)**	**Celulose (%)**	**Lignina (%)**	**Razão**
Torta de Ingá	89,75 ± 1,09	39,09 ± 2,13	45,84 ± 1,27	0,85
Torta de Dendê	79,21 ± 0,27	56,46 ± 0,44	17,71 ± 0,27	3,19
Fibra de Coco Maduro	99,51 ± 0,19	65,40 ± 0,89	33,68 ± 0,92	1,94
Casca de Coco Maduro	93,91 ± 0,34	49,89 ± 2,05	42,90 ± 1,79	1,16
Caroço de Açaí	93,97 ± 0,63	63,64 ± 0,70	28,23 ± 0,31	2,25
Torta de Cupuaçu	52,28 ± 0,66	28,35 ± 0,19	14,40 ± 0,54	1,97
Casca de Maracujá	69,54 ± 0,52	43,84 ± 0,53	8,82 ± 0,37	4,97
Bagaço de Carambola	65,15 ± 1,17	30,83 ± 0,97	22,94 ± 0,83	1,34
Semente de Graviola	50,89 ± 0,41	33,59 ± 0,39	4,78 ± 0,21	7,03
Bagaço de Graviola	37,59 ± 0,78	20,64 ± 0,53	13,63 ± 0,61	1,51
Semente de Goiaba	73,48 ± 1,49	45,37 ± 0,83	23,24 ± 1,03	1,95
Bagaço de Goiaba	82,03 ± 0,37	54,98 ± 0,97	24,50 ± 1,11	2,24
Bagaço de Cana-de-açúcar	76,72 ± 0,37	55,76 ± 0,51	15,75 ± 0,32	3,54
Casca de Castanha do Brasil	94,01 ± 0,61	43,45 ± 1,20	50,31 ± 1,58	0,86
Fibra de Coco Verde	60,30 ± 0,36	35,31 ± 0,48	18,25 ± 0,54	1,93

Fibra detergente neutro = fração lignocelulósica

Dentre os quinze resíduos agroindustriais analisados sete deles apresentaram altos teores de fibra detergente, acima de 80%, e diversas razões, demonstrando que diferentes frutas, ou partes dela, podem apresentar diferentes perfis de celulose e lignina, como no caso do coco maduro. Considerando os resultados obtidos nessa etapa e o volume de produção dos resíduos analisados, os resíduos escolhidos para a realização da adsorção seletiva foram: casca

da castanha-do-Brasil (≈ 95% de fibra e razão 0,86), caroço de açaí (≈ 94% fibra e razão 2,25) e bagaço da cana-de-açúcar (≈ 77% de fibra e razão 3,54).

4.1.3 Área superficial específica, volume e distribuição dos poros

Não foi possível determinar a área superficial específica, volume e distribuição dos poros dos resíduos de bagaço de cana e caroço de açaí, os valores encontrados sendo muito próximos de zero, incapacitaram a determinação das isotermas, indicando nenhuma área superficial, ou volume, ou ainda devido ao fato de apresentarem poros muito pequenos a metodologia não seria indicada para o caso. Já para a casca da castanha foi possível determinar apenas a área superficial específica, a qual apresentou uma área muito pequena (0,0487m²/g).

Adsorventes de maior área superficial específica apresentam maior capacidade adsortiva, assim como resinas sintéticas, carvões ativados, entre outros. Como os resíduos estudados não sofreram nenhum tratamento para aumentar e/ou ativar sua superfície (como no caso dos adsorventes citados anteriormente), além de secagem e uma moagem, eles não apresentaram valores significativos de área, assim como de volume.

4.2 ADSORÇÃO SELETIVA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

A partir dos resultados obtidos na adsorção dos compostos orgânicos foram construídas as isotermas de adsorção para cada adsorvente estudado, para os quais foram testados os modelos de Langmuir e de Henry. Os parâmetros (constantes da equação) de Langmuir, assim como os coeficientes de determinação obtidos dos ajustes dos dados de adsorção são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Valores das constantes de Langmuir encontradas na adsorção de quatro adsorbatos orgânicos sobre três resíduos ricos em fibras e duas resinas macroporosas.

Adsorbato	Adsorvente	K_L (L/g)	a_L (L/mg)	R^2*
Catequina	Bagaço de Cana	20,00	0,00	1,00
	Caroço de Açaí	20,00	0,00	1,00
	Casca de Castanha	20,00	0,00	1,00
	XAD 7	20,00	0,00	1,00
	EXA 118	20,00	0,00	1,00
Fenol	Bagaço de Cana	10,00	0,00	1,00
	Caroço de Açaí	20,00	0,00 NS**	0,06
	Casca de Castanha	20,00	0,00	1,00
	XAD 7	20,00	0,00	1,00

	EXA 118	0,11 NS	-0,29	0,00
Piridina	Bagaço de Cana	0,05 NS	-4,14	0,00
	Caroço de Açaí	20,00	0,00	1,00
	Casca de Castanha	20,00	0,00	1,00
	XAD 7	0,26 NS	-0,77	0,00
	EXA 118	20,00	0,00	1,00
Tirosina	Bagaço de Cana	20,00	0,00	1,00
	Caroço de Açaí	20,00	0,00	1,00
	Casca de Castanha	0,88 NS	-0,62	0,00
	XAD 7	20,00	0,00	1,00
	EXA 118	20,00	0,00	1,00

*R^2: coeficiente de determinação; **NS: não significativo a $p < 0,05$; K_L: constante de Langmuir; a_L: constante de equilíbrio de adsorção.

O valor do coeficiente de determinação encontrado para a maioria das adsorções indica que o modelo de Langmuir é adequado para a análise dos dados, porém ao analisar os valores de K_L e a_L determinados verifica-se que os cálculos das mesmas estão incorretos, ou seja, o modelo é inapropriado. Já para o caso das demais adsorções, o modelo de Langmuir é considerado inadequado, pois o coeficiente de determinação encontrado foi zero, ou seja, o modelo não pode descrever os dados analisados.

Apesar do modelo de Langmuir ser um dos mais utilizados para descrever processos de adsorções, em certos casos, outros modelos tornam-se mais adequados, como no caso dos dados obtidos para a adsorção dos quatro adsorbatos selecionados.

O comportamento encontrado para adsorção dos poluentes e nutrientes selecionados nos resíduos e nas resinas foi linear, sendo corretamente descrito pelo modelo de Henry. A constante da equação de Henry e os coeficientes de determinação obtidos dos ajustes dos dados de adsorção são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Valores da constante de Henry encontradas na adsorção de quatro adsorbatos orgânicos sobre três resíduos ricos em fibras e duas resinas macroporosas.

Adsorbato	**Adsorvente**	**K_H (L/g)**	**R^2**
Catequina	Bagaço de Cana	20,00	1,00
	Caroço de Açaí	20,00	1,00
	Casca de Castanha	20,00	1,00
	XAD 7	20,00	1,00
	EXA 118	20,00	1,00
Fenol	Bagaço de Cana	10,00	1,00
	Caroço de Açaí	11,37	0,40
	Casca de Castanha	20,00	1,00
	XAD 7	20,00	1,00
	EXA 118	20,00	1,00

Adsorbato	Adsorvente	K_H (L/g)	R^2
Piridina	Bagaço de Cana	20,00	1,00
	Caroço de Açaí	20,00	1,00
	Casca de Castanha	20,00	1,00
	XAD 7	20,00	1,00
	EXA 118	20,00	1,00
Tirosina	Bagaço de Cana	20,00	1,00
	Caroço de Açaí	20,00	1,00
	Casca de Castanha	20,00	1,00
	XAD 7	20,00	1,00
	EXA 118	20,00	1,00

R^2: coeficiente de determinação; K_H: constante de adsorção de Henry.

Ao contrário do modelo de Langmuir, os dados puderam ser corretamente descritos pelo modelo de Henry (linear), já que o coeficiente de determinação (R^2) obtido para todos adsorbatos estudados foi de 1, indicando bons ajustes dos dados experimentais aos modelos gerados pelo programa, com exceção do par caroço de açaí e fenol, para o qual obteve-se dados muito próximos a zero, o que impossibilitou a modelagem dos dados.

O comportamento linear encontrado (Figuras 10, 11, 12 e 13) pode estar relacionado com o fato de que os adsorventes utilizados não alcançaram sua saturação, ou seja, estavam na fase crescente de adsorção, onde ainda havia sítios de adsorção livres.

4.2.1 Isotermas de adsorção da catequina

As isotermas de adsorção para catequina nos resíduos e resinas podem ser verificadas na Figura 10.

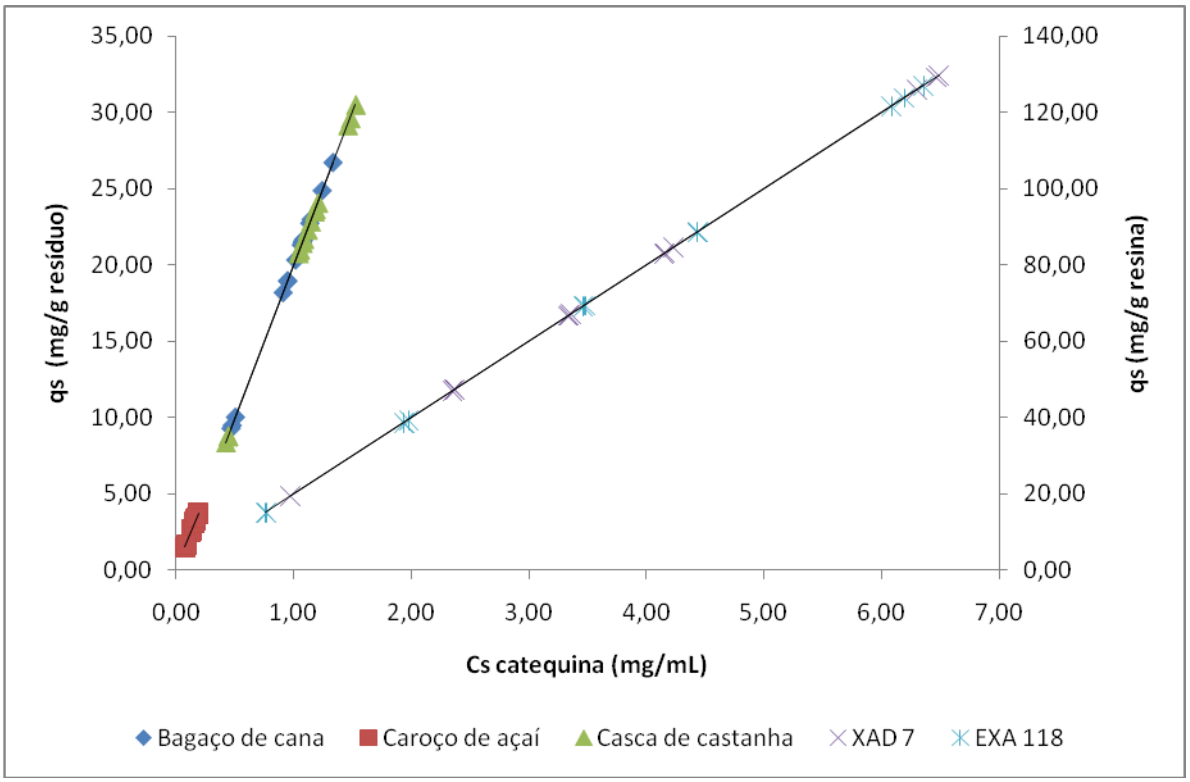


Figura 10. Isotermas de adsorção de catequina, ajustadas pelo modelo de Henry.

Os resíduos que apresentaram maiores capacidades adsortivas (q_s) de catequina foram a casca da castanha seguida do bagaço de cana, com valores próximos oscilando entre 20 e 30mg/g. Apesar da semelhança de capacidade adsortiva, a quantidade de fibra e o perfil da lignocelulose dos resíduos não são semelhantes, pois o bagaço da cana possui apenas 77% de fibra em sua estrutura e uma razão de 3,54, enquanto a casca da castanha chega a 94% de fibra e uma razão de 0,86. Portanto, apesar das diferenças entre os resíduos, admite-se que a disponibilidade da celulose do resíduo deve ser maior que a da lignina em ambos os casos, indicando que a catequina sofre maior adsorção na celulose, através de ligações hidrogênicas formadas pelas hidroxilas das moléculas de celulose e das moléculas de catequina.

A capacidade adsortiva da catequina nas resinas foi superior a encontrada para os resíduos, atingindo valores quatro vezes maior, próximos a 140 mg/g. Altos valores de q_s são esperados para resinas sintéticas, pois apresentam áreas superficiais (450 m^2/g e 1.200 m^2/g, para XAD 7 e EXA 118, respectivamente - POMPEU et al., 2010), muito maiores que as encontradas para os resíduos, o que proporciona um elevado número de sítios ativos, acarretando numa maior adsorção.

Pompeu et al. (2010) estudaram a adsorção de catequina nas resinas XAD 7 e EXA 118, em pH 3,5 a fim de tornar a molécula carregada positivamente e auxiliar na adsorção do composto fenólico, condição diferente, uma vez que o pH aplicado para esse estudo foi

próximo da neutralidade. Comparando-se as capacidades adsortivas encontradas no presente trabalho e no desenvolvido pelos autores, pode-se verificar que os q_s obtidos no experimento foram até quinze vezes maiores (para Cs ≈ 6 mg/mL: q_s ≈ 130 mg/g) do que o encontrado por Pompeu et al. (2010), para C_s semelhantes (para Cs ≈ 6 mg/mL: q_s ≈ 9 mg/g), indicando que a acidificação do meio diminui a capacidade adsortiva da catequina nas resinas sintéticas.

4.2.2 Isotermas de adsorção do fenol

As isotermas de adsorção para o fenol nos resíduos e resinas podem ser observadas na Figura 11.

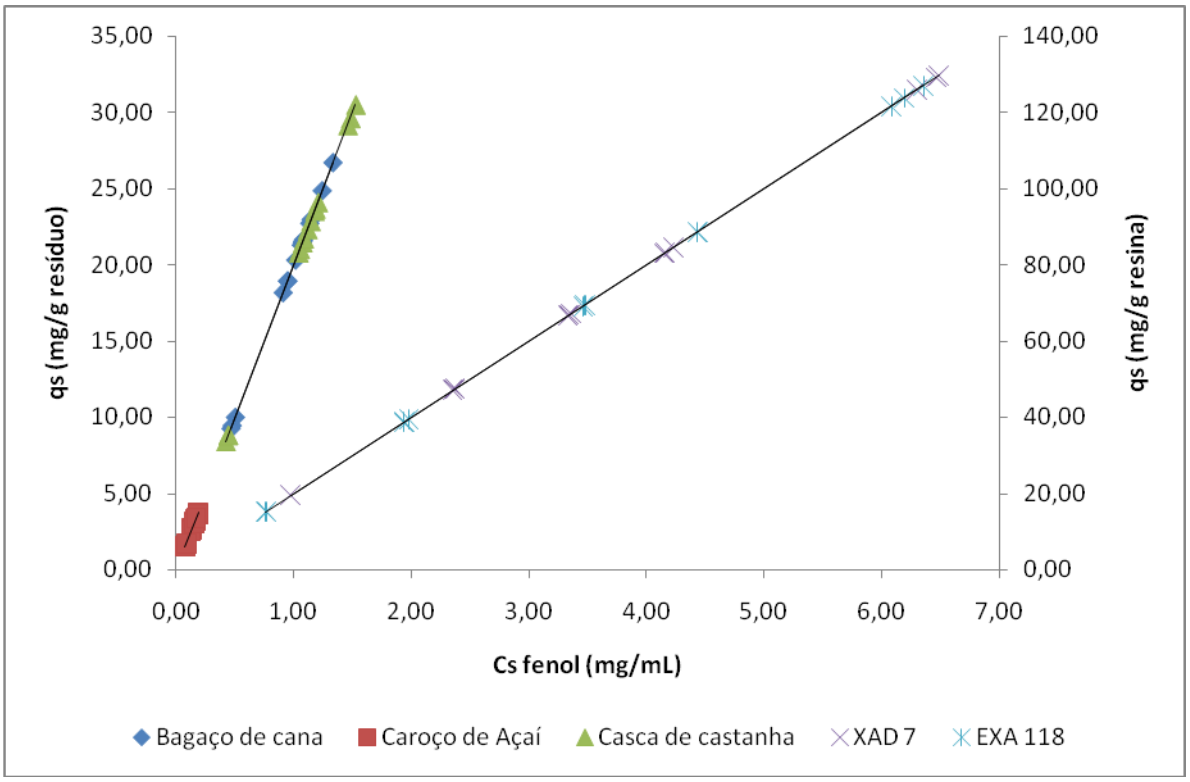


Figura 11. Isotermas de adsorção de fenol, ajustadas pelo modelo de Henry.

A capacidade adsortiva do fenol para os resíduos foi muito semelhante à encontrada para a catequina, sendo os resíduos em que o fenol mais adsorveu foram o bagaço da cana e a casca da castanha. Assim como a catequina, o fenol realiza sua adsorção na fração celulósica da lignocelulose dos resíduos através de ligações hidrogênicas.

Subramanyam e Das (2009) estudaram a adsorção de fenol em solo, aplicando concentrações de fenol bem superiores às utilizadas no presente estudo. Apesar de o solo apresentar área superficial maior que a dos resíduos (cerca de 10 m^2/g), a capacidade adsortiva do mesmo foi menor que a encontrada para os resíduos bagaço de cana e casca de

castanha, enquanto para os resíduos o q_s máximo foi de 30 mg/g para um C_s em torno de 1,5 mg/mL para o solo o q_s foi de 25 mg/g para um C_s de 90 mg/mL.

O processo de adsorção do fenol nas resinas sintéticas também foi semelhante ao de adsorção da catequina. As resinas apresentaram capacidade adsortiva muito semelhantes nos dois casos e, novamente, superior à capacidade dos resíduos.

Hamdaoui e Naffrechoux (2007) estudaram a adsorção de fenol (com valores de C_o bem superiores às aplicadas nesse estudo) em carvão ativado comercial, o qual apresentava uma área superficial de 929 m²/g (valor intermediário ao das resinas sintéticas estudadas). Nesse caso, apesar da superioridade das concentrações iniciais, o comportamente encontrado para o carvão ativado foi semelhante ao das resinas sintéticas, atingindo um q_s de 130 mg/g a C_s próximo a 7 mg/mL. O comportamento linear apresentado pelas resinas sintéticas também é apresentado pelo carvão ativado para os menores C_s estudados pelos autores, ou seja, devido suas altas áreas superficiais, pequenas concentrações de adsorbato não são suficiente para atingir a saturação das resinas, logo não apresentam um comportamento típico do modelo de Langmuir.

4.2.3 Isotermas de adsorção da piridina

As isotermas de adsorção para a piridina nos resíduos e resinas são apresentadas na Figura 12.

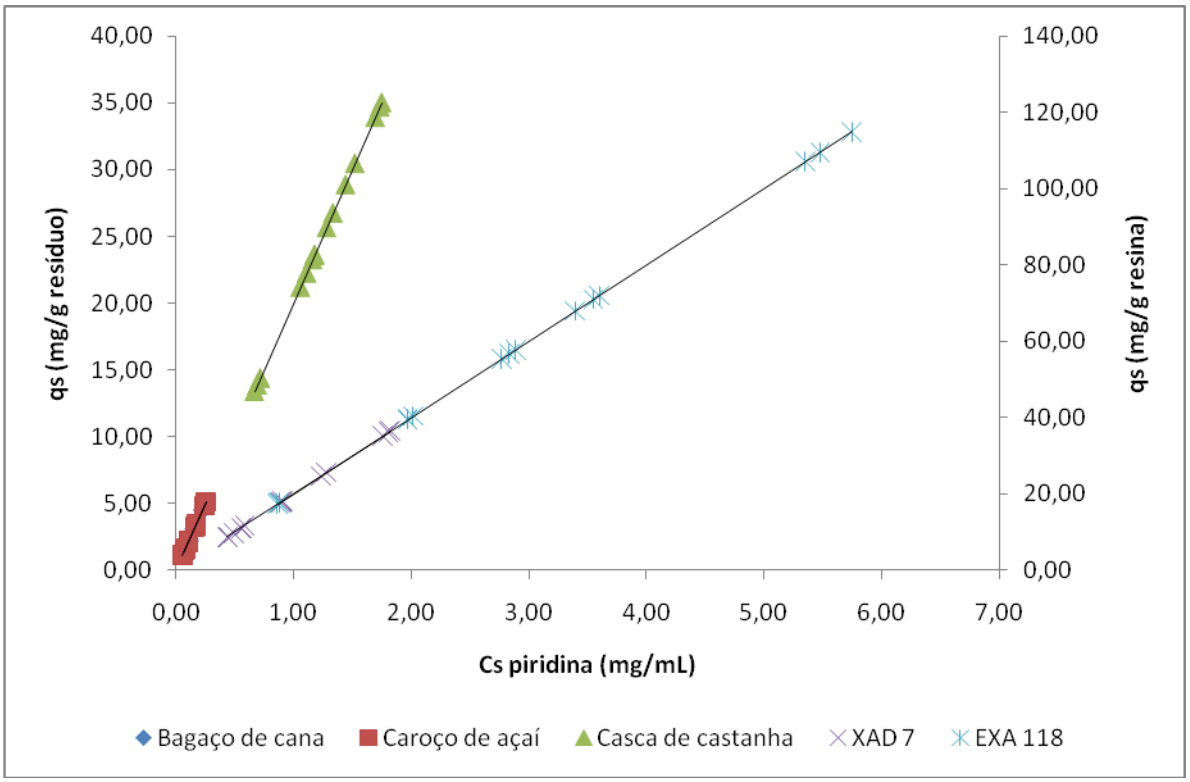


Figura 12. Isotermas de adsorção de piridina, ajustadas pelo modelo de Henry.

No caso da piridina, dentre os resíduos estudados, apenas a casca de castanha apresentou uma boa capacidade adsortiva, similar aos valores encontrado pela catequina e o fenol nos casos anteriores. Como a lignocelulose da casca da castanha apresenta 50% de lignina, a piridina deve adsorver-se preferencialmente sobre a fração lignina e, pela estrutura simples da piridina (Figura 8D), a adsorção deve ocorrer por interações π-π entre os ciclos aromáticos da piridina e da lignina e interações hidrofóbicas.

A adsorção da piridina na resina sintética XAD 7 foi inferior ao encontrado para a catequina e ao fenol, diferenciando-se também da resina EXA 118, a qual apresentou um comportamento semelhante para todos os adsorbatos. A adsorção na resina acrílica XAD 7 ocorre principalmente por ligações hidrogênicas devido a hidroxilas presentes em sua estrutura, como a piridina apresenta apenas um hidrogênio capaz de realizar esse tipo de ligação, a quantidade adsorvida diminui significativamente.

Yanli e Dongguang (2010) estudaram a adsorção de piridina em fibra de polipropileno enxertada por estireno-divinilbenzeno pós-reticulada, a qual apresenta uma área superficial de 218 m^2/g, valor inferior ao encontrado para as resinas sintéticas mas ainda bem superior ao encontrado para os resíduos. Como esperado, por apresentar área superficial superior a dos resíduos, a capacidade adsortiva de piridina na fibra modificada também foi superior e atingiu valores de até 400 mg/g para um Cs de aproximadamente 3 mg/mL, superando até mesmo a

capacidade adsortiva da piridina nas resinas. Tal comportamento deve estar relacionado a ativação sofrida pela fibra (modificação da estrutura), o que facilitou o processo de ativação, além da elevada quantidade de ciclos aromáticos da estrutura (como presentes na estrutura da resina EXA 118, Figura 9A – pg 41) responsáveis por interações hidrofóbicas e do tipo π-π.

4.2.4 Isotermas de adsorção da tirosina

A tirosina é um aminoácido aromático que possui uma molécula quiral anfipática. Por ser um aminoácido, a tirosina pode agir como ácido ou base quando dissolvida em água, de acordo com o pH do meio, sendo assim, a tirosina pode estar ácida (carga líquida positiva, -COOH e $-NH_3^+$) abaixo de pH = pK_{a1} = 2,20, sem carga líquida em pH 5,65 (no ponto isoelétrico), ou básica (carga negativa, $-COO^-$ e $-NH_2$) a partir de pH = pK_{a2}= 9,11 (NELSON e COX, 2002).

Devido a sua característica ácido/base, a tirosina só é solúvel em água acidificada (ácido clorídrico), o que modifica o pH do meio de adsorção. A Tabela 11 mostra a modificação do pH do meio de adsorção de acordo com a mudança da concentração da tirosina.

Tabela 11. Modificação do pH do meio de adsorção de tirosina.

Co (mg/mL)	pH
1	2,4
2,5	1,1
3,75	0,7
5	0,5
10	0,3

A acidez do meio de adsorção e a consequente protonação da tirosina influenciaram o processo de adsorção nos resíduos e resinas. As isotermas de adsorção para a tirosina nos resíduos e resinas, podem ser verificadas na Figura 13.

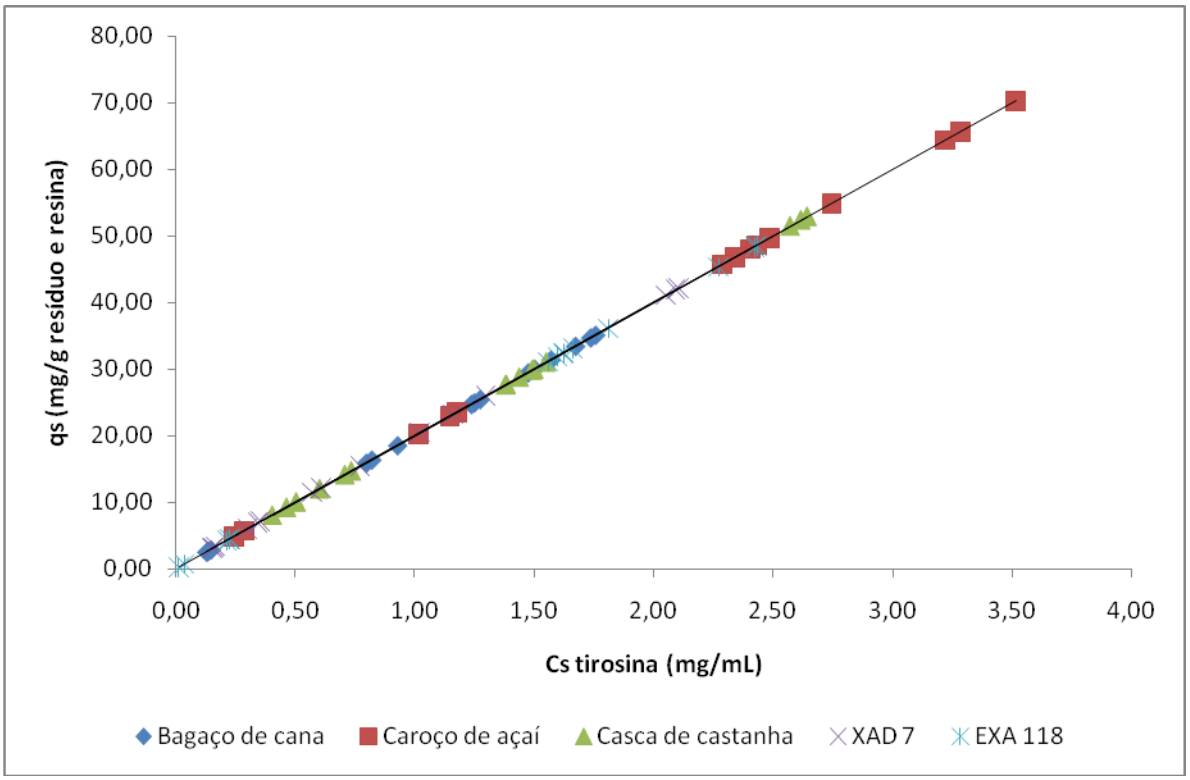


Figura 13. Isotermas de adsorção de tirosina, ajustadas pelo modelo de Henry.

O comportamento da adsorção da tirosina foi semelhante para os resíduos e para as resinas, porém a capacidade adsortiva encontrada para as resinas foi menor. A diminuição do pH do meio de adsorção é responsável pelo aumento de q_s da tirosina em todos os resíduos, já que o pH do meio encontra-se abaixo do pK_{a1}= 2,20, a tirosina sofre protonação e torna-se ácida ($-NH_3^+$), facilitando a adsorção por ligações hidrogênicas devido a maior quantidade de hidrogênios disponíveis na molécula.

Organizando-se os resíduos quanto a sua capacidade adsortiva de tirosina, em ordem decrescente, obtem-se: caroço de açaí > casca da castanha > bagaço da cana. Com base nesse comportamento, verifica-se que a adsorção da tirosina é influenciada tanto pelo teor de celulose quanto pelo teor de lignina do resíduo. A celulose (Figura 4) e a lignina (Figura 5) são moléculas ricas em grupos funcionais hidroxila o que promove a adsorção por ligações hidrogênicas, facilitando assim a adsorção já que a tirosina apresentava-se em sua forma ácida ($-NH_3^+$).

4.3 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Análise de variância (ANOVA) foi aplicada aos resultados obtidos nas isotermas de adsorção, a fim de verificar se os parâmetros tipo de adsorvente e concentração inicial (C_o),

bem como a interação entre ambos, eram estatisticamente significativos (em nível de significância de 95%, $p < 0,05$) sobre a capacidade de adsorção de cada um dos adsorbatos estudados (catequina, fenol, piridina e tirosina) (Tabelas 12 a 16).

Tabela 12. ANOVA das isotermas de adsorção de catequina nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas.

Efeito	Soma dos Quadrados	Quadrados médios	F_{calc}	p
Média	96744,06	96744,06	116710,4	0,00
Adsorvente	55135,46	13783,87	16628,6	0,00
C_o	19535,19	4883,80	5891,7	0,00
Adsorvente*C_o	23189,83	1449,36	1748,5	0,00

Tabela 13. ANOVA das isotermas de adsorção de fenol nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas.

Efeito	Soma dos Quadrados	Quadrados médios	F_{calc}	p
Média	59209,19	59209,19	157777,9	0,00
Adsorvente	74776,07	18694,02	49814,9	0,00
C_o	17331,34	4332,84	11545,9	0,00
Adsorvente*C_o	27240,79	1702,55	4536,9	0,00

Tabela 14. ANOVA das isotermas de adsorção de piridina nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas.

Efeito	Soma dos Quadrados	Quadrados médios	F_{calc}	p
Média	35504,52	35504,52	28371,01	0,00
Adsorvente	31907,06	7976,76	6374,08	0,00
C_o	6766,05	1691,51	1351,66	0,00
Adsorvente*C_o	10057,29	628,58	502,29	0,00

Tabela 15. ANOVA das isotermas de adsorção de tirosina nos resíduos agroindustriais e resinas sintéticas.

Efeito	Soma dos Quadrados	Quadrados médios	F_{calc}	p
Média	49319,63	49319,63	21284,78	0,00
Adsorvente	3759,40	939,85	405,61	0,00
C_o	16924,88	4231,22	1826,06	0,00
Adsorvente*C_o	3379,78	211,24	91,16	0,00

Considerando as ANOVAS e os testes de Tukey (Apêndice A) realizados, para o tipo de adsorvente, observou-se que essa variável exerceu influência significativa nos processos de

adsorção, ou seja, a capacidade adsortiva dos adsorbatos sofreu variação dependendo do tipo de adsorventes aplicado. Analisando a concentração inicial C5 para a tirosina, por exemplo, verifica-se que o tipo de adsorvente faz com que todas as capacidades adsortivas sejam diferentes entre si, exceto quando comparado o bagaço da cana com a resina XAD 7 que não mostraram diferenças significativas entre si.

Quanto à concentração inicial (C_o) de adsorbato, a análise de variância e o teste de Tukey demonstraram que o processo de adsorção é significativamente influenciado pela variável, ou seja, a capacidade adsortiva aumentará ou diminuirá com a modificação da concentração inicial aplicada, não sendo estatisticamente iguais.

A concentração inicial de adsorbatos influenciou na capacidade adsortiva para a maioria dos casos analisados, os únicos adsorbatos que apresentaram um comportamento distinto foram a catequina e o fenol na adsorção em caroço de açaí, no qual a concentração inicial não influenciou na capacidade adsortiva para esse adsorvente.

Assim como as variáveis isoladas, a interação entre elas também foi significativa na capacidade adsortiva dos adsorbatos. Esse comportamento pode ser bem visualizado para a capacidade adsortiva da tirosina: a q_s de tirosina na C1 para o bagaço de cana é diferente das q_s das demais concentrações para o mesmo adsorvente, assim como é diferente das q_s para as mesmas concentrações de tirosina para diferentes adsorbatos, devido a mudança de carga do adsorbato em função de sua concentração, como anteriormente explicado.

Apesar dos dados terem sido corretamente descritos através do modelo de Henry seria indicado um teste de adsorção para concentrações iniciais (C_o) a valores mais elevados a fim de verificar se o processo de adsorção em resíduos realmente não pode ser descrito pelo modelo de Langmuir ou mesmo o modelo de Freundlich.

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos agroindustriais selecionados no estudo mostraram-se seletivos na adsorção de compostos fenólicos, adsorvendo em maior ou menor quantidade dependendo do adsorbato escolhido.

O bagaço da cana indicou apresentar maior afinidade na adsorção de compostos fenólicos como a catequina e o fenol e ainda o aminoácido tirosina, que apresenta um fenol em sua estrutura, não adsorvendo a piridina em quantidades muito significativas. O caroço de açaí mostrou-se seletivo apenas para a tirosina, resultado esse decorrente da diferença de pH entre os meios de adsorção para cada adsorbato. Para os demais adsorbatos, a adsorção no

caroço de açaí não foi significativa. A casca de castanha foi o resíduo que demonstrou menor seletividade entre os adsorbatos avaliados, pois, com exceção da tirosina, foi o adsorvente que adsorveu os compostos orgânicos em maior quantidade.

Os adsorbatos do estudo são caracterizados como poluentes do meio ambiente, provenientes de efluentes industriais (fenol e piridina) ou por aumentarem a matéria orgânica presente em efluentes de indústrias alimentícias (tirosina e catequina). A aplicação da adsorção utilizando resíduos agroindustriais pode ser uma alternativa para o tratamento de águas residuais em diferentes indústrias ou como prevenção da poluição/aumento da matéria orgânica de efluentes, mananciais, etc, pela aplicação de filtração (filtros adsorventes produzidos a partir dos resíduos).

O resíduo remanescente do processo de adsorção pode ser remanejado para outros fins, aqueles provenientes da remoção de poluentes podem ser aplicados como biomassa na produção de energia e aqueles provenientes da diminuição da matéria orgânica aplicados na produção de ração animal.

5 CONCLUSÕES

Os quinze resíduos agroindustriais analisados não se mostraram fonte potencial em inulina apresentando um valor máximo de aproximadamente 5 mg de inulina por grama de resíduo seco (fibra do coco verde).

De uma maneira geral, os resíduos estudados apresentaram variados teores de fibra detergente, desde valores mais reduzidos como no caso do bagaço de graviola até valores elevados como no caso da fibra do coco maduro, onde a fibra detergente representava 100% da amostra.

Quando analisadas as frações celulose, lignina e hemicelulose, as composições das fibras dos resíduos variaram de acordo com o tipo de resíduo e a espécie da fruta. O maior valor encontrado para a lignina foi o da casca da castanha (50%) e o menor foi o do semente da graviola (5%). No caso da celulose, os valores encontrados variaram de 20% (bagaço de graviola) até 65% (fibra do coco maduro).

Os resíduos selecionados como adsorventes não apresentaram valores significativos de área superficial, não podendo ser determinados ou sendo muito próximos de zero, como para a casca da castanha (0,0487 m^2/g).

As adsorções dos compostos orgânicos (catequina, fenol, piridina e tirosina) não puderam ser descritas pelo modelo de Langmuir, porém sofreram um bom ajuste para o modelo linear de Henry ($R^2 = 1$).

A concentração inicial de adsorbato e o tipo de adsorvente, assim como a interação entre eles, exerceram influência significativa na capacidade adsortiva dos compostos orgânicos ($p < 0,05$).

O composto orgânico que apresentou maior capacidade adsortiva em todos os resíduos estudados foi a tirosina, sendo o único adsorbato que sofreu adsorção significativa no caroço de açaí, mostrando sua seletividade para esse composto.

Diferente da tirosina que sofreu adsorção em todos os adsorventes, a piridina foi adsorvida apenas na casca da castanha, já o fenol e a catequina adsorveram em quantidades semelhantes na casca de castanha e no bagaço de cana.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que os resíduos podem ser aplicados na produção de adsorventes para atuar na remoção de poluentes ou na diminuição de matéria orgânica de águas. Os resíduos remanescentes dos processos podem ser aplicados como biomassa na produção de energia ou na produção de ração animal, respectivamente.

6 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos algumas etapas são necessárias para dar continuidade ao estudo da adsorção de poluentes e nutrientes em fibras de resíduos agroindustriais.

6.1 ISOLAMENTO DA LIGNOCELULOSE

Realizar o isolamento da lignocelulose dos resíduos a fim de verificar em qual fração de fibra que a adsorção ocorre.

6.2 AUMENTO DA ÁREA SUPERFICIAL DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Transformar os resíduos agroindustriais em carvão ativado através de processos de calcinação a fim de aumentar sua área superficial e a capacidade adsortiva dos poluentes e nutrientes em sua estrutura.

REFERÊNCIAS

ALOULOU, F.; BOUFI, S.; LABIDI, J. Modified cellulose fibres for adsorption of organic compound in aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, 52 (2), 332-342. 2006.

ALTMAN, R.F.A. O caroço de açaí (*Euterpe oleracea,* Mart.), **Boletim técnico do Instituto Agronômico do Norte.** Belém, Pará, Brasil. 31, 109-111. 1956.

AMARAL, A.C.M.; MAGNONI, D.; CUKIER, C. **Fibra Alimentar**. IMeN, 2008.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists: **Official Methods of Analysis**. Washington (USA), 1997.

ARAMI, M.; LIMAEE, N.Y.; MAHMOODI, N.M.; TABRIZI, N.S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science.** 288, 371–376. 2005.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry.** Oxford University Press. 6ª edição. 1998.

AZEVÊDO, J.A.G.; VALADARES FILHO, S.C.; PINA, D.S.; DETMANN, E.; SOUZA, N.K.P.; XAVIER, C.V. Composição química e parâmetros da cinética de produção de gases in vitro de resíduos de fruta para alimentação de ruminantes. **Anais ZOOTEC.** 2007.

BAG, B.C.; SAI, M.; SEKHAR, K.; BHATTACHARYA, C. Treatment of wastewater containing pyridine released from N,N'-Dichlorobis (2,4,6-trichlorophenyl) urea (CC_2) plant by advanced oxidation. **Journal of Environmental Protection Science.** 3, 34-40. 2009.

BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P. A. Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais - Métodos de Adsorção. In: BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; GARCIA, P.A. (Org.). **Problemas Ambientais com Soluções Catalíticas. I. O Cromo no processamento de peles.** Madri: CYTED, v.2, p. 76-84. 2001.

BASSO, M.C.; CERELLA, E.G.; CUKIERMAN, A.L. Lignocellulosic Materials as Potential Biosorbents of Trace Toxic Metals from Wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research.** 41, 3580-3585. 2002.

BATZIAS, F.A.; SIDIRAS, D.K. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. **Bioresource Technology**. 98, 1208–1217. 2007.

BIELY, P. Microbial Xylanolitic Systems. **Trends in Biotechnology**. Londres. 3, 286-95. 1985.

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

BOERJAN, W. ; RALPH, J. ; BAUCHER, M. Lignin Biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology.** 54, 519-546. 2003.

BONELLI, P.R. ; DELLA ROCCA, P.A. ; CERRELLA, E.G. ; CUKIERMAN, A.L. Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells. **Bioresource Technology.** 76, 15-22. 2001.

BROWN, L.; ROSNER, B.; WILLETT, W.W.; SACKS, F.M. Cholesterol-lowering effects of dietary fiber: a meta-analysis. **The American Journal of Clinical Nutrition.** 69, 30-42. 1999.

CAMPOS, C.S.; MINHONI, M.T.A.; ANDRADE, M.C.N. Produtividade de *Pleurotus ostreatus* em resíduos da Amazônia. **Interciência.** 35 (3), 198-201. 2010.

CARVALHO, J.M.; MAIA, G.A.; SOUSA, P.H.M.; MAIA JR., G.A. Água-de-coco: Propriedades nutricionais, funcionais e processamento. **Ciências Agrárias.** 27 (3), 437-452. 2006.

CATTANIO, J.H.; KUEHNE, R.; VLEK, P.L.G. Organic material decomposition and nutrient dynamics in a mulch system enriched with leguminous trees in the amazon. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** 32 (3), 1073-1086. 2008.

CELLULOSE. Disponível em: < http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---C/Cellulose.htm>. Acesso em 02 de dezembro de 2012.

CHANG, S.C.; LEE, M.S.; LIN, C.J.; CHEN, M.L. Dietary fiber content and composition of fruits in Taiwan. **Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition.** 7 (3/4), 206-210. 1998.

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

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Açaí (fruto).** 2010. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/56a7e93a90c1adcb9941409ab11e8f0a..pdf>. Acesso em: 27 de janeiro de 2011.

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

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

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. **Analytical Chemistry.** 28, 350–356. 1956.

ELLEUCH, M.; BEDIGIAN, D.; ROISEUX, O.; BESBES, S.; BLECKER, C.; ATTIA, H. Dietary fibre and fibre-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. **Food Chemistry.** 124. 411-421. 2011.

EPA (Environmental Protection Agency) – Database. 2010.

ERBIL, H.Y. **Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces.** Blackwell Publishing. 2006.

ESSINGTON, M.E.; HART, B.K. **Adsorption of pyridine by combusted oil shale.** Western Research Institute. USA. 1990.

FERRAZ, J.M. Produção e propriedades de painéis de fibra de coco verde (*Cocos nucifera* L.) em mistura com cimento Portland. **Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais.** Rio de Janeiro, 2001.

FONTENELLE, M.N. Tratamento de efluentes líquidos da indústria de laticínios de minas gerais. **Monografia da especialização em engenharia sanitária e meio ambiente.** UFMG. Minas Gerais, 2006.

FRANCK, A.; DE LEENHEER, L. **Inulin.** In: DE BAETS, S.; VANDAMME, E.J.; STEINBÜCHEL, A. Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications. Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes. Edição Online, Wiley-VCH. Vol. 6. 2003.

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

GADD, G.M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology e Biotechnology.** 84, 13-18. 2009.

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

GUPTA, V.K.; CARROTT, P.J.M.; RIBEIRO CARROT, M.M.L.; SUHAS. Low-cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment. A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology.** 39, 783-842. 2009.

HALTRICH, D; NIDETZKY, B; KULBE, K.D; STEINER, W; ZUPANCIC, S. Production of fungal xylanases. **Bioresource Technology**. Londres (Inglaterra). 58 (2), 137-161. 1996.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowingdetermination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials.** 147, 381-394. 2007.

HAMERSKI, F. Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar. **Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal do Paraná. 2009.

HASAN, S.H.; RANJAN, D.; TALAT, M. Agro-industrial waste ‘wheat bran’ for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials.** 18, 1134-1142. 2010.

HENNING, S.M.; FAJARDO-LIRA, C.; LEE, H.W.; YOUSSEFIAN, A.A.; GO, V.L.W.; HEBER, D. Catechin Content of 18 Teas and a Green Tea Extract Supplement Correlates With the Antioxidant Capacity. **Nutrition and Cancer.** 45 (2), 226-235. 2003.

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

HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F.B.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Fiberboards Based on Sugarcane Bagasse Lignin and Fibers. **Macromolecular Materials and Engineering.** 291, 829-839. 2006.

HOLLEBEECK, S.; BORLON, F.; SCHNEIDER, Y.J.; LARONDELLE, Y.; ROGEZ, H. Development of a standardized human *in vitro* digestion protocol based on macronutrient digestion using response surface methodology. **Food Chemistry.** *Accepted, in Press.*

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

HOWARD, R.L.; ABOTSI, E.; JANSEN VAN RENSBURG, E.L.; HOWARD, S. Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. Review. **African Journal of Biotechnology.** Africa do Sul. 2 (12), 602-619. 2003.

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

JONES, J.M. The definition of dietary fiber. **Report of the Dietary Fiber Definition Committee to the Board of Directors of AACC International.** 46 (3), 112-126. 2001.

KABEL, M.A.; VAN DEN BORNE, H.; VINCKEN, J.P.; VORAGEN, A.G.J.; SCHOLS, H.A. Structural differences of xylans affect their interaction with cellulose. **Carbohydrate Polymers,** 69, 94-105. 2007.

KAHLIL, H.P.S.A.; ALWANI, M.S.; OMAR, A.K.M. Chemical composition, anatomy, lignin distribution, and cell wall structure of Malaysian plant waste fibers. **Bioresources.** 1 (2), 220-232. 2006.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. **Bioresource Technology**. 98, 14–21. 2007.

KLEMM, D.; SCHMAUDER, H.P.; HEINZE, T. **Cellulose.** In: DE BAETS, S.; VANDAMME, E.J.; STEINBÜCHEL, A. Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications. Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes. Edição Online, Wiley-VCH. Vol. 6. 2003.

LAJOLO, F.M.; SAURA-CALIXTO, F.; de PENNA, E.W.; de MENEZES, E.W. **Fibra Dietética en Iberoamérica: Tecnología y Salud.** Obtención caracterización, efecto fisiológico y aplicación em alimentos. São Paulo, Livraria Varela. 2001.

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

LARSSON, S; PALMQVIST, E; HAHN-HÄGERDAL, B; TENGBORG, C; STENBERG, K; ZACCHI, G; NILVEBRANT, N.O. The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood. **Enzyme and Microbial Technology**. Londres (Inglaterra). 24 (3), 151-159. 1999.

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

LEVAN, M.D.; CARTA, G.; YON, C.M. **Adsorption and Ion Exchange**. In: GREEN, D.W.; PERRY, R.H. Perry's Chemical Engineer's Handbook. 8th Edition. McGraw-Hill. 2008.

LIGNOCELLULOSIC Biomass. Disponível em: <http://www.sfi.mtu.edu/FutureFuelfrom Forest/LignocellulosicBiomass.htm>, Acesso em 02 de dezembro de 2012, às 17:30h.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M.N.M.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin. **Journal Brazilian Chemical Society.** 9 (5), 435-440. 1998.

LORI, J.A.; LAWAL, A.O.; EKANEM, E.J. Active Carbons from Chemically Mediated Pyrolysis of Agricultural Wastes: Application in Simultaneous Removal of Binary Mixture of Benzene and Toluene from Water. **International Journal of Environmental Research.** 2 (4), 411-418. 2008.

LOUSADA JUNIOR, J.E.; NEIVA, J.N.M.; RODRIGUEZ, N.M.; PIMENTEL, J.C.M.; LÔBO, R.N.B. Consumo e Digestibilidade Aparente de Subprodutos do Processamento de Frutas em Ovinos. **Revista Brasileira de Zootecnia.** 34 (2), 591-601. 2005.

LYND, L.R.; WEIMER, P.J.; ZYL, W.; PRETORIUS, I.S. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**. New York (USA). 25 (3), 506–577, 2002.

MACK, C.; WILHELMI, B.; DUNCAN, J.R.; BURGESS, J.E. Biosorption of precious metals. Research review paper. **Biotechnology Advances.** 25, 264-271. 2007.

MAHAN, L.K.; ESCOTT-STUMP, S. **Krause: Alimentos, Nutrição & Dietoterapia.** 11ª ed. Editora Roca, São Paulo. P. 43-46. 2005.

MAHVI, A.H. Application of agricultural fibers in pollution removal from aqueous solution. **International Journal of Environmental Science and Technology.** 5 (2), 275-285. 2008.

MALHEIROS, S.M.P.; de PAULA JUNIOR, D.R. Utilização de resíduos agroindustriais no processo de compostagem. **In: Anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.** 1897-1905. 1997.

MALHERBE, S.; CLOETE, T.E. Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**. 1 (2), 105-114. 2002.

MALIK, P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36. **Dyes and Pigments.** 56, 239–249. 2003.

MARTINS, J. **Dendê: Seagri pretende melhorar produção.** 2010. Disponível em: <http://www.bahianoticias.com.br/infoinveste/noticiasdabahia/30/11/2010/573,dende-seagri-pretende-melhorar-producao.html>. Acesso em: 28 de janeiro de 2010.

MATOS, A.T. **Tratamento de resíduos agroindustriais. Curso sobre tratamento de resíduos agroidustriais.** Universidade Federal de Viçosa. 2005.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 6st Ed. McGrall Hill, 2001.

McCLEMENTS, J. Analysis of Food Products. **Food Science**. 581. 2007.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry.** 31, 420–428. 1959.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C.U.; STEELE, P.H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on kraft lignin - a biosorbent. **Journal of Colloid and Interface Science,** 297, 489-504. 2006.

MOORE, M.A.; PARK, C.B.; TSUDA, H. Soluble and Insoluble fiber influences on cancer development. **Critical Reviews in Oncology/ Hematology.** 27, 229-242. 1998.

MOTHÉ, C.G.; MIRANDA, I.C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** 97, 661-665. 2009.

NELSON, D.L.; COX, M.M. **Lehninger: Principios de Bioquímica.** Editora Artmed. 4ª edição. 2002.

NETHAJIA, S.; SIVASAMY, A. Adsorptive removal of an acid dye by lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. **Chemosphere.** 82, 1367-1372. 2011.

OAKENFULL, D. Physical Chemistry of Dietary Fiber. In: SPILLER, G.A. **Handbook of Dietary Fiber in Human Nutrition**. 3ª. Edição. CRC Press. 2001.

OBEMBE, O.O. **Bioengineering cellulose-hemicellulose networks in plants.** Tese PhD. Holanda. 8-30, 2006.

OHKUMA, M.; MAEDA, Y.; JOHJIMA, T.; KUDO, T. Lignin degradation and roles of white rot fungi: Study on an efficient symbiotic system in fungus-growing termites and its application to bioremediation. **Microbiology Laboratory, RIKEN.** 42, 39-42. 2001.

OLIVEIRA, E. O lixo que preserva a natureza. **Jornal do Comércio.** 2010. Disponível em: <http://sistemasdegestao.blog.terra.com.br/2010/07/>. Acesso em: 27 de janeiro de 2011.

OLIVEIRA, L.S.; FRANCA, A.S.; ALVES, T.M.; ROCHA, S.D.F. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials.** 155, 507-512. 2008a.

OLIVEIRA, W.E.; FRANCA, A.S.; OLIVEIRA, L.S.; ROCHA, S.D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials.** 152, 1073-1081. 2008b.

OLOYO, R.A.; ILELABOYE, N.O.A. Proximate Composition of Seeds of Some Lesser-Known Crops. **Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science.** 25 (2), 87-91. 2002.

PARK, D.; YUN, Y.S.; PARK, J.M. The Past, Present, and Future Trends of Biosorption. **Biotechnology and Bioprocess Engineer.** 15, 86-102. 2010.

PALM, C.A.; SANCHEZ, P.A. Decomposition and Nutrient Release Patterns of the Leaves of Three Tropical Legumes. **Biotropica.** 22 (4), 330-338. 1990.

PAULA, J.E. Anatomia de *Euterpe oleracea Mart*. (Palmae da Amazônia). **Acta Amazônica.** 5 (3), 265-278. 1975.

PELIZER, L.H.; PONTIERI, M.H.; MORAES, I.de O. Utilização de resíduos agroindustriais em processos biotecnológicos como perspectiva de redução do impacto ambiental. **Journal of Technology, Management & Innovation.** 2 (1). 118-127. 2007.

PEREIRA, E.M.O. Torta de cupuaçu (*Teobroma grandiflorum*) na alimentação de ovinos. **Tese de doutorado em Zootecnia.** São Paulo. 2009.

PIMENTEL, C.V.de M.B.; FRANCKI, V.M.; GOLLÜCKE, A.P.B. **Alimentos Funcionais: Introdução às principais substâncias bioativas em alimentos.** Editora Varela. P. 65 e 82-83. 2005.

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

POMPEU, D.R.; MOURA, F.G.; SILVA, E.M.; ROGEZ, H. Equilibria, kinetics, and mechanisms for the adsorption of four classes of phenolic compounds onto synthetic resins. **Separation Science and Technology.** 45, 700-709. 2010.

POZZA, P.C.; GOMES, P.C.; ROSTAGO, H.S.; DONZELE, J.L.; SANTOS, M.S.; FERREIRA, R.A. Avaliação da perda endógena de aminoácidos, em função de diferentes níveis de fibra para suínos. **Revista Brasileira de Zootecnia.** 32 (6), 1354-1361. 2003.

RAHMAT, A.; BAKAR, M.F.A.; HAMBALI, Z. The effects of guava (*Psidium guajava*) consumption on total antioxidant and lipid profile in normal male youth. **African Journal of Food Agriculture Nutrition and Development.** 6 (2), 1-12. 2006.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural by products for industrial applications. **Trends in Biotechnology.** 23 (1), 22-27. 2005.

RESOURCE MANAGEMENT BRANCH. Composting Factsheet. 1996. Disponível em: <http://www.agf.gov.bc.ca/resmgmt/publist/300Series/382500-2.pdf> Acesso em: 11 de dezembro de 2012.

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

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. ; GÓMEZ-SERRANO, V. ; ÁLVAREZ, P.M. ; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; DIAS, J.M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials.** 187, 1-23. 2011.

ROBERFROID, M.D. **Inulin-type fructans: functional food ingredients.** Ed. CRC Press. 2005.

ROBERFROID, M.D. Inulin-type fructans: functional food ingredients. **The Journal of Nutrition.** 137, 2493S-2502S. 2007.

ROBERTO, B.S. Resíduo de Goiaba: Metabolismo em Ratos e Aplicabilidade em Barras de Cereais. **Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal de Santa Maria. 2012.

ROGEZ, H., **Açaí: Preparo, composição e Melhoramento da Composição**. Belém, Pará. Ed. Universidade Federal do Pará. EDUFPA, 2000.

RONKART, S.N.; BLECKER, C.S.; FOURMANOIR, H. ; FOUGNIES, C. ; DEROANNE, C. ; VAN HERCK, J.C. ; PAQUOT, M. Isolation and identification of inulooligosaccharides resulting from inulin hydrolysis. **Analytica Chimica Acta.** 604, 81-87. 2007.

ROSA, L.A.; ALVAREZ-PARRILLA, E.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G.A. **Fruit and Vegetable Phytochemicals: Chemistry, Nutritional Value and Stability.** Índia. 1ª. Edição. Wiley-Blackwell. 2010.

RUBIN, E.M. Genomics of cellulosic biofuels. Review. **Nature.** 454 (14), 841-845. 2008.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** Johns Wiley & Sons. 1984.

SAHA, B.C. Hemicellulose Bioconversion. Review Paper. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology.** 30, 279-291. 2003.

SAITO, I.M. Produção de hidrolisados e fibras a partir de resíduo da industrialização da mandioca submetido a pré-tratamento hidrotérmico. **Tese de doutorado**. Unesp. 2005.

SAKANAKA, S. A novel convenient process to obtain a raw decaffeinated tea polyphenol fraction using a lignocellulose column. **Journal of Agricultural and Food Chemistry.** 51, 3140–3143. 2003.

SCHNEIDER, E.L. Adsorção de Compostos Fenólicos sobre carvão ativado. **Dissertação de Mestrado.** Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2008.

SENHORAS, E.M. Oportunidades da Cadeia Agroindustrial do Coco Verde. Do coco verde nada se perde, tudo se desfruta. **Revista Urutaguá. Revista Acadêmica Multidisciplinar.** 05. 2004.

SHINOJ, S.; VISVANATHAN, R.; PANIGRAHI, S.; KOCHUBABU, M. Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. **Industrial Crops and Production.** 33, 7-22. 2011.

SILVA, A.P.; AKASAKI, J.L. Produção de Tijolos de Solo-Cal + Resíduos Agroindustriais. **Produção Intelectual do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.** Universidade Estadual Paulista. São Paulo. 2004.

SILVA, M.L.B.; SCHNEIDER, M.R.; WENDT, M.F.; OLIVEIRA, J.C.S. Biorremediação de aquífero contaminado com fenol utilizando bioestimulação aeróbia. In. **Anais do I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo.** São Paulo. 2009.

SILVA, R; FRANCO, C.M.L; GOMES, E. Pectinases, Hemicelulases e Celulases, Ação, Produção e Aplicação no Processamento de Alimentos: Revisão. **Boletim da SBCTA**, 31 (2), 249 – 260. Campinas. 1997.

SILVEIRA, B. I. Avaliação do Desempenho de um Reator UASB de uma Planta Industrial de Tratamento de Efluentes Líquidos. IN: **1st International Workshop Advances in Cleaner Production.** São Paulo: UNIP. 2007.

SLAVIN, J. Dietary Carbohydrates and Risk of Cancer. In: BILIADERIS, C.G. e IZYDORCZYK, M.S. **Functional Food Carbohydrates.** Ed. CRC Press. p.371-375. 2007.

SOLÀ, R.; BRUCKERT, E.; VALLS, R.M.; NAREJOS, S.; LUQUE, X.; CASTRO-CABEZAS, M.; DOMÉNECH, G.; TORRES, F.; HERAS, M.; FARRÉS, X.; VAQUER, J.V.; MARTÍNEZ, J.M.; ALMARAZ, M.C.; ANGUERA, A. Soluble fibre (*Plantago ovata husk*) reduces plasma low-density lipoprotein (LDL) cholesterol, triglycerides, insulin, oxidised LDL and systolic blood pressure in hypercholesterolaemic patients: A randomised trial. **Atherosclerosis**. 211, 630-637. 2010.

SOTO, M.L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ. H.; PARAJÓ, J.C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineer.** 105, 1-27. 2011.

SPILLER, G.A. **Handbook of Dietary Fiber in Human Nutrition**. 3$^{a.}$ Edição. CRC Press. 2001.

STEWART, M.L.; TIMM, D.A.; SLAVIN, J.L. Fructooligosaccharides exhibit more rapid fermentation than long-chain inulin in an in vitro fermentation system. **Nutrition Research.** 28, 329-334. 2008.

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. **International Journal of Environmental Science and Technology.** 6 (4), 633-640. 2009.

SUHAS, P.J.M.C., RIBEIRO, M.M.L.C. Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: a review. **Bioresource Technology.** 98, 2301–2312. 2007.

SUN, X.; PENG, B.; JI, Y.; CHEN, J.; LI, D. Chitosan(Chitin)/Cellulose Composite Biosorbents Prepared Using Ionic Liquid for Heavy Metals Ion Adsorption. **American Institute of Chemical Engineers.** 55 (8), 2062-2069. 2009.

TAVARES, M.F.F. Pós-coco: Agregação de valor na cadeia produtiva do coco verde. **Central de Cases.** 2010. Disponível em: <http://agrors.espm.br/arquivos/pos_coco.pdf>. Acesso em: 27 de janeiro de 2011.

TAYLOR, E.J.; SMITH, N.L.; TURKENBURG, J.P.; D'SOUSA, S.; GILBERT, H.J.; DAVIES, G.J. Structural insight into the ligand specificity of a thermostable family 51 arabinofuranosidase, Araf 51, from *Clostridium thermocellum*. **Biochemistry Journal.** 395, 31-37. 2006.

TITUS, E.; KALKAR, A.K.; GAIKAR, V.G. Equilibrium studies of adsorption of amino acids on NaZSM-5 zeolite. **Colloids and Surfaces A.** 223, 55-61. 2003.

TOH, K.; YOKOYAMA, H.; NODA, H.; YUGUCHI, Y. Antioxidant Capacity of Lignin from Green Tea Waste. **Journal of Food Biochemsitry.** 34, 192-206. 2010.

TONELI, J.T.C.L.; MÜRR, F.E.X.; MARTINELLI, P.; FABBRO, I.M.D.; PARK, K.J. Optimization of a physical concentration process for inulin. **Journal of Food Science.** 80, 832-838. 2007.

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

TREYBAL, J.M.; THOMAS, W.J. **Mass transfer operation**, 3rd ed., McGrall Hill, 1981.
TUNGLAND, B.C.; MEYER, D. Nondigestible oligo- and polysaccharides (dietary fiber): their physiology and role in human health and food. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, 3, 90-109. 2002.

van DAM, J.E.G.; van den OEVER, M.J.A.; TEUNISSEN, W.; KEIJSERS, E.R.P.; PERALTA, A.G. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products.** 19, 207-216. 2004.

van SOEST, P.J; WINE, R.H. Use of detergents in the analyses of fibrous feeds - A rapid method for determination of fiber and lignin. **Journal Association Official Analytical Chemistry**. v.46. n.1. p. 829-835, Arlington, 1963.

van WYK, J.P.H. Biotechnology and the utilization of biowaste as a resource for bioproduct development. **Trends in Biotechnology.** 19 (5), 172-177. 2001.

VÁZQUEZ, G., ALONSO, R., FREIRE, S., GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J., ANTORRENA, G. Uptake of phenol from aqueous solutions by adsorption in a Pinus pinaster bark packed bed. **Journal Hazardous Material.** 133, 61–67. 2006.

VERMA, N.; BANSAL, M.C.; KUMAR, V. Pea Peel Waste: A Lignocellulosic Waste and its Utility in Cellulase Production by *Trichoderma reesei* under Solid State Cultivation. **BioResources.** 6 (2), 1505-1519. 2011.

VILA, M.T.R.; LIMA, L.C.O.; VILAS BOAS, E.V.B.; HOJO, E.T.D.; RODRIGUES, L.J.; PAULA, N.R.F. Caracterização química e bioquímica de goiabas armazenadas sob refrigeração e atmosfera modificada. **Ciência e Agrotecnologia.** 31 (5), 1435-1442. 2007.

WANG, X.S.; LI, Z.Z.; SUN, C. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by low-cost biosorbents: Marine macroalgae and agricultural by-products. **Journal of Hazardous Materials.** 153, 1176-1184. 2008.

WANG, H.; ZHANG, Z.; LIANG, L.; WEN, S,.; LIU, C.; XU, X. A comparative study of high-performance liquid chromatography and colorimetric method for inulin determination. **European Food Research and Technology.** 230, 701-706. 2010.

WENG, J.K.; CHAPPLE, C. The origin and evolution of lignin biosynthesis. **New Phytologist.** 187, 273-285. 2010.

WHO, L. **Guidelines for drinking-water quality**. World Health Organization, Geneva. 1963.

WILDMAN, R.E.C. **Nutraceuticals and Functional Foods.** 2ª. Edição.CRC Press. 2007.

WONG, K.K.Y; TAN, L.U.L; SADDLER, J.N. Multiplicity of β-1,4 Xylanase in Microorganisms: **Functions and Applications. Microbiological Reviews.** Osaka (Japão). 52 (3), 305–317. 1988.

WÜNNING, P. **Lignin as Raw Material: Applications and Use.** In: DE BAETS, S.; VANDAMME, E.J.; STEINBÜCHEL, A. Biopolymers: Biology, Chemistry, Biotechnology, Applications. Polysaccharides II: Polysaccharides from Eukaryotes. Edição Online, Wiley-VCH. Vol. 6. 2003.

XU, F.; SUN, J.X.; GENG, Z.C. ; LIU, C.F.; REN, J.L.; SUN, R.C.; FOWLER, P.; BAIRD, M.S. Comparative study of water-soluble and alkali-soluble hemicelluloses from perennial ryegrass leaves (*Lolium peree*). **Carbohydrate Polymers.** 67, 56-65. 2007.

YANLI, Z.; DONGGUANG, L. Adsorption of pyridine on post-crosslinked fiber. **Journal of Scientific & Industrial Research.** 69, 73-76. 2010.

ZUGENMAIER, P. **Crystalline Cellulose and Derivatives.** Caracterization and Structures. Springer Series in Wood Science. 2008.

APÊNDICE A

As Tabelas 16, 17, 18 e 19 apresentam a comparação entre diferentes concentrações iniciais e tipo de adsorvente para cada adsorbato e seus respectivos testes de Tukey.

Tabela 16. Comparação de q_s para catequina em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente.

Resíduo	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**
BC	C1	$Q1^{def}$	CA	C1	$Q1^{a}$	CC	C1	$Q1^{def}$	X	C1	$Q1^{o}$	E	C1	$Q1^{n}$
BC	C2	$Q2^{g}$	CA	C2	$Q2^{a}$	CC	C2	$Q2^{fg}$	X	C2	$Q2^{l}$	E	C2	$Q2^{m}$
BC	C3	$Q3^{efg}$	CA	C3	$Q3^{a}$	CC	C3	$Q3^{fg}$	X	C3	$Q3^{k}$	E	C3	$Q3^{k}$
BC	C4	$Q4^{d}$	CA	C4	$Q4^{a}$	CC	C4	$Q4^{h}$	X	C4	$Q4^{j}$	E	C4	$Q4^{i}$
BC	C5	$Q5^{b}$	CA	C5	$Q5^{a}$	CC	C5	Q5	X	C5	$Q5^{de}$	E	C5	$Q5^{c}$

Teste de Tukey: letras diferentes em cada capacidade adsortiva indicam diferenças significativas ($p < 0.05$).
C1: 10mg/mL; C2: 5mg/mL; C3: 3,75mg/mL; C4: 2,5mg/mL; C5: 1mg/mL.

Tabela 17. Comparação de q_s para fenol em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente.

Resíduo	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**
BC	C1	$Q1^{cd}$	CA	C1	$Q1^{a}$	CC	C1	$Q1^{ab}$	X	C1	$Q1^{l}$	E	C1	$Q1^{m}$
BC	C2	$Q2^{e}$	CA	C2	$Q2^{a}$	CC	C2	$Q2^{ab}$	X	C2	$Q2^{j}$	E	C2	$Q2^{k}$
BC	C3	$Q3^{e}$	CA	C3	$Q3^{a}$	CC	C3	$Q3^{d}$	X	C3	$Q3^{i}$	E	C3	$Q3^{j}$
BC	C4	$Q4^{d}$	CA	C4	$Q4^{a}$	CC	C4	$Q4^{ab}$	X	C4	$Q4^{g}$	E	C4	$Q4^{h}$
BC	C5	$Q5^{bc}$	CA	C5	$Q5^{a}$	CC	C5	$Q5^{ab}$	X	C5	$Q5^{f}$	E	C5	$Q5^{f}$

Teste de Tukey: letras diferentes em cada capacidade adsortiva indicam diferenças significativas ($p < 0.05$).
C1: 10mg/mL; C2: 5mg/mL; C3: 3,75mg/mL; C4: 2,5mg/mL; C5: 1mg/mL.

Tabela 18. Comparação de q_s para piridina em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente.

Resíduo	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**
BC	C1	$Q1^{bc}$	CA	C1	$Q1^{abc}$	CC	C1	$Q1^{i}$	X	C1	$Q1^{i}$	E	C1	$Q1^{m}$
BC	C2	$Q2^{abc}$	CA	C2	$Q2^{abc}$	CC	C2	$Q2^{h}$	X	C2	$Q2^{de}$	E	C2	$Q2^{l}$
BC	C3	$Q3^{abc}$	CA	C3	$Q3^{c}$	CC	C3	$Q3^{g}$	X	C3	$Q3^{gh}$	E	C3	$Q3^{k}$
BC	C4	$Q4^{ab}$	CA	C4	$Q4^{a}$	CC	C4	$Q4^{g}$	X	C4	$Q4^{f}$	E	C4	$Q4^{j}$
BC	C5	$Q5^{abc}$	CA	C5	$Q5^{abc}$	CC	C5	$Q5^{e}$	X	C5	$Q5^{d}$	E	C5	$Q5^{f}$

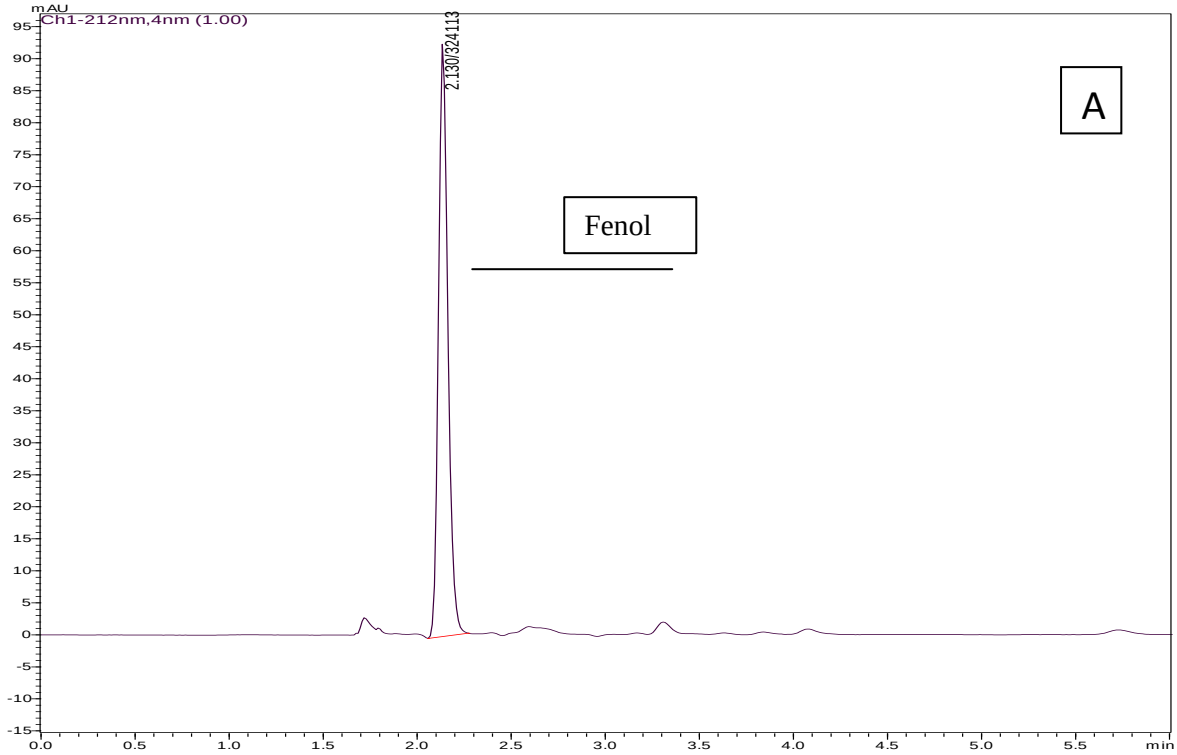
Teste de Tukey: letras diferentes em cada capacidade adsortiva indicam diferenças significativas ($p < 0.05$).
C1: 10mg/mL; C2: 5mg/mL; C3: 3,75mg/mL; C4: 2,5mg/mL; C5: 1mg/mL.

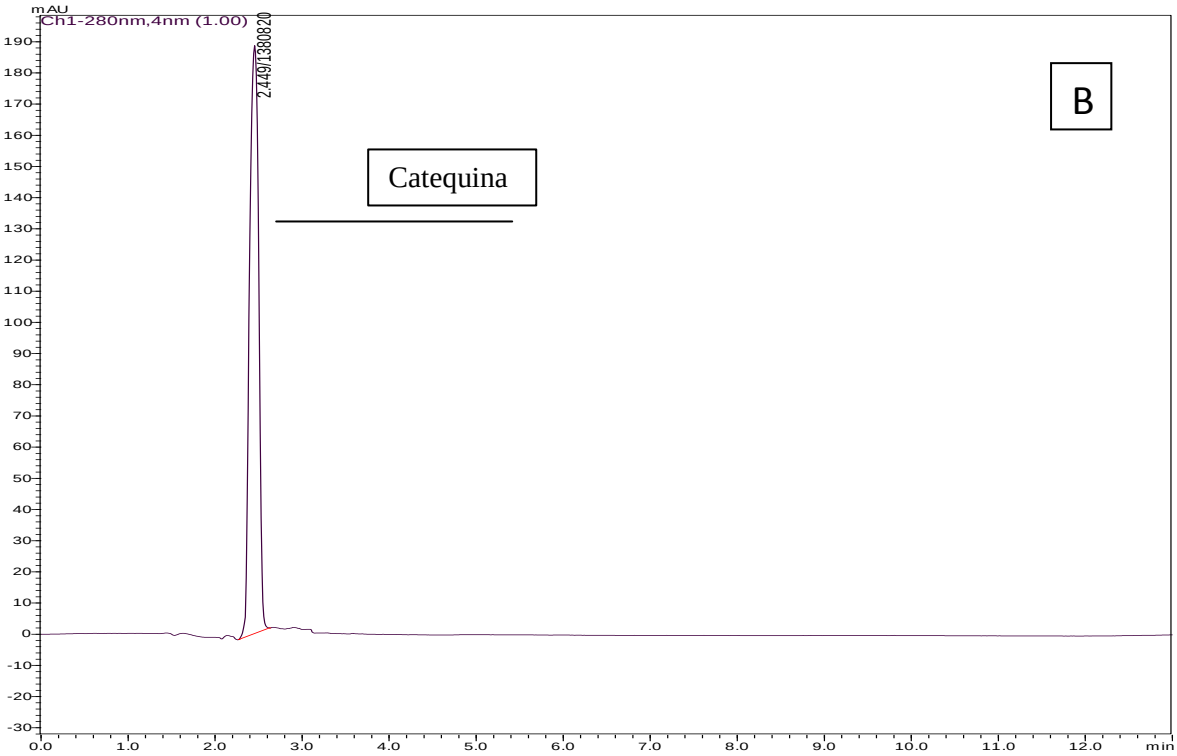
Tabela 19. Comparação de q_s para tirosina em diferentes concentrações iniciais e tipos de adsorvente.

Resíduo	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**	**Resíduo**	**C_o**	**q_s**
BC	C1	$Q1^{hi}$	CA	C1	$Q1^{m}$	CC	C1	$Q1^{cd}$	X	C1	$Q1^{j}$	E	C1	$Q1^{hi}$
BC	C2	$Q2^{i}$	CA	C2	$Q2^{kl}$	CC	C2	$Q2^{gh}$	X	C2	$Q2^{f}$	E	C2	$Q2^{kl}$
BC	C3	$Q3^{fg}$	CA	C3	$Q3^{k}$	CC	C3	$Q3^{hi}$	X	C3	$Q3^{de}$	E	C3	$Q3^{i}$
BC	C4	$Q4^{e}$	CA	C4	$Q4^{f}$	CC	C4	$Q4^{de}$	X	C4	$Q4^{bc}$	E	C4	$Q4^{abc}$
BC	C5	$Q5^{ab}$	CA	C5	$Q5^{bc}$	CC	C5	$Q5^{cd}$	X	C5	$Q5^{ab}$	E	C5	$Q5^{a}$

Teste de Tukey: letras diferentes em cada capacidade adsortiva indicam diferenças significativas ($p < 0.05$).
C1: 10mg/mL; C2: 5mg/mL; C3: 3,75mg/mL; C4: 2,5mg/mL; C5: 1mg/mL.

APÊNDICE B


mAU
Ch1-212nm,4nm (1.00)
2.130/324113
A
Fenol
min


mAU
Ch1-280nm,4nm (1.00)
2.449/1380820
B
Catequina
min

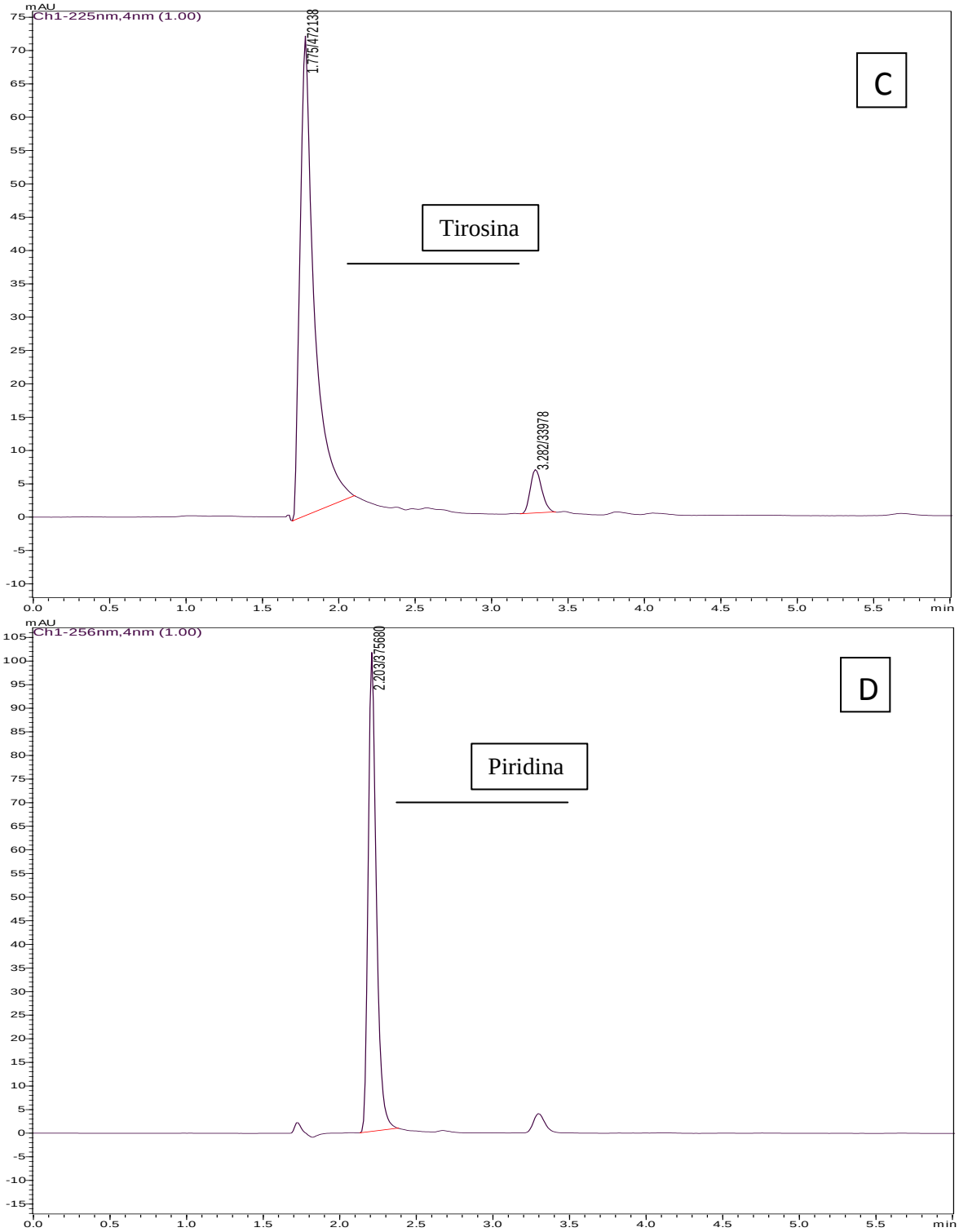


Figura 14. Cromatogramas obtidos para os padrões: Fenol (A), Catequina (B), Tirosina (C) e Piridina (D).