



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

Taiana Marina Souza Ladeira

ADSORÇÃO SELETIVA DA OCHRATOXINA A E ÍONS
BIVALENTES EM RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS
AMAZÔNICOS

BELÉM

2013



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

Taiana Marina Souza Ladeira

**Adsorção seletiva da ochratoxina A e íons bivalentes em
resíduos agroindustriais amazônicos**

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

ORIENTADOR: Prof^o. Dr. Herve L. G. Rogez

CO-ORIENTADOR: Prof^o. Dr. Jesus Nazareno Silva de Souza

BELÉM

2013

Taiana Marina Souza Ladeira

**Adsorção seletiva da ochratoxina A e íons bivalentes em
resíduos agroindustriais amazônicos**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, como requisito 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 resíduos agroindustriais

DATA: _____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Yvan Larondelle
(FEA/ITEC/UFPA – Membro)

Prof. Dr. David Campos
(IBT/UNALM – Membro externo)

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

Á minha família, **Vânia Ladeira,**
Maximino Neto e **Tuani Ladeira;** e ao meu
amor, **Luzio Filho,** dedico mais esta vitória.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, essa energia maior que torna tudo possível e guia nossos caminhos, sempre fonte de esperança e fé.

Aos meus pais e irmã, alicerces da minha vida, os quais nunca mediram esforços para me proporcionar educação, conforto e base familiar. Onde a ausência nunca se fez presente e o amor sempre foi incondicional.

Ao meu amor, companheiro de todas as horas e conselheiro, Luzio Filho, pelo exemplo de vida e perseverança e por sempre segurar minha mão.

Á toda minha família (Souza e Ladeira) por toda base e ensinamentos.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro e à Universidade Federal do Pará pela infraestrutura que permitiu a realização da pesquisa.

Á Fundação Amazônia Paraense (FAPESPA) e ao CUD (Comission Universitaire pour le Développement) pelo apoio financeiro.

Ao professor Dr. Hervé Rogez, pela orientação, confiança e ensinamentos dados ao longo desses anos e à força passada no momento mais difícil.

Ao professor Dr. Yvan Larondelle, por me ter me recebido gentilmente em seu laboratório, permitindo a realização de grande parte deste trabalho.

Aos professores Maria Paula Schneider e Arthur Silva (Laboratório de Polimorfismo de DNA-UFPA), José Roberto Zamian (LAPAC/LCO-UFPA), Jean Michel Lafon (PARA-ISO-UFPA), Kedson Lima (LABNUTRI-UFRA) e Milton da Silva (LABCROL-UFPA) pela liberação da utilização das dependências, dos equipamentos e materiais dos seus respectivos laboratórios, permitindo a realização desta pesquisa.

Aos professores Rosinelson Pena, Jesus Souza e Roberto Neves pela ajuda e participação ao longo de todas as etapas do trabalho.

Ao Fábio Moura, pela paciência e disponibilidade em ajudar na etapa de quantificação das amostras na UFRA.

Á toda equipe do BNUT/ UCL, por toda ajuda durante os dois meses de estágio no laboratório, em especial à Catherine Romanowska que muito me ajudou nesta etapa do trabalho.

Ao técnico do LABNUTRI-UFRA, Ricardo Silva, por toda ajuda prestada e disponibilidade de tempo.

Aos amigos e companheiros “de guerra” da usina de alimentos (CVACBA): Rogério Migdon, Lara Seccadio, Bianca Scolaro, Caroline Santos, Ana Caroline de Oliveira e Priscila Alamar.

A todos os demais colegas de longa data, ou não, do CVACBA e da AMAZON DREAMS, principalmente à Yasmin, por meter a mão na massa comigo!

Aos técnicos Risaldo, Saulo, Socorro, e Mário, por toda a ajuda nos trabalhos de laboratório.

Às amigas de uma vida Fernanda Nunes e Celice Favacho e às amigas que a vida me deu: Lorena, Dai, Cris, Karol, Dani, Anna e Lara!

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

“Nunca se afaste dos seus sonhos,
pois se eles se forem, você continuará
vivendo, mas terá deixado de existir.”

Charles Chaplin

RESUMO

Uma grande quantidade de resíduos lignocelulósicos é gerada nas práticas florestais e agrícolas, indústrias de madeira, agroindústria, entre outros, o que representa um problema de poluição ambiental. A Amazônia Oriental destaca-se nesse cenário por possuir diversas agroindustriais geradoras de toneladas de resíduos agroindustriais, como casca da castanha-do-brasil, bagaço de cana-de-açúcar e caroço do açaí. Em função das suas composições, a utilização desses resíduos como biosorventes de diversos cancerígenos alimentícios e poluentes de efluentes é promissora. O estudo investigou a capacidade de adsorção seletiva da ochratoxina A e dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Ca^{2+} na fração de lignocelulose do caroço de açaí, bagaço de cana de açúcar e casca da castanha-do-brasil, esta última com e sem tratamento térmico. Os resíduos estudados apresentaram alta composição de fração lignocelulósica (acima de 60%) e diferentes razões celulose:lignina (0,036 a 6,1). A maior porcentagem de adsorção da ochratoxina A foi observada para o resíduos casca da castanha-do-brasil carbonizada à temperatura de 450°C (92%), a qual também conseguiu adsorver mais de 70% do íons bivalentes do meio, com exceção do Ca^{2+} . Constatou-se uma maior adsorção da micotoxina a medida que a razão celulose:lignina diminuiu, esta mesma tendência não foi verificada para os íons. Os dados de equilíbrio de adsorção dos adsorbatos puderam ser descritos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry. A adsorção da ochratoxina A nos resíduos ocorreu, provavelmente, através de interações π - π entre os ciclos aromáticos da micotoxina e da lignina. Os resíduos agroindustriais apresentaram certa seletividade na adsorção da ochratoxina A e dos íons bivalentes. O bagaço de cana de açúcar e a casca da castanha-do-brasil adsorveram mais ochratoxina A do que íons e têm uma promissora aplicação como suplemento alimentar e/ou ração animal. Os caroços de açaí podem ser destinados ao tratamento de efluentes, enquanto as cascas de castanha-do-brasil carbonizadas possuem aplicação tanto como suplemento e ração animal, quanto na remoção de íons tóxicos de efluentes industriais.

Palavras-chave: Fibra detergente, lignocelulose, carbonização, isoterma de adsorção.

ABSTRACT

A large amount of lignocellulose wastes are continuously produced in forestry and agricultural practices, wood industry and agroindustry. The Eastern Amazon stands out in this scenario by having a lot of agroindustries that generates tons of agroindustrial wastes, such as Brazil nut shell, sugarcane bagasse and acai seeds. The application of these wastes as biosorbents of various food carcinogens and effluents pollutants is promising. This research investigated the selective adsorption capacity of ochratoxin A and ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and Ca^{2+} on the lignocellulose fraction of acai seeds, sugarcane bagasse and Brazil nut shell, this one with or without thermal treatment. The agroindustrial wastes showed a high content of detergent fiber fraction (above 60%) and different ratios of cellulose:lignin (0,036 to 6,1). The highest ochratoxin A adsorption was found in Brazil nut shell burned at 450°C (92%), which could also adsorb more than 70% of the divalent ions of the aqueous solution, excepted for ion Ca^{2+} . It was noted a greater mycotoxin adsorption when the ratio cellulose:lignin decreases, this tendency couldn't be verified for bivalent ion. The equilibrium data can be fitted well to the Langmuir, Freundlich and Henry models. The ochratoxina A adsorption in agroindustrial wastes occurred probably due the π - π interaction between the aromatic rings of mycotoxin and the aromatic rings of lignin. The biosorbents showed selective adsorption for ochratoxina A and ions. The sugarcane bagasse and the Brazil nut shell adsorbed more mycotoxin than ions and they can be applied as a dietary supplement and/or animal feed. The acai seeds can be used to remove pollutants from effluents while the burned Brazil nut shell have application in both: as dietary supplements and animal feed, and to remove toxic ion from wastewater.

Keywords: Detergent fiber, lignocellulose, carbonization and adsorption isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular da celulose.	18
Figura 2: Polimerização da lignina a partir de três ácidos hidracinâmílicos.	20
Figura 3: Estrutura química da xilana.	21
Figura 4: Comportamento típico de isotermas de adsorção	26
Figura 5: Estrutura química da ochratoxina A.....	33
Figura 6: Eletromicrografias das fibras do bagaço de cana-de-açúcar: (A) 1150x, (B) 1.990x e (C) 2390x.....	42
Figura 7: Eletromicrografias das fibras do caroço de açaí: (A) 835x, (B) 904x e (C) 2990x. .	42
Figura 8: Eletromicrografias da fibra da casca da castanha do Brasil: (A) 685x, (B) 870x, (C) 2370x e (D) 3190x.....	43
Figura 9: Eletromicrografias das cascas da castanha-do-brasil carbonizadas a 250°C, 2440x (A) e 450°C, 1830x (B).....	44
Figura 10: Teste Tukey para capacidade de adsorção (%), no equilíbrio, da ochratoxina A (5 ng/mL) em diferentes resíduos agroindustriais. As barras verticais demonstram a comparação das médias (n=3).....	45
Figura 11: Teste Tukey para capacidade de adsorção (%), no equilíbrio, do Cu ²⁺ e Zn ²⁺ a pH 5,0 (A) e do Ca ²⁺ e Mn ²⁺ a pH 7,0 (B) em diferentes resíduos agroindustriais. As barras verticais expressam a comparação das médias (n=3).	52
Figura 12: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a OTA, (A) MICR, (B) CELU.....	79
Figura 13: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para a OTA, (A) CCPP, (B) CCSP, (C) CC250 e (D) CC450.....	80
Figura 14: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para OTA (A) BCPP e (B) BCSP	80
Figura 15: Isotermas de Langmuir e Freundlich e/ou Henry para a OTA, (A) ATPP, (B) AASP, (C) AISP.....	80
Figura 16: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Henry para o Cu ²⁺ , (A) CATV, (B) CELU. .	81
Figura 17: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Cu ²⁺ , (A) CCPP, (B) CCSP; (C) CC250 e (D) CC450.....	82
Figura 18: Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Cu ²⁺ , (A) BCPP, (B) BCSP.....	82
Figura 19: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Cu ²⁺ , (A) ATPP, (B) AAPP; (C) AISP.	83

Figura 20: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Zn^{2+} (A) CATV, (B) CELU.	83
Figura 21: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Zn^{2+} , (A) CCPP, (B) CCSP; (C) CC250; (D) CC450.	84
Figura 22: Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Zn^{2+} , (A) BCPP, (B) BCSP.....	84
Figura 23: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou henry para o Zn^{2+} , (A) ATPP, (B) AASP e (C) AISP.	85
Figura 24: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Henry para o Mn^{2+} , (A) CATV, (B) CELU.	86
Figura 25: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Mn^{2+} , (A) CCPP, (B) CCSP, (C) CC250 e (D) CC450.....	86
Figura 26: Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Mn^{2+} , (A) BCPP, (B) BCSP.....	87
Figura 27: Isotermas de Henry para o Mn^{2+} , (A) ATPP, (B) AASP, (C) AISP.....	87
Figura 28: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Ca^{2+} , (A) CATV, (B) CELU.....	88
Figura 29: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Ca^{2+} , (A) CCPP, (B) CCSP, (C) CC250 e (D) CC450.....	88
Figura 30: Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Ca^{2+} , (A) BCPP, (B) BCSP.....	89
Figura 31: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Henry para o Ca^{2+} , (A) ATPP, (B) AASP, (C) AISP.	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização do perfil de fibras dos resíduos agroindustriais coletados no primeiro e segundo períodos.	37
Tabela 2: Características físicas dos resíduos agroindustriais.....	40
Tabela 3: Parâmetros estimados de Langmuir e Henry na adsorção da ochratoxina A aos resíduos agroindustriais	48
Tabela 4: Resultados dos testes de adsorção da Ochratoxina A em tampão pH 5,2 e em azeite de oliva, nos resíduos agroindustriais.....	50
Tabela 5: Parâmetros estimados de Langmuir, Freundlich e Henry para as isotermas de adsorção dos metais nos resíduos agroindustriais.	59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 FIBRAS ALIMENTARES	16
2.1.1 Definição	16
2.1.2 Classificação	17
2.1.3 Celulose.....	18
2.1.4 Ligninas	19
2.1.5 Hemicelulose	21
2.2. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	21
2.3 ADSORÇÃO	22
2.3.1 Considerações gerais	22
2.3.2. Material adsorvente.....	24
2.3.3 Isoterma de adsorção.....	24
2.3.4 Biossorção e adsorção seletiva	26
3. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1 MATERIAIS	29
3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	29
3.2.1 Preparo dos resíduos obtidos no primeiro período	29
3.2.2 Preparo dos resíduos obtidos no segundo período	30
3.2.3 Pré-tratamento térmico.....	30
3.3 CARECTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS RESÍDUOS	30
3.3.1 Determinação de celulose, hemicelulose e lignina.....	30
3.3.2 Área específica, volume e distribuição do tamanho de poros.....	32
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	33
3.4 ADSORÇÃO SELETIVA DOS COMPOSTOS	33
3.4.1 Adsorbatos.....	33
3.4.2 Adsorventes	34
3.4.3 Obtenção das isotermas de adsorção da Ochratoxina A	35
3.4.4 Teste da adsorção seletiva da Ochratoxina A utilizando azeite de oliva	35
3.4.5 Obtenção das isotermas de adsorção dos íons Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+}	36
3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS RESÍDUOS.....	37
4.1.1 Quantificação de hemicelulose, celulose e lignina	37
4.1.2 Área específica, volume e distribuição de tamanho dos poros	39
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	41
4.2 ADSORÇÃO DA OCHRATOXINA A	44
4.2.1 Isotermas de adsorção da Ochratoxina A	47
4.2.2 Teste da adsorção seletiva da Ochratoxina A utilizando azeite de oliva	49
4.3 ADSORÇÃO DOS ÍONS	51
4.3.1 Isotermas de adsorção dos íons	54
4.4 SELETIVIDADE DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS.....	61
5. CONCLUSÕES.....	63
REFERÊNCIAS	64
APÊNDICE A	79

1 INTRODUÇÃO

A fibra alimentar é definida, de forma geral, como sobras da digestão; inclui tanto polissacarídeos como oligossacarídeos, solúveis e insolúveis (BURKITT; TROWELL, 1975; SPILLER, 2002).

Os vegetais são compostos de diferentes tipos de fibras insolúveis, sendo sua parede celular composta por três principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina, cujo conjunto é conhecido como lignocelulose (MALHERBE; CLOETE, 2002).

As matérias-primas lignocelulósicas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza, sendo compreendidas, majoritariamente, pelos materiais agroindustriais, pelos resíduos urbanos e pelas madeiras de angiospermas e gimnospermas (CASTRO; PEREIRA, 2010).

Uma grande quantidade de resíduos de lignocelulose é gerada nas práticas florestais e agrícolas, indústrias de madeira, agroindústria, entre outros, o que representa um problema de poluição ambiental. Tais resíduos são muitas vezes eliminados por queima de biomassa, em todo o mundo (LEVINE, 1996). Contudo, essa enorme quantidade de biomassa vegetal pode, potencialmente, ser convertida em diferentes produtos de alto valor agregado, incluindo biocombustíveis, químicos, fontes baratas de combustíveis para processos fermentativos, melhoramento de ração animal e nutrientes humanos (HOWARD et al., 2003). A Amazônia Oriental destaca-se nesse cenário por possuir diversas agroindustriais geradoras de toneladas de resíduos, como a casca da castanha-do-brasil, o bagaço de cana-de-açúcar e o caroço do açaí.

Um destino que pode ser dado a esses resíduos é utiliza-los como matéria-prima na produção de diversos tipos de material adsorventes (como carvão ativado) ou utilizá-los diretamente como biosorventes (OLIVEIRA et al., 2008a). A estrutura complexa da lignocelulose desses resíduos é eficaz na adsorção de compostos orgânicos não polares, que também são capazes de adsorver compostos com grupamentos fenólicos em sua estrutura (DIZHBITE et al., 1999).

Têm sido reportado que diversos compostos carcinógenos dietéticos também são capazes de adsorver na superfície da celulose e da lignina. Tabara et al. (2010) reportou a adsorção de xantenos em pó na superfície carbonizada da celulose, que também é capaz de adsorver outros compostos carcinogênicos, como N-nitroso-N-metilurea (NMU), benzo[a]pireno e diversas aminas heterocíclicas aromáticas (FERGUSON et al., 1993; EGOSHI et al., 1997; TAKEUCHI et al., 1998).

Diante do exposto e visando o aproveitamento de resíduos gerados em grande escala pela agroindústria amazônica, esse trabalho tem como objetivo verificar a capacidade de adsorção seletiva da ochratoxina A e de elementos metálicos e pseudo-metálicos (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Ca^{2+}) na fração de ligninocelulose de diferentes resíduos agroindustriais, com diferentes razões celulose:lignina e indicar uma possível utilização dos mesmos como suplemento para adsorção da micotoxina e/ou sua utilização para tratamento de efluentes industriais.

Os objetivos específicos são:

- Caracterização físico-química das fibras dos resíduos agroindustriais;
- Isolamento da fração lignocelulósica dos resíduos agroindustriais;
- Pré-tratamentos dos resíduos para aumentar a capacidade de adsorção seletiva;
- Determinação da capacidade de adsorção seletiva dos compostos nas fibras amazônicas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FIBRAS ALIMENTARES

2.1.1 Definição

Fibras alimentares são essencialmente descritas como sobras da digestão. Na década de 1970, Burkitt e Trowell definiram fibra alimentar como polissacarídeos da parede celular de plantas e a lignina, que não são hidrolisados pelas enzimas do trato gastrointestinal humano (BURKITT; TROWELL, 1975). Mais recentemente, o Instituto de Medicina (IOM, 2002) definiu como fibras totais a soma das fibras dietéticas e funcionais, ou seja, a soma dos polissacarídeos não amiláceos (CHO; SAMUEL, 2009).

Contudo, a definição de fibras dietéticas tem sido um assunto controverso, e não totalmente acordado por especialistas da área. As definições aceitas podem ser agrupadas em três grupos principais. O primeiro que refere-se à uma visão mais botânica, e considera fibras dietéticas principalmente como constituintes das paredes celulares. O segundo baseia-se em uma visão mais química e nos métodos utilizados para mensurar o teor de fibras dietéticas em alimentos. O terceiro se baseia nas consequências fisiológicas e nutricionais da ingestão de fibras. Essas definições incluem todos os polissacarídeos e ligninas resistentes à digestão ao nível do trato gastrointestinal. Recentemente, as definições têm se expandido para incluir os oligossacarídeos que não são digeridos ao nível do intestino delgado (GILSON; WILLIAMS, 2000; SAARELA, 2011).

Fibra alimentar inclui tanto polissacarídeos como oligossacarídeos, que englobam celulose, hemicelulose, substâncias pécicas, gomas, amido resistente, inulina, que podem estar associados com a lignina. Fibra dietética, portanto, não é um termo exato, porque nem todos os seus componentes são fibrosos. Gomas e mucilagens, por exemplo, são classificadas como fibras dietéticas porque não são digeridas pelas enzimas do trato gastrointestinal humano, assim como os polifenóis, ceras, saponinas, cutina, fitato e proteína resistente (SPILLER, 2001; ELLEUCH et al., 2011).

Se essas fibras alimentares insolúveis não são significativamente degradadas por enzimas de bactérias no cólon, os carcinógenos podem ser transportados para fora do corpo, adsorvidos à fibra alimentar. Estudos mostram que a fibra alimentar é capaz de se ligar à compostos carcinogênicos como a 1,2-dimetilhidrazina, benzopireno, 2-amino antraceno, entre outros (LAJOLO et al., 2001). No entanto, se as fibras alimentares insolúveis forem degradadas, então os cancerígenos adsorvidos serão liberados, impedindo que sejam transportados para fora do corpo (FERGUSON et al., 1995).

As fibras alimentares são capazes de adsorver diversas moléculas orgânicas, como ácidos biliares, colesterol, drogas, agentes carcinogênicos e compostos tóxicos (LAJOLO et al., 2001). A habilidade de certas fibras adsorverem ácidos biliares e fosfolipídeos tem sido sugerida como um potencial mecanismo através do qual as fibras alimentares, contendo ácido urônico ou ácidos fenólicos, podem aumentar a excreção dos sais biliares nas fezes. Um aumento na excreção da bÍlis resulta em uma maior reciclagem entero-hepática do colesterol sanguíneo. O mecanismo exato através do qual as fibras sequestram ácidos biliares não está totalmente esclarecido; interações hidrofóbicas (fibras contendo fenólicos, hemicelulose, lignina) e iônicas (fibras contendo ácidos urônicos) foram sugeridas (SAARELA, 2011).

A lignina, a pectina e outros polissacarídeos ácidos ajudam a eliminar sais biliares, aumentando a excreção dos mesmos através das fezes. Sabe-se que pigmentos biliares sob a ação de micro-organismos intestinais podem formar agentes carcinogênicos e co-carcinogênicos a partir da desidrogenação do núcleo dos ácidos biliares, sendo capazes de determinar, a longo prazo, o aparecimento de cânceres de cólon em indivíduos com transito intestinal lento (VAN-FAASSEN et al., 2004; HAAS, 2007).

O grau de trituração, ou seja, o tamanho da partícula da fibra é um fator capaz de produzir diversos efeitos. A taxa de fermentação é proporcional à área específica em contato com as bactérias para fibras com baixa porosidade, como cascas e farelo (SAARELA, 2011). Fibras menores que 200 µm apresentam maior capacidade de hidratação e fermentabilidade, pois possuem maior superfície de contato. Fibras grandes, maiores que 800 µm, são eficazes na estimulação da defecação, aumentando o volume fecal e evitando a ocorrência de constipação (LÓPEZ et al., 1997, YU; PERRET, 2003).

2.1.2 Classificação

As fibras alimentares não são compostos homogêneos, são formadas por uma variedade de substâncias, as quais apresentam grande diversidade química que proporcionam multiplicidade de efeitos no organismo (ROEHRING, 1988). Sua classificação leva em consideração diversos critérios, como seu papel na estrutura vegetal, tipo de polissacarídeo, solubilidade gastrointestinal, local de digestão, natureza química, solubilidade em água e sua fermentabilidade em um sistema *in vitro*, usando solução aquosa de enzimas digestivas (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997; TUNGLAND; MEYER, 2002).

Quanto à solubilidade, as fibras podem ser solúveis ou insolúveis. A maior parte das pectinas, gomas, beta-glucanas, arabinosilanos, galactomananas e outros polissacarídeos e oligossacarídeos são fibras solúveis. A fibra alimentar insolúvel inclui celulose, algumas

pectinas, grande parte das hemiceluloses, e outros compostos não carboidratos, juntamente com a lignina e a cutina, e outros constituinte da parede celular (MATTOS; MARTINS, 2000; RODRIGUÉZ et al., 2006; ROSA; ALVAREZ-PARRILLA; GONZÁLES-AGUILAR, 2010).

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

A lignocelulose representa mais de 90% do peso seco de uma célula vegetal, sendo composta pelos polímeros celulose, hemicelulose e lignina, unidos fortemente entre si por forças não covalentes e ligações covalentes. Nas paredes celulares de tecidos vasculares de plantas terrestres superiores, as fibrilas de celulose estão localizadas em uma matriz amorfa de lignina e hemicelulose. A quantidade de cada polímero varia com a espécie e a idade da planta, bem como entre as partes da mesma. Em média, a lignocelulose é composta por 45% de celulose, 30% de hemicelulose e 25% de lignina (GLAZER; NIKAIDO, 1995).

2.1.3 Celulose

A celulose é o mais abundante componente de biomassa em plantas; encontrada principalmente na parede celular destas, correspondendo a aproximadamente 35-50% do seu peso (LYND et al., 2002). Sua estrutura molecular (Figura 1), muito simples, é formada por mais de 10.000 unidades de D-glicopiranoose (também chamadas de unidades de anidroglicose), unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4), e organizada linearmente. Por não apresentar ramificações, a celulose realiza interações intramoleculares através de ligações de hidrogênio, e por esse motivo apresenta baixa solubilidade em água (PIMENTEL; FRANCKI; GOLLÜCKE, 2005; ZUGENMAIER, 2008).

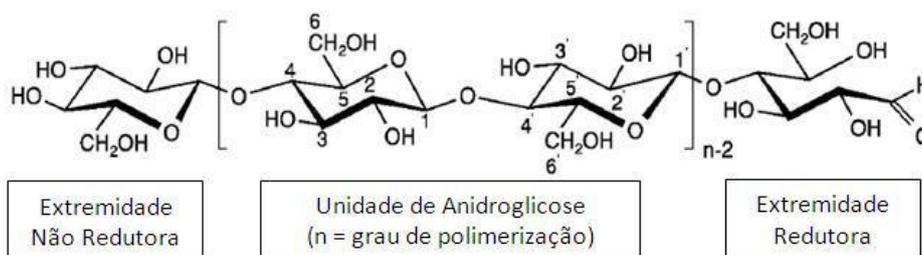


Figura 1: Estrutura molecular da celulose (KLEMM; SCHMAUDER; HEINZE, 2003).

A resistência da celulose a processos de hidrólise é atribuída muito mais a sua estrutura cristalina, que a existência de ligações β - 1,4 glicosídicas. As ligações de hidrogênio conferem às cadeias de celulose uma estrutura altamente ordenada e rígida. Algumas regiões menos ordenadas (amorfias) são mais sensíveis à hidrólise, formando microcristais (LYND et al., 2002), enquanto que as ligações covalentes são extremamente resistentes ao ataque químico e biológico. O grau de polimerização das cadeias de celulose varia de 500 a 25.000 (MALHERBE; CLOETE, 2001; LYND et al., 2002).

Uma propriedade físico-química da celulose é sua elevada capacidade de adsorção de diversas substâncias, sendo utilizada como adsorvente de compostos orgânicos, como corantes, pesticidas e alguns íons metálicos. Contudo, de acordo com a fonte da celulose nativa e o tipo de tratamento ao qual é submetida, suas propriedades de adsorção podem variar. Apesar de apresentar tal habilidade adsorvente, essa capacidade ainda é muito baixa quando comparada ao carbono ativado ou às zeólitas (100 a 1.000 vezes menor), pelo fato da molécula de celulose apresentar baixas concentrações de sítios ativos (KLEMM et al., 2004; ALOULOU; BOUFI; LABIDI, 2006).

2.1.4 Ligninas

Ligninas são derivadas de fontes naturais renováveis como árvores, plantas e culturas agrícolas. Cerca de 30% dos componentes da madeira é lignina (HATAKEYAMA; HATAKEYAMA, 2005). A produção de lignina como resíduo industrial é de mais de 50 milhões de toneladas/ano e, portanto, tem havido um crescente interesse no desenvolvimento de novas aplicações economicamente viáveis para essa fibra (SUHAS; CARROTT, 2007; CASTRO; PEREIRA, 2010).

As ligninas são polímeros com diversas ligações cruzadas aleatórias, e suas propriedades químicas e físicas diferem, dependendo do processo de extração da mesma (HATAKEYAMA; HATAKEYAMA, 2005). A lignina possui uma estrutura aromática disposta em uma rede macromolecular tridimensional, sendo mais hidrofóbica que a celulose e a hemicelulose. Na natureza, a lignina está fisicamente ligada à celulose (lignocelulose); é um polímero altamente irregular, composto de polímeros formados pela união covalente de três tipos de monômeros precursores: álcoois *p*-cumarílico, guaiacílico e sinapílico, decorrente de uma reação de polimerização, como esquematizado na Figura 2 (RAMACHANDRA et al., 1987; MALHERBE; CLOETE, 2002; FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003; ZIEGLER et al., 2004).

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).

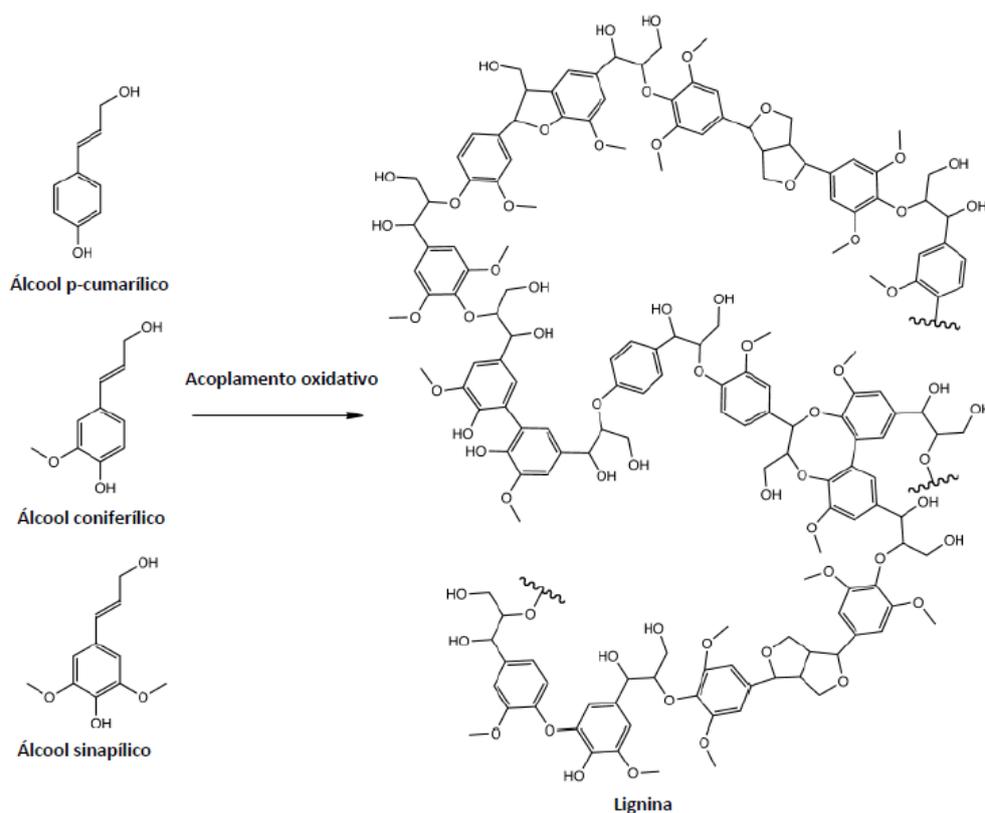


Figura 2: Polimerização da lignina a partir de três ácidos hidracinâmicos (WENG; CHAPPLE, 2010).

Alguns estudos publicados mostram que a lignina pode ser um bom adsorvente sobre uma grande gama de adsorbatos. Diferentes métodos de modificação foram propostos para aumentar a atividade de sorção da lignina e oferecem oportunidades adicionais para sua aplicação como adsorvente. Materiais com base aromática mostram ser bons adsorventes e são eficazes na sorção de compostos orgânicos não polares, em solução (DIZHBITE et al., 1999; SUHAS; CARROTT, 2007).

2.1.5 Hemicelulose

As hemiceluloses são polissacarídeos de baixo peso molecular, não celulósico e não amiláceos, associados com material lignocelulósico nas células das plantas. São macromoléculas, nas quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcares, apresentando peso molecular muito menor do que o da celulose, com 100 a 200 moléculas de monômeros polimerizadas (SACHSLEHNER et al., 1997).

São classificadas de acordo com o açúcar predominante na cadeia principal e na ramificação lateral. Assim, xilanas, galactomananas, arabino-xilanas, arabinoglucuronoxilanas, arabino-4-metil-glucurono-xilana, 4-metil-glucurono-xilanas, galactosanas, galacto-arabino-glucurono-xilana, são diferentes denominações das hemicelulose, em função da estrutura química que as compõem (BIELY, 1992; DA SILVA; FRANCO; GOMES, 1997; OBEMBE, 2006). A xilana (Figura 3) é a hemicelulose mais abundante em plantas monocotiledôneas e madeira dura, e a xiloglucana é a mais abundante em plantas dicotiledôneas (KABEL et al., 2007). A xilana é um heteropolíssacarídeo composto de ligações β -1,4 de resíduos de D-xilanopiranosil com ramificações arabinosil e/ou acetil, dependendo do vegetal em que se encontra (WONG; TAN; SADDLER, 1988; HALTRICH et al., 1996).

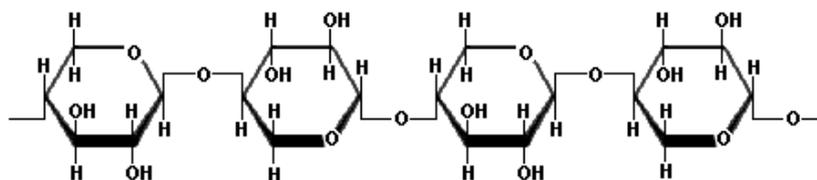


Figura 3: Estrutura química da xilana (OBEMBE, 2006).

2.2. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A visibilidade mundial das fibras naturais e outros resíduos abundantes da agroindústria é um dos principais fatores responsáveis pelo crescente interesse das pesquisas para produção de tecnologias sustentáveis (KALIA; KAITH; KAUR, 2011).

O Brasil é conhecido por seu grande potencial de produção de recursos renováveis tais como produtos agrícolas, florestais e resíduos, como o bagaço de cana-de-açúcar, a palha de arroz, a palha de trigo, a casca de aveia e as aparas de madeira. A produção de resíduos agroindustriais é de aproximadamente 250 milhões de toneladas/ano (ROBERTO et al., 1995; SOUZA; SANTOS, 2011).

Estes resíduos agrícolas, em geral, contêm cerca de 20 a 60% de celulose, 20 a 30% de hemicelulose e 15 a 30% de lignina. O bagaço de cana e os farelos de trigo e de arroz, por exemplo, contêm cerca de 25 a 40% de celulose, 20 a 35% de hemicelulose e 15 a 35% de lignina. A produção mundial de resíduos lignocelulósicos de palha, a partir de cereais, é estimada em aproximadamente 3 bilhões de toneladas por ano. Resíduos de culturas agrícolas, como a palha de cereais, o talo de milho, o algodão, o bagaço da cana, entre outros, que são produzidos em bilhões de toneladas em todo o mundo, representam uma fonte abundante e barata de biomassa lignocelulósica prontamente disponível (BROWN JÚNIOR; SAXENA, 2007; KALIA; KAITH; KAUR, 2011).

Dessa enorme quantidade de resíduos agrícolas, apenas uma pequena parcela é utilizada como alimentação animal ou combustível doméstico, e a maior parte é queimada no campo, contribuindo para a poluição ambiental. A utilização adequada desses resíduos ajudaria a minimizar problemas ambientais e energéticos, bem como poderia gerar produtos com relevantes aplicações na indústria farmacêutica e de alimentos (KALIA; KAITH; KAUR, 2011).

A Amazônia oriental apresenta diversas agroindústrias geradoras de milhares de toneladas de resíduos, como: caroços de açaí, fibra de coco verde, bagaço da cana-de-açúcar, palma (após a extração do óleo de palma), além dos resíduos gerados após a extração da polpa de diversas frutas regionais.

Um destino que pode ser dado aos resíduos agrícolas é utilizá-los como matéria-prima 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

O termo “sorção” é utilizado para descrever a captura de todo tipo de substância na face externa de sólidos, líquidos e mesomorfos, bem como na superfície interna de sólidos porosos e líquidos (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006). Assim, a adsorção é a adesão física ou ligação de íons na superfície de outra molécula; o material acumulado na interface é chamado adsorbato e a superfície sólida é chamada adsorvente (GADD, 2009). O soluto presente na fase fluida se transfere para a superfície do adsorvente até que o equilíbrio

termodinâmico da concentração do adsorbato seja alcançado, o que permite separá-los dos demais componentes da solução (DORAN, 1995; CUSSLER, 1997).

A adsorção é um processo descontínuo que envolve um fluido e um sólido, sendo que a participação da fase sólida é diferenciada em relação aos processos de absorção, destilação e extração, que envolvem tipicamente duas correntes fluindo em direções opostas. Os sólidos, modificados ou não, conseguem adsorver traços do analito, sendo um processo extremamente útil para soluções diluídas, aplicadas a problemas ambientais. A velocidade com que ocorre a adsorção pode depender de alguns fatores como o tamanho e a estrutura da molécula do adsorbato, a natureza do adsorvente e as propriedades físicas e químicas do adsorvente (GREGS; SING; 1967).

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. No caso dos compostos fenólicos, a força iônica e o pH do meio são fatores determinantes para a adsorção, geralmente facilitada em pH ácido. 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 absorviva do adsorvente (SOTO et al., 2011).

A adsorção física ocorre quando as forças de ligação entre as moléculas são fracas como as forças de ligações de Van-der-Waals e às forças devido às ligações eletrostáticas de polarização. Esse tipo de adsorção é reversível, pouco específico, e é um processo limitado pelos fenômenos de difusão, podendo haver várias camadas de moléculas adsorvidas (SOMASUNDARAN, 2006).

A adsorção química, também chamada de quimiossorção ou adsorção ativada, é o resultado da interação química entre o adsorvente e a substância adsorvida. Ocorre a formação de ligações químicas, envolvendo o rearranjo de elétrons do adsorbato, que interagem com a superfície do adsorvente (HOUGEN; WATSON; RAGATZ, 1984; RUTHVEN, 1984). Esse tipo de adsorção é muito específica (ocorre somente entre determinados adsorventes e compostos a serem adsorvidos e é acompanhado por uma forte variação na energia de adsorção. É caracterizada por formar apenas uma camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente (SOMASUNDARAN, 2006). Há outros tipos de adsorção, como a adsorção por troca iônica, e adsorções específicas (SLEJKO, 1985).

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 é regenerado 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).

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).

2.3.2. Material adsorvente

Os adsorventes são materiais altamente porosos, o que faz com que a adsorção ocorra primeiramente nas paredes desses poros ou em lugares específicos no interior da partícula, chamados de sítio de adsorção. Esses poros são, geralmente, muito pequenos, o que faz com que sua superficial interna seja de uma ordem de grandeza superior a área externa, atribuindo a alguns adsorventes uma área total de até $1.000\text{m}^2/\text{g}$ (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001).

Os adsorventes são convenientemente divididos em três classes: carbonos, material inorgânico e polímeros sintéticos (CUSSLER, 1997). Exemplos desses três tipos de adsorventes são: o carbono ativado, podendo ser derivado de carvão e bioprodutos agrícolas; adsorventes minerais, incluindo silicatos, argilas, e zeólitas naturais (possuem habilidade de troca iônica); e resinas, que são polímeros sintéticos apolares (estirenodivinilbenzeno – SDVB) ou ligeiramente hidrofóbicas (acrílica); além de resíduos industriais ou agroindustriais, como cinzas voláteis, lignina e materiais lignocelulósicos (SCORDINO et al., 2003; POMPEU et al., 2010; SOTO et al., 2011).

De uma maneira geral, um bom adsorvente deve aliar características como baixo custo, seletividade, alta área superficial e resistência mecânica. Uma das propriedades mais importantes do material adsorvente é a área superficial, pois quanto maior for a área interfacial do sólido, mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1988).

2.3.3 Isoterma de adsorção

Isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorbato na fase fluida e sua concentração no adsorvente, em determinada temperatura (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2001). O equilíbrio de adsorção é a propriedade mais fundamental da interação adsorbato-adsorvente e diversos modelos teóricos e empíricos que descrevem a adsorção reversível foram desenvolvidos (DORAN, 1995). Este equilíbrio é caracterizado

pelos valores numéricos de algumas constantes que expressam propriedades qualitativas e a afinidade do adsorvente com o adsorbato, tais como as constantes de Henry, Langmuir e Freundlich (SCORDINO et al, 2004).

A isoterma mais simples é a linear, descrito pela isoterma limite da lei de Henry (ERBIL, 2006), a qual pode ser descrita pela Equação 1.

$$q_s = K_H \times C_s \quad (1)$$

Onde q_s (mg/g) é a quantidade adsorvida de soluto por unidade de massa de adsorvente; 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 equação de Freundlich (Equação 2) estabelece que a força de sorção decresce exponencialmente com o aumento da saturação na superfície de adsorção (BATZIAS; SIDIRAT, 2004; MALIK, 2004). Este modelo é baseado em uma adsorção heterogênea (COONEY, 1999).

$$q_s = K_F \cdot C_s^b \quad (2)$$

Onde q_s é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g), C_s (mg/L) é a concentração do soluto em solução (fase líquida ou gasosa), K_F é uma constante que mede a afinidade de adsorção e é relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante b é um coeficiente exponencial relacionado com a intensidade de adsorção e a distribuição de sítios ativos no adsorvente (BATZIAS; SIDIRAT, 2004; MALIK, 2004).

O modelo de Langmuir é baseado em um processo de adsorção em monocamada e com sítios ativos da superfície não equi-energéticos (COONEY, 1999). O modelo de Langmuir para soluções diluídas é expressa pela Equação 3.

$$q_s = \frac{K_L \cdot C_s}{1 + (a_L \times C_s)} \quad (3)$$

Onde q_s (mg/g) é a massa de soluto adsorvida por massa de adsorvente; C_s (mg/L) é a concentração do soluto em solução, no equilíbrio; a_L (L/mL) é a razão entre adsorção e dessorção a taxas constantes (constante de equilíbrio de adsorção); K_L e Q_M (K_L/a_L) são as constantes de Langmuir (LANGMUIR, 1918).

Os principais tipos de isotermas são representadas esquematicamente na Figura 4. Uma isoterma com a curvatura para baixo é referida como favorável e quando apresenta curvatura para cima é referida como não favorável. Se uma isoterma é altamente favorável para a adsorção, será desfavorável quando o objetivo for recuperar a espécie adsorvida (dessorção) (CUSSLER, 1997).

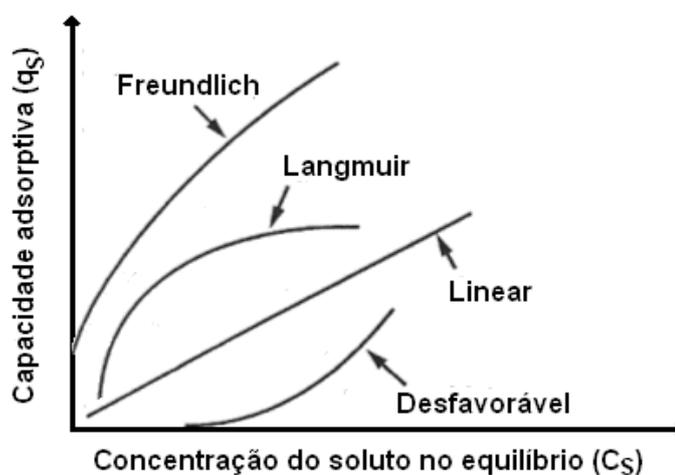


Figura 4: Comportamento típico de isotermas de adsorção (CUSSLER, 1997).

2.3.4 Biossorção e adsorção seletiva

A rápida industrialização e urbanização resultaram na geração de uma grande quantidade de poluentes aquosos, a maioria deles com alto nível de poluentes tóxicos. Diversos processos biológicos e físico-químicos são usualmente empregados para remover os poluentes desses efluentes industriais, antes dos mesmos serem jogados no meio ambiente (PARK; YUN; PARK, 2010).

Uma vez que alguns tipos de materiais sólidos têm a capacidade de adsorver algumas moléculas poluentes, diversos tipos de resíduos orgânicos e inorgânicos industriais, bem como biomassa e biomateriais têm sido estudados como adsorventes de baixo custo, capazes de substituir os adsorventes tradicionais, como as resinas e o carvão ativado (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008)

Biossorção pode ser definida como a remoção de substâncias de uma solução por um material biológico. Tal substância pode ser orgânica, inorgânica, solúvel ou insolúvel (GADD, 2008). Os mecanismos de biossorção são, geralmente, baseados em interações físico-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).

Poluentes como metais pesados e corantes podem ser removidos por adsorção em micro-organismos vivos ou em material biológico morto. Contudo, a utilização da biomassa morta apresenta vantagens, uma vez que a utilização de micro-organismos requer a utilização de um complexo sistema de biorreatores, com suprimento constante de nutrientes, além do controle rigoroso de fatores como pH e temperatura, para manter viva a população microbiana (PARK; YUN; PARK, 2010).

Os biosorventes podem ser enquadrados nas seguintes categorias: bactérias (gram positivas e gram 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, a base de celulose, etc.) (PARK; YUN; PARK, 2010).

Diversos estudos têm demonstrado a capacidade de alguns resíduos agroindustriais e fibras alimentares de adsorver compostos orgânicos e poluentes. Harris et al. (1998) estudaram a capacidade dos farelos de cereais, aveia, milho, arroz e trigo de adsorver o 1,8-dinitropireno, um poluente ambiental altamente hidrofóbico, e constataram que as paredes lignificadas do farelo de trigo são importantes em conferir a boa capacidade de adsorção desse resíduo. Nobuyuki et al (2005) estudaram a capacidade de adsorção de policíclicos bifenil (PCB), dibenzofuranos policlorados (PCDF's), policlorados-*p*-dioxinas (PCDD) e vários outros agentes mutagênicos e carcinogênicos, em fibras de farelo de arroz. Outros 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.

Aoudia et. al. (2009) determinaram a capacidade das fibras dietéticas de trigo micronizadas em diminuir o nível de ochratoxina A no plasma, rins e fígado de leitões alimentados com uma dieta naturalmente contaminada, mostrando que uma dieta rica em fibras alimentares de trigo diminuiu a biodisponibilidade da ochratoxina A nesses animais.

Fibras específicas, como a lignina, podem ser utilizadas para remover materiais tais como ácidos biliares e colesterol (DIZHBITE et al., 1999). Alguns estudos realizados

comprovaram que a lignina apresenta capacidade de adsorção seletiva de compostos fenólicos, assim como os compostos em que ela está presente (lignocelulósicos) (SAKANAKA, 2003; VÁZQUEZ et al., 2006; SUHAS; RIBEIRO, 2007).

Alguns pré-tratamentos podem ser aplicados aos biosorventes para aumentar a capacidade adsortiva de compostos tóxicos, sem alterar completamente a estrutura dos mesmos. Tabara et. al. (2010) estudaram a capacidade de três tipos de aditivos sintéticos alimentares (Eritrosina, Phlorina e Rosa Bengal) de adsorverem na superfície de grânulos de celulose carbonizada a 250°C por 120 minutos. Pérez-Gregório et. al. (2012) estudaram a capacidade de remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do *n*-hexano e da acetonitrila, utilizando cinzas de madeira carbonizadas a diferentes temperaturas.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os resíduos foram doados pelas seguintes agroindústrias amazônicas localizadas no estado do Pará:

- Caroço de Açaí: Coletado em dois períodos distintos: em julho de 2011, da Cooperativa CAMTA (Tomé Açu) e em janeiro de 2012 de duas diferentes localidades: Ilha das Onças (Barcarena) e Acará.

- Casca da castanha-do-brasil: coletada em dois períodos distintos: em julho de 2011 (BENEDITO MUTRAN, Belém) e em janeiro de 2012, da mesma empresa.

- Bagaço da cana: coletados em dois distintos períodos: julho de 2011 e janeiro de 2012 em estabelecimentos da feira livre da Pedreira (Belém);

- Carvão ativado: utilizado como controle positivo (Sigma-Aldrich, Steinheim, DE – partículas de 100 mesh);

- Resíduo da maceração da uva micronizado (Lab. Mill Fritsch – HENRI, cedido pela UCL), como controle positivo para adsorção da Ochratoxina A, pois estudos prévios realizados pela UCL/BNUT indicaram a alta taxa de adsorção da Ochratoxina A neste resíduo micronizado;

- Celulose microcristalina padrão (Sigma-Aldrich, Steinheim, DE – fibra média altamente purificada), como controle negativo.

Foram realizadas cinco coletas, em dias diferentes, para os resíduos: caroço de açaí, casca da castanha-do-brasil e bagaço de cana. Todas as coletas foram misturadas formando uma única amostra de cada tipo de resíduo. Após a coleta, os resíduos foram lavados e sanitizados em solução com 160 ppm de cloro ativo, por 15 minutos, segundo Oliveira et al. (2003). Posteriormente foram secos em estufa de circulação de ar a 50°C por 72 horas para remoção da umidade. Em seguida, passaram por uma etapa de moagem em um moinho de facas, com posterior peneiramento em malha de 200 mesh, para alcançar uma granulometria próxima à da fibra micronizada e à dos padrões estudados.

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Preparo dos resíduos obtidos no primeiro período

Os resíduos de caroço de açaí, casca da castanha-do-brasil e bagaço de cana, coletados em julho de 2011 foram submetidos a lavagens sucessivas com acetona P.A, metanol P.A e água destilada, para retirada de impurezas e resquícios de gordura. Na primeira etapa, os

resíduos foram pesados e acetona adicionada na proporção de 1:20; a mistura resíduo/reagente foi submetida a agitação e aquecimento (45°C) por 30 minutos. O reagente foi removido por filtração à vácuo e o processo foi repetido para metanol e posteriormente para água. Após lavagem os resíduos foram submetidos à secagem e estufa (105°C/12 horas).

3.2.2 Preparo dos resíduos obtidos no segundo período

Os resíduos obtidos no segundo período (janeiro de 2012) foram tratados para isolar suas frações lignocelulósicas através da separação por fibra em detergente neutro (FDN = celulose + lignina + hemicelulose), segundo metodologia proposta por Van Soeste e Wine (1963).

3.2.3 Pré-tratamento térmico

Parte dos resíduos de casca da castanha-do-brasil obtidos no segundo período foram submetidos à carbonização em forno mufla a 250°C/24h e 450°C/24h, segundo Tabara et al. (2010) e Pérez-Gregório et al. (2012), com adaptações.

Sanchez-Silva et al. (2012) observaram que para madeira de eucalipto e casca de pinheiro, nas temperaturas entre 200°C e 250°C ocorreu o pico de decomposição da hemicelulose e liberação de voláteis; entre 300°C e 400 °C ocorreu o pico de decomposição da celulose e acima de 450°C o restante da celulose e parte da lignina presente foram degradadas. Yang et al (2006), Kim et al (2010) e Polleto et al (2011), e também encontram as mesmas faixas de temperatura de degradação para celulose, hemicelulose e lignina de madeiras. Baseado nestes dados e com o objetivo de aumentar a capacidade adsorptiva da casca da castanha-do-brasil sem degradar a celulose e lignina presentes na estrutura, mantendo a razão celulose:lignina, a temperatura de carbonização de 250°C foi escolhida.

Para estudar o efeito da degradação da hemicelulose e de parte da celulose sobre a capacidade de adsorção da casca da castanha-do-brasil, a mesma foi também submetida à carbonização a 450°C. O termo carbonização é utilizado para designar a obtenção do carvão, enquanto o termo calcinação é utilizado para designar ativação térmica (> 800°C), e não se aplica para o tratamento térmico o qual foram submetidas as cascas de castanha.

3.3 CARECTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS RESÍDUOS

3.3.1 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 descritas por Van Soeste e Wine (1963).

3.3.1.1 Determinação de fibra detergente neutro

A determinação de fibra em detergente neutro foi realizada pesando-se 1g de amostra seca em cadinho previamente limpo e seco. Após a pesagem das amostras, os cadinhos foram colocados em um aparelho Fibertec M (1020) (São Paulo, Brasil). Foram adicionados 100 mL da solução de detergente neutro (SDN), 50 μ L 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 de 5-10 minutos, com posterior redução da temperatura. Após 1h de extração, 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.

3.3.1.2 Determinação de fibra detergente ácido

O resíduo resultante do item 3.3.1.1 foi colocado em repouso (por duas horas), 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 (SDA) 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). O resíduo resultante foi encaminhado para subsequente extração de lignina por detergente ácido.

3.3.1.3 Determinação de lignina detergente ácido

O resíduo resultante do item 3.3.1.2 foi colocado em repouso (1h) em ácido sulfúrico (72%), em um volume necessário para que o resíduo ficasse completamente submerso. O

processo foi repetido a cada hora até completar 3 horas, 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/3h).

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

$$FDN(\%) = \frac{(P_1 - P_4)}{P \times \frac{\%MS}{100}} \times 100 \quad (4)$$

$$FDA(\%) = \frac{(P_2 - P_4)}{P \times \frac{\%MS}{100}} \times 100 \quad (5)$$

$$LDA(\%) = \frac{(P_3 - P_4)}{P \times \frac{\%MS}{100}} \times 100 \quad (6)$$

$$Hemicelulose(\%) = FDN(\%) - FDA(\%) \quad (7)$$

$$Celulose(\%) = FDA(\%) - LDA(\%) \quad (8)$$

Onde:

P: peso da amostra;

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: matéria seca da amostra.

3.3.2 Área específica, volume e distribuição do tamanho de 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 (-196°C), em um analisador por adsorção gasosa da marca Micromeritics modelo TriStar II, utilizando a isoterma de BET (Brunauer-Emmett-Teller) para medir a área

específica (BRUNAUER, EMMETT; TELLER, 1938). A determinação do tamanho e volume dos poros foi realizada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Antes das determinações, as amostras foram previamente degaseificadas sob vácuo a 100°C 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.

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Foi realizada nos resíduos agroindustriais a microscopia eletrônica de varredura (MEV), em microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo 1450 VP.

As condições de análises para as imagens de elétrons secundários foram: corrente do feixe de elétrons de 90 μA , voltagem de aceleração constante de 15kv, distância de trabalho de 10 mm. Lâminas contendo cada resíduo foram metalizadas com ouro para sua posterior visualização. Os aumentos utilizados na observação microscópica se encontram nas micrografias onde a barra indicativa de aumento varia em uma faixa correspondente a 2 - 25 μm . As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura – LABMEV do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará.

3.4 ADSORÇÃO SELETIVA DOS COMPOSTOS

3.4.1 Adsorbatos

Os adsorbatos escolhidos para o estudo pertencem a duas classes: a das micotoxinas, representada pela Ochratoxina A (Figura 5) e a classe dos elementos metálicos e pseudo-metálicos, representada pelos íons Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} .

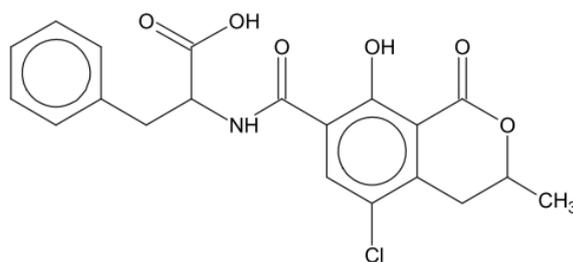


Figura 5: Estrutura química da ochratoxina A (DUARTE; PENA; LINO, 2010).

3.4.1.1 Preparo da solução de Ochratoxina A (OTA)

Foi preparada uma solução estoque de ochratoxina A (OTA) (Sigma Chemical) de 50 $\mu\text{g/mL}$ em tolueno-ácido acético, a qual foi estocada a -20°C.

Seguido dessa solução estoque foi preparada uma solução mãe etanólica de OTA a 2 $\mu\text{g/mL}$, que também foi estocada a -20°C até o momento das análises.

3.4.1.2 Preparo das soluções de Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+} .

Foram preparadas soluções aquosas de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na concentração de 1000 mg/L dos padrões de Mn^{2+} e Ca^{2+} , ajustadas a pH 7,0.

A solução aquosa de Cu^{2+} foi preparada usando $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Uma solução estoque (1000 mg/L) foi preparada dissolvendo a quantidade necessária de sal em água destilada e ajustada a pH 5,0.

A solução aquosa de Zn^{2+} foi preparada usando $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Uma solução estoque (1000 mg/L) foi preparada dissolvendo a quantidade necessária de sal em água destilada e ajustada a pH 5,0.

O pH das soluções foram ajustados utilizando HCl 0,1N e NaOH 0,1N. Para os íons Mn^{2+} e Ca^{2+} o pH das soluções foram ajustados para 7,0, afim de garantir a máxima capacidade de adsorção dos mesmos nas fibras mantendo um pH neutro. Para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} ; o pH das soluções foram mantidos em 5, pois acima deste valor haveria a formação dos precipitados $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$ devido aos excessos de OH^- presentes na solução, como foi observado por Nadaroglu; Kalkan; Demir (2010), Blázquez et al (2011) e Veli; Alyüz (2007).

3.4.2 Adsorventes

No Quadro 1 estão sumarizados todos os adsorventes e as suas respectivas siglas que foram utilizadas ao longo do trabalho.

Quadro 1: Materiais adsorventes utilizados

Materiais adsorventes	Sigla
Carvão ativado comercial	CATV
Celulose comercial	CELU
Resíduo da maceração da uva micronizado (UCL)	MICR
Casca da castanha-do-brasil coletada no primeiro período	CCPP
Casca da castanha-do-brasil coletada no segundo período	CCSP
Casca da castanha-do-brasil carbonizada a 250°C	CC250
Casca da castanha-do-brasil carbonizada a 450°C	CC450
Bagaço de cana de açúcar coletado no primeiro período	BCPP
Bagaço de cana de açúcar coletado no segundo período	BCSP

Caroço de açaí de Tomé-açu coletado no primeiro período	ATPP
Caroço de açaí de Acará coletado no segundo período	AASP
Caroço de açaí de Ilha-das-Onças coletado no segundo período	AISP

3.4.3 Obtenção das isotermas de adsorção da Ochratoxina A

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando o método radioativo padrão desenvolvido pela UCL (Universidade católica de Louvain), por ser rápido e permitir comparar a eficácia da adsorção *in vitro* da micotoxina nas fibras estudadas. Tubos de ensaio contendo 5 mL de tampão acetato de sódio/ácido acético pH 5,2 0,1M; concentrações de Ochratoxina A de 1,5 ng/mL; 5 ng/mL; 20 ng/mL; 125 ng/mL e 250 ng/mL (SIGMA CHEMICALS) e 10^5 dpm de [^3H]-OTA (MORAVEK BIOCHEMICALS) foram colocados em contato com a fibra a ser testada, na concentração de 2 g/L. Os tubos foram homogeneizados em vórtex por 30 segundos. Todos os tubos foram colocados em uma incubadora shaker para incubação a 25°C por 45 minutos a 120 rpm. Ao final da incubação, os tubos foram centrifugados a 10.000 rpm por 5 minutos a 25°C para remover partículas sólidas e o sobrenadante foi recolhido. Todas as amostras foram realizadas em duplicata e o branco foi feito sem a adição de fibra.

Para analisar a concentração de OTA residual no sobrenadante, uma alíquota de 500µL do sobrenadante ($\sim 10^4$ dpm no branco) foi colocada em um vial de contagem; adicionou-se 5 mL do líquido *Scintillation Cocktail* ULTIMA GOLD. Os vials foram colocados em um contador (Packard Tri-Carb 1600 TR scintillation conter) programado para ler *Tritium* com limite mínimo e limite máximo de 0.0 KeV – 18.6 KeV, respectivamente.

3.4.4 Teste da adsorção seletiva da Ochratoxina A utilizando azeite de oliva

Um teste de adsorção da OTA foi realizado apenas nos resíduos agroindustriais isolados em sua fração NDF (lignocelulósica), solubilizando a OTA em azeite de oliva, com o intuito de simular o consumo a OTA e das fibras em uma refeição rica em lipídeos e verificar o comportamento da adsorção nessas condições.

Para o procedimento de adsorção utilizando óleo de oliva, foi adicionado em um tubo de plástico tipo *ependorf*, 0,6g de óleo de oliva e 7,5 mg de lecitina de soja; a quantidade adicionada corresponde à concentração normalmente ingerida de gorduras em uma refeição (HOLLEBEECK et al, 2012); adicionou-se, também, 5 ng/mL de OTA em solução etanólica e procedeu-se a agitação em vórtex por 30 segundos. Em seguida, o solvente foi evaporado com

nitrogênio gasoso por 10 minutos (MICHOTTE et al, 2012), seguido de nova agitação em vórtex, por 30 segundos, para formar uma microemulsão. Esse conteúdo foi transferido para tubos de ensaio contendo 5 mL de tampão fosfato pH 6,0 (0,1 M) e 10^5 dpm de [^3H]-OTA (MORAVEK BIOCHEMICALS), os mesmos foram colocados em contato com a fibra a ser testada, na concentração de 2 g/L e seguiu-se os procedimentos descritos no item 3.4.3.

3.4.5 Obtenção das isotermas de adsorção dos íons Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ca^{2+}

Os experimentos de adsorção dos metais foram realizados adicionando os íons metálicos em soluções a diferentes concentrações em contato com 5 g/L dos resíduos (fibras) a serem testadas, em tubos eppendorfs de 2 mL. As suspensões foram incubadas a 25°C por 2 horas a 250 rpm, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção (SHUKLA; PAI, 2005; VELI; ALYÜZ, 2007; NADAROGLU; KALKAN; DEMIR, 2010). As fibras foram isoladas por centrifugação a 10.000 rpm durante 2 minutos e o sobrenadante separado para posterior quantificação.

A quantidade não adsorvida de íons no sobrenadante foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, em espectrofotômetro de absorção atômica com chama de acetileno/ar sintético (AA 240FS, Varian), nos comprimentos de onda de 213,9 nm, 403,1 nm, 327,4 nm e 422,7 para Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} e Ca^{2+} , respectivamente (SANGNARK; NOOMHORM, 2003).

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Foi realizada a Análise de Variância (ANOVA) e, em seguida, ao teste de Tukey, com nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$) com o auxílio do *software* STATISTIC Release 7.0 para Windows.

Os modelos de Langmuir, Freundlich e Henry foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente nos ensaios de adsorção, 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} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DOS RESÍDUOS

4.1.1 Quantificação de hemicelulose, celulose e lignina

A caracterização dos resíduos quanto ao teor de fibras foi realizado a fim de classificá-los quanto ao teor de hemicelulose, celulose e lignina (fração lignocelulósica). Na Tabela 1 estão apresentados os resultados do perfil de fibras dos resíduos agroindustriais coletados no primeiro período, determinados por Alamar (2012), e utilizados neste trabalho; e o perfil de fibras dos resíduos agroindustriais coletados no segundo período. Todos os teores estão em base seca.

Tabela 1: Caracterização do perfil de fibras dos resíduos agroindustriais coletados no primeiro e segundo períodos.

Resíduo Agroindustrial	FDN* (%)	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Cel:Lig**
BCPP***	76,72±0,37 ^d	5,14±0,20 ^f	55,76±0,51 ^d	15,75±0,32 ^b	3,54 ^d
CCPP***	94,01±0,61 ^f	0,21±0,01 ^a	43,45±1,20 ^b	50,31±1,58 ^f	0,86 ^b
ATPP***	93,97±0,63 ^f	2,25±0,20 ^c	63,64±0,70 ^e	28,32±0,31 ^e	2,25 ^c
BCSP	67,88±1,67 ^c	4,34±0,03 ^e	52,07±1,60 ^c	11,60±0,28 ^a	4,5 ^e
AISP	86,07±0,98 ^e	3,49±0,11 ^d	69,48±1,02 ^f	11,31±0,28 ^a	6,1 ^f
AASP	84,64±1,72 ^e	4,09±0,24 ^e	64,31±2,18 ^e	16,91±0,32 ^{b,c}	3,8 ^d
CCSP	93,46±0,91 ^f	0,21±0,01 ^a	43,41±1,30 ^b	49,84±1,61 ^f	0,87 ^b
CC450	20,20±0,70 ^a	0,24±0,18 ^b	0,67±0,15 ^a	18,79±0,67 ^c	0,036 ^a
CC250	25,75±0,44 ^b	0,34±0,25 ^b	0,97±0,46 ^a	23,85±0,65 ^d	0,041 ^a

Médias ± desvio padrão, n=3. Médias com letras iguais na vertical indicam que não há diferença estatisticamente significativa (p<0,05) pelo teste de Tukey.

* FDN: Fibra detergente neutro

** Cel:Lig: Razão celulose:lignina

***Determinados por Alamar (2012).

Analisando os valores de fibra detergente neutro da Tabela 1, constata-se que todas as fibras não carbonizadas apresentam uma alta porcentagem de fração lignocelulósica em sua composição. Os resíduos de casca da castanha-do-brasil coletados no primeiro e segundo períodos (CCPP e CCSP) e caroço de açaí coletados no primeiro período (ATPP) apresentaram as maiores teores em fibras (em torno de 94% de fibra detergente neutro);

seguidos dos caroços de açaí coletados em Ilha das Onças e Acará (AISP e AASP) e dos bagaços de cana coletados nos diferentes tempos (BCPP e BCSP). O menor valor de fibra de detergente neutro foi encontrado para o bagaço de cana coletado no segundo período (67,88%). Segundo Demirbas (2008) e Ta et al. (1999), a presença dessas fibras lignocelulósicas podem aumentar a capacidade de adsorção de diversos poluentes e carcinogênicos, como metais pesados e pesticidas nas mesmas; neste contexto, as fibras estudadas são promissoras para utilização para este fim.

A carbonização da casca da castanha-do-brasil a 450°C (CC450) e 250°C (CC250) diminuiu significativamente ($p < 0,05$) a fração lignocelulósica do resíduo, em 68% e 73%, respectivamente. Houve, também, uma maior degradação da fração FDN para a castanha carbonizada a 450°C do que a carbonizada à 250°C.

Foi observada uma redução significativa ($p < 0,05$) nos teores de celulose e lignina entre as fibras carbonizadas. Esperava-se que a carbonização mantivesse a fração de lignina das fibras, como verificado por Polleto et al. (2012); Kim et al. (2006) e Yang et al. (2006), através de termogravimetria, onde eles alcançaram a temperatura de 450°C em 45 minutos, com uma razão de aquecimento de 10°C/min. Contudo, a carbonização dos resíduos durante 24 horas ocasionou a degradação de mais da metade da lignina presente nos mesmos.

Observou-se um aumento no teor de hemicelulose das amostras após a carbonização, comportamento que não era esperado, uma vez que a hemicelulose é a primeira fibra a degradar em um processo de carbonização. A baixa sensibilidade do método e o baixo teor de hemicelulose das fibras não carbonizadas poderiam ser hipóteses para explicar este resultado.

Analisando os valores da Tabela 1 para os resultados de hemicelulose, celulose e lignina do bagaço de cana, constatou-se que houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as fibras coletadas no primeiro e segundo períodos, representado por uma diminuição relativa de 15,56%, 6,62% e 26,35% para hemicelulose, celulose e lignina, respectivamente. A composição lignocelulósicas do bagaço de cana varia, segundo Hoareau et al. (2006) e Mothé; Miranda (2009), de 16,80-29,70% para hemicelulose; 26,60-54,30% para celulose e 14,30-24,45% para lignina, estando, para os resíduos analisados, apenas a fração de hemicelulose abaixo da faixa encontrada na literatura.

O resíduo casca da castanha-do-Brasil teve a composição em fibras praticamente inalterado entre os dois períodos de coleta, não apresentando diferença significativa ($p > 0,05$) para nenhuma fração lignocelulósica. Observou-se uma pequena diminuição, de menos de 1%, para o teor de lignina do resíduo coletado no segundo período, em relação ao primeiro.

Já os caroços de açaí apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) no teor de fibras lignocelulósicas tanto entre os diferentes períodos de coleta quanto em relação às diferentes localidades (Acará e Ilha das Onças), excetuando-se o teor de celulose, que não apresentou diferença estatística entre os caroços coletados nas diferentes épocas. O teor de hemicelulose aumentou nos caroços de açaí coletados no segundo período, em relação ao primeiro. Houve uma diminuição acentuada no teor de lignina dos caroços coletados no segundo período, em relação ao primeiro.

Os caroços coletados no segundo período no município de Acará (AASP) e Ilha das Onças (AISP) apresentaram diferenças estatisticamente significativas em relação ao teor de hemicelulose, celulose e lignina ($p < 0,05$), com um menor teor de lignina encontrado para o caroço de açaí do Acará (11,31%).

Os caroços de açaí estudados neste trabalho apresentam teores de celulose e lignina maiores do que os encontrados por Altman (1956), que verificou para este resíduo um perfil de fibras lignocelulósicas de 14,19% de hemicelulose, 39,83% de celulose e 8,93% de lignina.

Distingue-se seis razões celulose:lignina estatisticamente diferentes: caroço de açaí de Ilha das onças, com o maior ratio (6,1); bagaço de cana coletada no segundo período (4,5); bagaço de cana coletada no primeiro período e caroço de açaí de Acará (3,54 e 3,8, respectivamente); caroço de açaí coletado no primeiro período (2,25); as cascas das castanhas-do-brasil (0,87) e as cascas da castanha-do-brasil carbonizadas a 450 e 250°C (0,036 e 0,041, respectivamente). A partir deste perfil de fibras, e após os estudos da capacidade de adsorção seletiva dos adsorbatos nestes resíduos agroindustriais, verificou-se qual contribuiu mais para o processo de adsorção: a celulose, a lignina ou uma razão específica das duas, dependendo de cada caso.

As diferenças nos teores de fibras encontradas para o mesmo tipo de resíduo coletado em diferentes tempos e/ou em diferentes localidades podem ser explicadas devido a diferenças no estado de degradação que os mesmos se encontravam no momento da coleta, nas condições de colheita das matérias-primas, bem como diferenças na espécie e idade das mesmas (GLAZER; NIKAIDO, 1995).

4.1.2 Área específica, volume e distribuição de tamanho de poros

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de área específica, volume e distribuição de tamanho de poros dos resíduos agroindustriais coletados no primeiro e segundo períodos.

Não foi possível determinar a área específica, volume e diâmetro dos poros do bagaço de cana coletado no primeiro período, bem como dos resíduos de caroço de açaí coletado nos

diferentes períodos e regiões (ATPP, AASP, AISP), pois os valores encontrados foram muito próximos de zero, impossibilitando a determinação das isotermas.

Tabela 2: Características físicas dos resíduos agroindustriais.

Resíduo	Área específica BET (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (Å)
Casca da castanha primeiro período	0,05	ND	ND
Bagaço de cana segundo período	0,01	ND	ND
Casca da castanha segundo período	0,06	0,0004	1.521
Castanha carbonizada a 450°C	58,84	0,007	521
Castanha carbonizada a 250°C	11,50	0,009	428

*ND: Não foi possível determinar

Para a casca da castanha coletada no primeiro período e bagaço de cana coletado no segundo período foi possível determinar apenas a área específica, as quais foram bem pequenas: 0,05 e 0,01 m²/g, respectivamente. Já a casca da castanha coletada no segundo período apresentou área superficial também baixa, de 0,06 m²/g, sendo possível determinar, para este resíduo, o volume de poro, também extremamente baixo (0,0004 cm³/g) e o diâmetro de poro (1.521 Å), bastante alto. Blázquez et al. (2012), encontrou para a casca do pinheiro uma área superficial de 0,647 m²/g, acima dos verificados para as cascas da castanha estudadas; volume de poro de 1,344 cm³/g, bem acima dos verificados neste trabalho, e diâmetro de poro de 45,4 Å, abaixo do observado para a casca da castanha-do-brasil. Os resultados mostram que os poros da CCSP são, em média, macroporos (diâmetro de poro > 50 Å), segundo IUPAC (1982).

Pode-se observar que os tratamentos térmicos de carbonização aos quais as fibras foram submetidas permitiram que as mesmas adquirissem área específica e volume de poro. Verificou-se que a casca da castanha-do-brasil submetida a uma maior temperatura de carbonização (450°C), produziu uma cinza com maior área específica de BET (58,84 m²/g) do que a carbonizada a menor temperatura (11,50 m²/g). A variação de volume de poro médio encontrado para as castanhas carbonizadas foi de 0,007 cm³/g (CC450) a 0,009 cm³/g (CC250); e o diâmetro dos poros variou de 521 Å (CC450) a 428 Å (CC250).

De modo geral, a carbonização permitiu a liberação de mais compostos voláteis e consequente formação de poros na superfície do resíduo. Permitiu, para a CC250, a formação de mesoporos a partir da destruição de alguns microporos (20 Å < d < 500 Å, IUPAC, 1982),

e apresentou um maior volume de poros quando comparada com a carbonização a 450°C, resultado oposto era esperado.

Srivastava; Mall; Mishra (2006) encontraram para cinzas do bagaço de cana e cinzas obtidas da casca do arroz áreas específicas de 168,39 m²/g e 36,44 m²/g, diâmetro de poros de 25,54 Å e 42,60 Å, e volume de poro de 0,0844 cm³/g e 0,0386 cm³/g, respectivamente. No geral, valores maiores do que os verificados para a CC250 e CC450, exceto a área específica da CC450, que foi maior do que a encontrada para a casca do arroz carbonizada. Contudo, os dados de temperatura e tempo de carbonização aos quais os resíduos foram submetidos não foram informados pelos autores.

Fu et al. (2011) estudando os efeitos da temperatura na estrutura das cinzas obtidas da espiga de milho e da palha de arroz, encontraram valores de área específica de 19,99 m²/g para espiga de milho carbonizada a 600°C e 4,76 m²/g para palha de arroz carbonizada à mesma temperatura. Valores de área específica superiores foram encontrados para casca da castanha-do-brasil carbonizada a 450°C, mostrando a eficiência deste pré-tratamento em aumentar a área específica do resíduo.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A fim de conhecer melhor a estrutura e superfície dos resíduos agroindustriais, micrografias das fibras foram obtidas. Nas Figuras 6, 7, 8 e 9 são apresentadas as eletromicrografias dos resíduos agroindustriais.

As micrografias da fibra do bagaço de cana de açúcar (Figura 6) mostram organização estrutural relativamente lisa, apresentando poucas irregularidades e bastante compactação, com pequenos orifícios circulares, indicando também a presença de alguns interstícios. A pequena quantidade de fragmentos ao longo da superfície da fibra mostra o alto grau de compactação de suas partículas quando comparada com as demais fibras analisadas.

Zuñiga (2010) observou em fotomicrografias de bagaço de cana de açúcar *in natura* um material heterogêneo e fraturado constituído por tecido fibroso e medular. Além de uma aparência regular e parcialmente porosa das fibras. Miranda (2009), utilizando um aumento de 200x identificou feixe de fibras organizadas no bagaço de cana de açúcar, que não foi possível verificar neste trabalho devido, provavelmente, ao aumento muito superior utilizado.

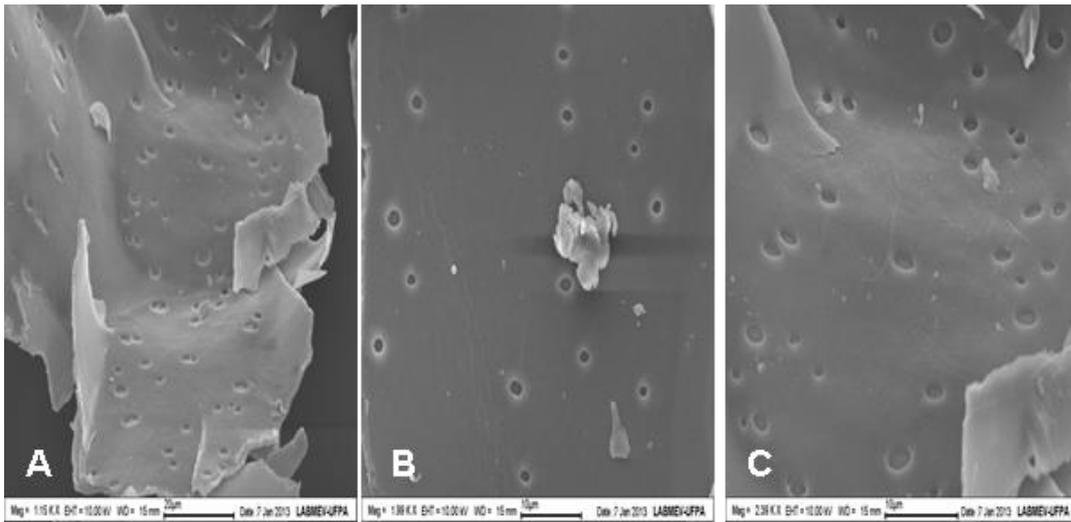


Figura 6: Eletromicrografias das fibras do bagaço de cana-de-açúcar: (A) 1150x, (B) 1.990x e (C) 2390x.

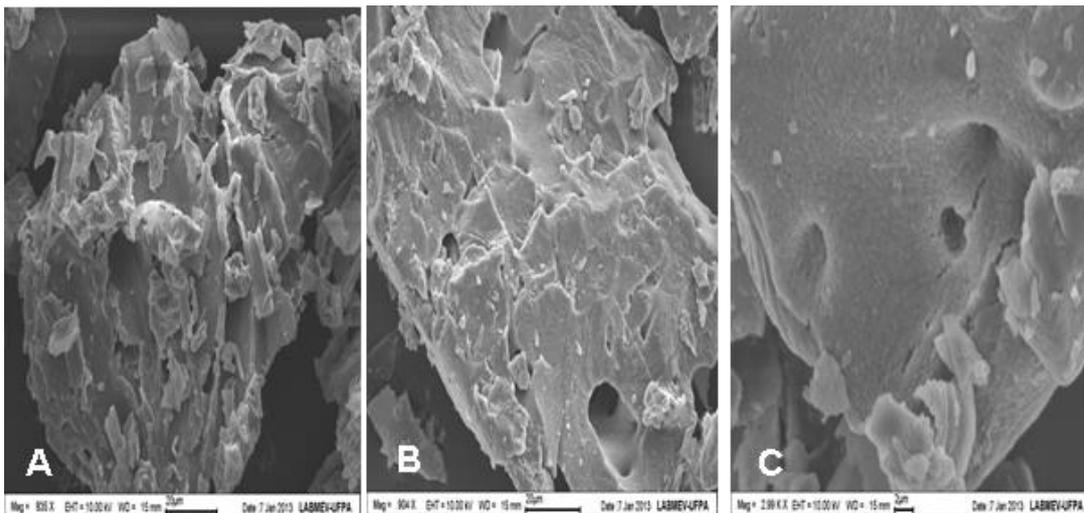


Figura 7: Eletromicrografias das fibras do caroço de açai: (A) 835x, (B) 904x e (C) 2990x.

A morfologia da fibra de caroço de açai (Figura 7) mostra que a organização estrutural complexa, formada por partículas disformes uma das outras, não podem ser classificadas como esféricas ou elípticas; as imagens indicam também a presença de interstícios. Sua superfície se apresenta levemente rugosa, porém bastante compacta.

Na Figura 7-C, que é uma micrografia com um aumento maior, vê-se em detalhe o orifício denominado canal de pontuação, presente em toda a extensão das fibras e células do parênquima que recobrem a superfície. As micrografias obtidas neste estudo são semelhantes às encontradas por Martins (2009), que apontou em micrografias de fibras de caroço de açai

uma parte do feixe destas fibras, observando que elas não possuem uma superfície homogênea ou lisa e são recobertas com células do parênquima.

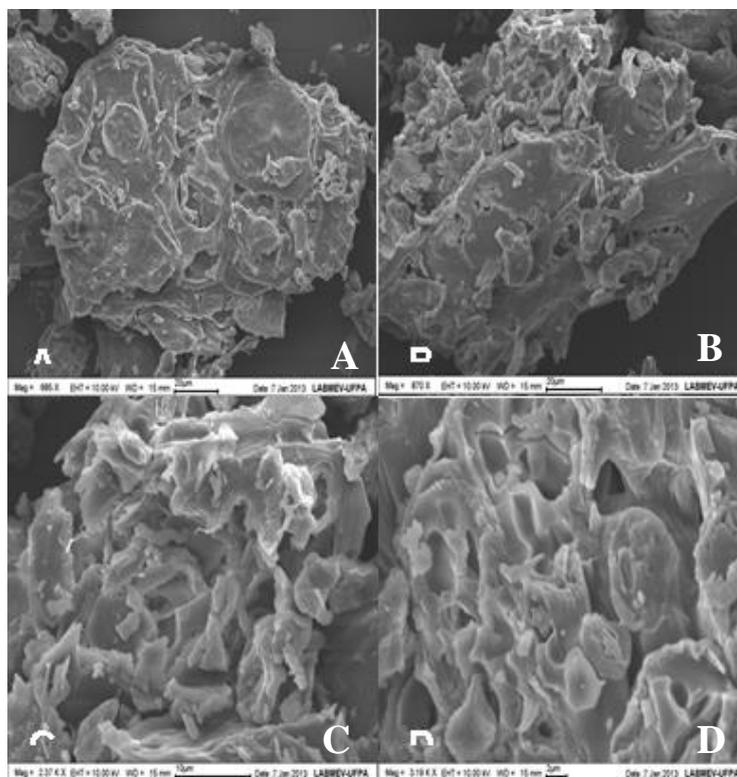


Figura 8: Eletromicrografias da fibra da casca da castanha do Brasil: (A) 685x, (B) 870x, (C) 2370x e (D) 3190x.

As eletromicrografias da casca da castanha-do-brasil (Figura 8) mostram a rede entrelaçada da lignocelulose deste resíduo, com uma superfície rugosa e com notáveis saliências e reentrâncias, as quais podem propiciar interações com adsorbatos. As imagens indicam, também, a presença de espaços vazios na superfície. Dentre as fibras analisadas, a casca da castanha apresenta regiões menos homogêneas quando comparada à do bagaço de cana de açúcar e caroço de açaí, tendo em sua estrutura espaços mais disponíveis para uma possível interação com os solutos (adsorbatos).

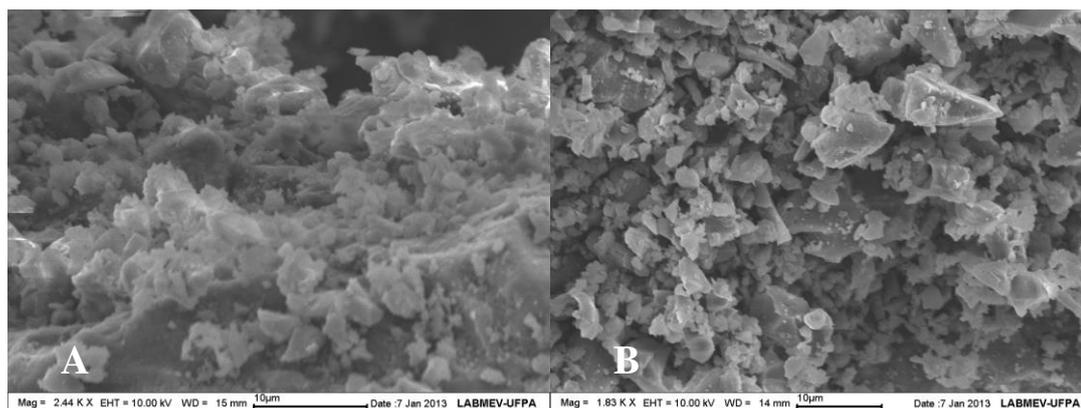


Figura 9: Eletromicrografias das cascas da castanha-do-brasil carbonizadas a 250°C, 2440x (A) e 450°C, 1830x (B).

As eletromicrografias das cascas de castanha-do-brasil carbonizadas a 250°C e 450°C (Figura 9) mostraram que a estrutura entrelaçada e complexa da casca da castanha-do-brasil *in natura* observadas na Figura 8 foi destruída, e uma estrutura mais homogênea e porosa, e com tamanhos de partículas bem menores, foi formada. Essa nova estruturação da fibra carbonizada torna-a mais favorável para captura de adsorbatos presentes em solução.

4.2 ADSORÇÃO DA OCHRATOXINA A

Foi realizado o estudo da capacidade de adsorção da ochratoxina A (OTA) nos resíduos agroindustriais para verificar se os mesmos podem ser utilizados para adsorver a OTA possivelmente presente como contaminantes em alimentos consumidos, principalmente cereais.

Micotoxinas, como a OTA, podem entrar na cadeia alimentar humana direta ou indiretamente; diretamente através do consumo de cereais, oleaginosas e derivados; indiretamente através do consumo de leite, carne e ovos provenientes de animais que consumiram rações contaminadas com micotoxinas (MOLIN; VALENTINI, 1999).

No Brasil, as aflatoxinas são as únicas micotoxinas cujos limites máximos e mínimos em alimentos são previstos em legislação, através da RDC n°274 da ANVISA (BRASIL, 2002), que define um limite máximo de aflatoxina de 5,0 µg/kg para o leite, 20 µg/kg para milho e 20 µg/kg para amendoim. A legislação europeia define, através da Comissão de Regulação (EU) n° 594/2012, o limite máximo de contaminação de OTA em cereais de 3,0 µg/kg de alimento (3,0 ng/g).

Levando em consideração o limite máximo estabelecido pela legislação europeia, e com o intuito de verificar quais resíduos agroindustriais são capazes de reduzir a

contaminação ao nível máximo permitido quando se consome alimentos contaminados com 10 vezes este limite (30 ng/g) de micotoxina, uma concentração de OTA de 5 ng/mL foi colocada em contato com 2g/L de cada resíduo, e testou-se a capacidade de adsorção da OTA nas condições descritas no item 3.4.3. Essas concentrações foram escolhidas por representarem, *in vitro*, o consumo de 20 gramas de fibras por dia (recomendado) e que 9L de líquidos são ingeridos/produzidos pelo ser humano durante 24 horas, sendo eles: 2L ingeridos através do consumo de água, sucos, etc..., 1L de saliva excretado, 2L de suco gástrico, 1L de bile, 2L de suco pancreático e 1L de suco intestinal, totalizando 9L, segundo Tortora; Grabowski (1996) e Hollebeeck et al. (2013).

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos nos teste de comparação de médias (Tukey) para a adsorção da OTA, no equilíbrio, nos diferentes resíduos agroindustriais. As barras de erro demonstram esse teste, onde o não recobrimento delas para os diversos pontos deve ser considerado como significativamente diferente ($p < 0,05$).

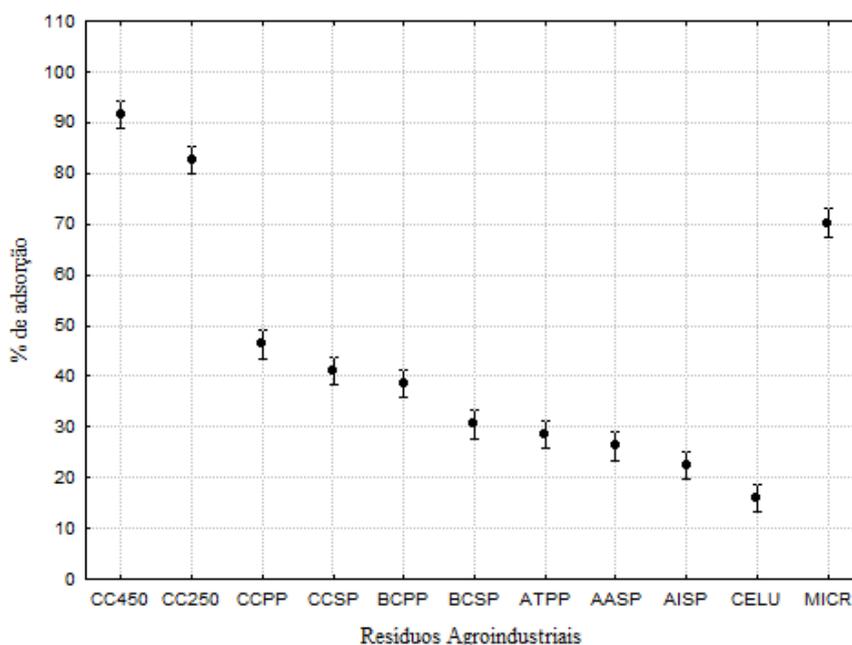


Figura 10: Teste Tukey para capacidade de adsorção (%), no equilíbrio, da ochratoxina A (5 ng/mL) em diferentes resíduos agroindustriais. As barras verticais demonstram a comparação das médias ($n=3$).

Os resultados demonstram que a adsorção da OTA nos caroços de açaí das diferentes localidades e coletados no primeiro e segundo período (ATPP, AASP e AISP) não foi estatisticamente diferente ($p < 0,05$). Contudo, verifica-se uma tendência a uma maior

adsorção da micotoxina é medida que a razão celulose:lignina diminui: AISP > AASP > ATPP.

Em relação ao bagaço de cana coletado no primeiro período (BCPP) e no segundo período (BCSP), observou-se diferença significativa entre ambos, com uma maior capacidade de adsorção para BCPP (38,60%) do que BCSP (30,50%), mantendo a tendência de menor razão celulose:lignina, maior a porcentagem de adsorção da OTA.

Dentre os resíduos que não foram submetidos a nenhum pré-tratamento (coletados no primeiro período), destacam-se a casca da castanha-do-brasil e o bagaço de cana, que conseguiram adsorver 46,30% e 38,60% da OTA presente no meio reacional. Comparando com a literatura, Tungni (2003) adsorveu 25% - 43% da OTA presente no meio, em fibra de trigo micronizada na concentração de 4g/L.

A menor capacidade de adsorção foi verificada para a celulose pura (16%), mostrando que a celulose sozinha não adsorve eficazmente as moléculas de OTA.

As fibras coletadas no segundo período e isoladas em sua fração FDN não promoveram uma maior taxa de adsorção da OTA em relação às coletadas no primeiro período e que foram utilizadas “*in natura*”, mostrando que este isolamento não influencia diretamente no melhoramento da captura da micotoxina.

A casca da castanha-do-brasil, por ter promovido a maior capacidade de adsorção dentre os resíduos, foi escolhida para passar por um tratamento de carbonização a duas diferentes temperaturas: 250°C e 450°C. Analisando a Figura 10, percebe-se um aumento significativo ($p < 0,05$) na capacidade de adsorção da micotoxina; a CC250 conseguiu sequestrar 82,70% da OTA presente na solução, enquanto a CC450, 91,60%. Foi realizado o mesmo experimento, a nível de comparação, no resíduo da maceração da uva micronizado (MICR) e especialmente tratado para aumentar a capacidade de adsorção da OTA e constatou-se que o mesmo conseguiu alcançar 70,22% de adsorção da micotoxina.

A área específica alcançada para esses dois resíduos após o tratamento foi a principal responsável pelo aumento da captura da OTA nos poros dos mesmos, verificando-se uma maior adsorção da OTA na superfície dos resíduos CC450 e CC250. Os resultados mostraram que um tratamento simples pode aumentar consideravelmente a eficiência de sequestro da OTA. Houve diferença significativa, a nível de 5% de confiança, entre a capacidade de adsorção das três fibras: CC250, CC450 e MICR.

Var; Kabak; Erginkaya (2008) verificaram que, quando amostras de PBS (phosphate buffered saline - solução salina tamponada com fosfato) e vinho foram contaminadas com 5 ng/mL de Ochratoxina A e posteriormente tratadas com 1 g/L de carvão ativado, 100% e 87%

da OTA disponível conseguiu ser adsorvida, respectivamente. Utilizando uma concentração de 2 g/L dos adsorventes CC250 e CC450, na mesma concentração de OTA, conseguiu-se eliminar a mesma faixa de micotoxinas presentes da solução.

Apenas a CC450 foi capaz de reduzir o nível de OTA presente no meio reacional para valores abaixo do exigido na legislação europeia (3 ng/g de alimento). A ingestão por humanos de produtos semelhantes, como o carvão ativado, é permitida no Brasil para uso em situações de intoxicação por medicamentos e venenos, porém não há legislação permitindo o uso de material carbonizado para este fim, visto que produtos tóxicos podem ser formados com a combustão incompleta desse material orgânico, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (GARCIA-FALCON et al., 1996). A aplicabilidade deste produto como uma cápsula suplementar destinada à alimentação humana exige maiores pesquisas, no sentido de verificar se sua ingestão traria possíveis riscos à saúde humana e, se sim, como eliminá-los. No entanto, é interessante notar que a calcinação de resíduos agroindustriais é um pré-tratamento barato, de fácil aplicabilidade e que aumenta eficazmente a adsorção de carcinógenos alimentícios, como a OTA.

4.2.1 Isotermas de adsorção da Ochratoxina A

A partir dos resultados obtidos na adsorção da OTA foram construídas isotermas de adsorção para cada resíduo agroindustrial. Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry. Os parâmetros (constantes da equação) bem como os coeficientes de determinação (R^2) obtidos nos ajustes estão sumarizados na Tabela 3; as isotermas de adsorção para a OTA, resultante dos ajustes dos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry podem ser verificadas nas Figuras 12 a 15 do apêndice A.

Através dos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,96$) verifica-se o bom ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry (este último, exceto CEL) aos dados experimentais na faixa de concentração estudada, mostrando a eficiência dos modelos em descrever o processo de adsorção da OTA nos resíduos agroindustriais.

Ao analisar a capacidade de adsorção máxima (Q_M), constatou-se que eles variam de 2.449,97 $\mu\text{g/g}$ para CC450 a 15,86 $\mu\text{g/g}$ para CEL, e que os mesmos aumentam à medida que a razão celulose:lignina diminui, conforme descrito anteriormente, no item 4.2. Ringot et al. (2007) encontraram um Q_M de Langmuir para OTA variando de 26.275 $\mu\text{g/g}$ a 170 $\mu\text{g/g}$, utilizando biomassa de leveduras como adsorvente. Porém, o valor de Q_M encontrado para CC450 e BCSP não são representativos, uma vez que os valores experimentais encontrados para esses biosorventes se ajustaram melhor ao modelo linear de Henry.

Analisando os valores de capacidade máxima de adsorção das fibras que não sofreram tratamento de carbonização, verificou-se a maior adsorção da OTA na castanha-do-brasil, que apresentaram 50% de lignina em sua fração lignocelulósica, podendo-se afirmar que a OTA adsorve preferencialmente sobre a fração de lignina dos resíduos, e que pela estrutura desta micotoxina (Figura 5), a adsorção ocorre provavelmente através de interações π - π entre os ciclos aromáticos da OTA e da lignina, e através de interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio. Daković et al. (2005) mostram que a OTA é capaz de fazer interações do tipo cation- π em organozeólitas através da interação dos grupos -COOH e -NH com a superfície das zeólita. Os mesmos autores também verificaram uma similaridade na capacidade de adsorção da OTA nas organozeólitas a diferentes pH's, demonstrando que as propriedades hidrofóbicas da OTA são as principais responsáveis pela adsorção das mesmas aos adsorventes.

Tabela 3: Parâmetros estimados de Langmuir e Henry na adsorção da ochratoxina A aos resíduos agroindustriais

Resíduos agroindustriais	Parâmetros estimados								
	Langmuir				Freundlich			Henry	
	Q_M^*	a_L^{**}	K_L^{***}	R^2	K_F^{****}	b_F	R^2	K_H	R^2
CCPP	143,18	0,0036	0,51	0,99	0,94	0,79	0,99	0,35	0,99
CCSP	112,44	0,0037	0,42	0,99	0,82	0,78	0,99	0,27	0,98
CC250	343,53	0,0074	2,54	0,99	3,74	0,82	0,99	1,87	0,99
CC450	2.449,97	0,0028	6,97	0,99	7,43	0,96	0,99	6,67	0,99
BCPP	704,04	0,0005	0,37	0,99	0,38	0,98	0,99	0,34	0,99
BCSP	105,69	0,0023	0,24	0,99	0,43	0,82	0,99	0,17	0,99
ATPP	216,24	0,0009	0,19	0,99	0,28	0,90	0,99	0,17	0,99
AASP	52,19	0,0046	0,24	0,99	0,53	0,73	0,99	0,13	0,97
AISP	39,02	0,0060	0,23	0,99	0,55	0,69	0,98	0,11	0,95
MICR	273,73	0,0061	1,68	0,99	2,61	0,81	0,99	1,18	0,99
CELU	15,8 6	0,0139	0,22	0,99	0,62	0,55	0,96	0,06	0,86

*($\mu\text{g/g}$); ** ($\text{L}/\mu\text{g}$); *** (L/g); **** ($\mu\text{g/g}$).(mL/ μg)^{1/b}

Em relação aos valores de a_L , o qual representa a razão entre a sorção e a dessorção a uma taxa constante, os valores variaram de 0,0139 L/ μg (CELU) a 0,0005 L/ μg (BCPP). Enquanto o parâmetro adsorvidade do soluto (K_L) apresentou uma variação de 6,97 L/g

(CC450) a 0,19 (ATPP). De acordo com Ruthven (1984), quanto maior o valor de K_L , maior a afinidade do adsorvente pelo adsorbato. Os maiores valores de K_L foram obtidos para as cascas de castanha-do-brasil carbonizadas e para a fibra micronizada, resultado já esperado devido ao alto valor de Q_M verificado para essas mesmas fibras. Os resultados de K_L encontrados foram superiores aos verificados por Rigot et al. (2007) para adsorção da OTA em biomassa de leveduras (0,005 a 0,161 L/g).

A extensão e o grau de favorecimento da adsorção pode ser expresso pela constante de Freundlich (b_F), a qual é favorável quando os valores de b_F estão compreendidos entre 0,1 e 1,0 (TREYBAL, 1981). De acordo com os resultados de b_F (Tabela 4), a adsorção da OTA sobre os resíduos agroindustriais mostrou-se favorável para todos os resíduos agroindustriais estudados.

A constante de Freundlich K_F é o parâmetro que mede a capacidade do adsorvente para adsorver o adsorbato, e seus valores confirmam a tendência de uma maior adsorção ocorrida nos resíduos CC450 (7,43), CC250 (3,74) e MICR (2,61), e uma menor adsorção em CELU (0,62).

4.2.2 Teste da adsorção seletiva da Ochratoxina A utilizando azeite de oliva

A OTA é uma molécula poliaromática, com um caráter hidrofóbico, apresentando um coeficiente de partição octanol-água (pK_{ow}) de 4,74 (DRAGACCI et al., 2009). Devido a essa característica foi levantada a hipótese de que esta molécula poderia ser absorvida a nível do trato gastrointestinal na forma de micromicelas. Com o objetivo de aproximar as condições de adsorção *in vitro* da OTA das condições gastrointestinais de absorção a nível do trato, um teste foi realizado colocando a OTA em contato com óleo de oliva e o agente emulsificante lecitina de soja, para formar uma microemulsão.

A microemulsão formada foi colocada em contato com as fibras coletadas no segundo período e isoladas em NDF para observar a adsorção da OTA nestas condições. Utilizou-se, neste teste, tampão pH 6,0, 5 ng/mL de OTA e 2 g/L de fibra. Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 4.

De acordo com os resultados da Tabela 4, pode-se constatar que só houve diferença estatística ($p < 0,05$) na adsorção da OTA nos dois diferentes meios para as cascas da castanha-do-brasil carbonizadas a 450°C e 250°C (CC450 e CC250), onde verificou-se uma diminuição na adsorção de 91,6% para 78,5%, e de 82,7% para 67,3%, respectivamente. A explicação mais coerente para esta diminuição é a competição por sítios de adsorção (poros) entre as gotículas de gordura livres e as moléculas de OTA. Além do mais, pode ter ocorrido o

fechamento (entupimento) dos poros pela entrada de gotículas de lipídeos, que costumam apresentar diâmetros de 0,2 a 1,0 μm , maior do que o diâmetro médio de poros encontrado para os resíduos.

Tabela 4: Resultados dos testes de adsorção da Ochratoxina A em tampão pH 5,2 e em azeite de oliva, nos resíduos agroindustriais.

Fibra	% OTA Adsorvida tampão 5,2^a	% OTA Adsorvida Azeite de oliva^a
MICR	70,2 \pm 2,1 ^a	72,78 \pm 9,98 ^a
CCSP	29,29 \pm 4,36 ^a	24,78 \pm 0,19 ^a
AASP	26,2 \pm 0,5 ^a	20,39 \pm 3,77 ^a
AISP	22,5 \pm 0,4 ^a	16,75 \pm 9,80 ^a
BCSP	22,70 \pm 1,37 ^a	17,87 \pm 1,73 ^a
CELU	3,12 \pm 5,40 ^a	1,46 \pm 2,34 ^a
CC250	82,7 \pm 0,4 ^a	67,28 \pm 2,23 ^b
CC450	91,6 \pm 0,5 ^a	78,51 \pm 1,96 ^b

^aMédias \pm desvio padrão, n=3. Médias com letras iguais na horizontal indicam que não há diferença estatisticamente significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey.

As demais fibras não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$) na porcentagem de adsorção da OTA nos dois diferentes meios. Este comportamento mostra que as moléculas de OTA não permaneceram em microemulsão, e interagiram com a estrutura lignocelulósica da fibra normalmente. Não houve competição entre as gotículas de óleo e as moléculas de OTA pelos sítios de adsorção, uma vez que essas fibras não apresentaram porosidade, conforme discuto no item 4.1.2. As interações entre as moléculas de micotoxina e a superfície dos resíduos continuaram se dando através de interações do tipo π - π .

Contudo, o resultado desse teste é interessante em um contexto nutricional, onde farinhas enriquecidas com essas fibras, por exemplo, poderiam ser ingeridas junto com uma refeição completa mantendo a capacidade das fibras em diminuir a biodisponibilidade da OTA no nível do trato gastrointestinal. Porém, um estudo aprofundado sobre a biodisponibilidade da OTA nas exatas condições de digestão deve ser realizado a fim de confirmar essa tendência.

4.3 ADSORÇÃO DOS ÍONS

Foi realizado o estudo da capacidade de adsorção dos íons: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Ca^{2+} nos resíduos agroindustriais com dois objetivos principais, o primeiro seria o de verificar se os mesmos são capazes de removê-los do meio eficientemente e, dessa forma, poderem ser utilizados no tratamento de águas residuárias. O segundo seria se os mesmos possuem alguma seletividade em relação á sorção dos cátion, não se tornando um fator antinutricional por diminuir a biodisponibilidade de micronutrientes essenciais, podendo, assim, serem destinados ao consumo humano, como suplemento, para adsorção de moléculas tóxicas, como a OTA.

Na Figura 11 estão apresentados os resultados obtidos no teste de comparação de médias (Tukey) para a adsorção dos metais, no equilíbrio, nos diferentes resíduos agroindustriais. As barras de erro ilustram esse teste, onde o não recobrimento delas para os diversos pontos deve ser considerado como significativamente diferente ($p < 0,05$).

De modo geral, teve destaque apenas na adsorção do Zn^{2+} em CC450, CCSP e CATV. As maiores taxas de adsorção foram verificadas em CC450, apenas o Ca^{2+} adsorveu menos de 50% neste resíduo.

Não houve diferença estatística ($p > 0,05$) na porcentagem de adsorção dos cátions na fibra CC250, ficando todos em torno de 50% de adsorção.

Verificou-se que o Zn^{2+} adsorveu mais que o Cu^{2+} na maioria dos resíduos. O Cu^{2+} adsorveu bem nos resíduos CC450, CC250, CCPP e CCSP.

Classificando as fibras de acordo com três faixas de adsorção: acima de 60%, entre 60% e 30% e abaixo de 30% de adsorção de íons, apenas a fibra CC450 destacou-se na remoção de mais de 60% da maioria dos íons presentes na solução. Na faixa entre 60% e 30% de adsorção, destacam-se CC250, CCPP, CCSP, ATPP e AISP para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} , e CC250, BCPP e AASP para os íons Ca^{2+} e Mn^{2+} . Abaixo de 30% de adsorção, encontram-se os bagaços de cana (BCPP e BCSP) para Cu^{2+} e Zn^{2+} ; a casca da castanha do primeiro período (CCPP) para Ca^{2+} e Mn^{2+} e a casca da castanha do segundo período (CCSP) para Ca^{2+} . Encontram-se também, nesta faixa, os bisorventes AASP, CATV e CELU para Cu^{2+} (este último também para Zn^{2+}); e AISP, CATV e CELU para Ca^{2+} e Mn^{2+} .

O carvão ativado apresentou baixa porcentagem de adsorção para todos os cátions, exceto Zn^{2+} , e a celulose foi capaz de adsorver menos de 15% dos íons presentes no meio, praticamente não tendo adsorvido Cu^{2+} e Zn^{2+} .

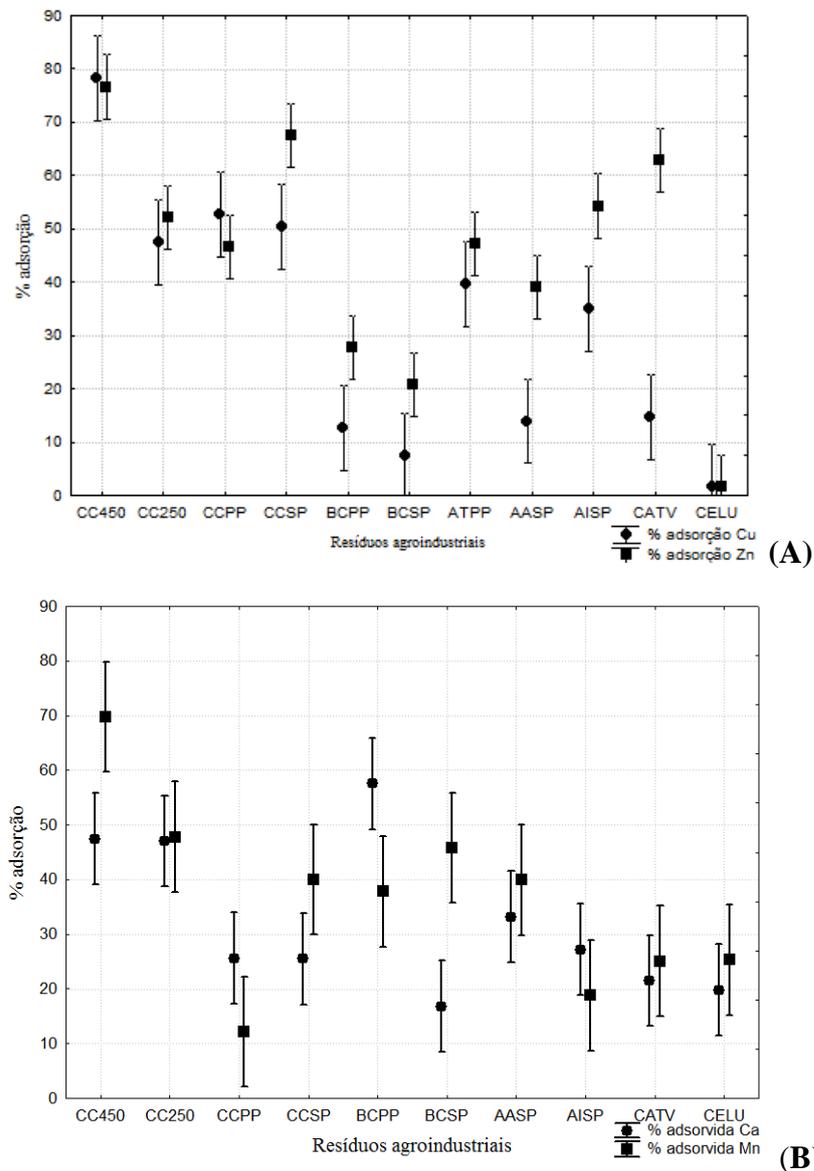


Figura 11: Teste Tukey para capacidade de adsorção (%), no equilíbrio, do Cu^{2+} e Zn^{2+} a pH 5,0 (A) e do Ca^{2+} e Mn^{2+} a pH 7,0 (B) em diferentes resíduos agroindustriais. As barras verticais expressam a comparação das médias ($n=3$).

É interessante notar que os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} adsorveram bem nas cascas da castanha-do-brasil, mas adsorveram pouco nos bagaços de cana. O comportamento inverso foi observado para os íons Ca^{2+} e Mn^{2+} , que adsorveram-se bem nos bagaços de cana e menos nas cascas de castanha.

De acordo com testes de inchamento realizado nas fibras na presença de água, o bagaço de cana é provavelmente o resíduo com maior capacidade de retenção de água dentre todos estudados (resultados não mostrados). Baseado nesta observação, uma possível

explicação para esta diferença de comportamento seria a influência dos diferentes pHs na capacidade de hidratação desses íons, pois Cu^{2+} e Zn^{2+} estavam a pH 5,0 e Ca^{2+} e Mn^{2+} , a pH 7,0.

De acordo com Andrews e Kokes (1968), a hidratação de íons é essencialmente a aproximação de cargas opostas, e o íon metálico, carregado positivamente, atrai preferencialmente a parte negativa da molécula de água (oxigênio); o número de moléculas de água sobre as quais o íon consegue exercer tal força de atração é denominado número de hidratação global. A pH ácido (5,0) tem-se uma maior concentração de H_3O^+ enquanto que a pH neutro as concentrações de OH^- e H_3O^+ se igualam, bem como suas cargas. Uma maior concentração de cargas positivas no meio (pH ácido), causa uma maior repulsão dos íons metálicos pelas moléculas de água e, conseqüentemente, uma menor hidratação dos íons em pH ácido quando comparado aos íons em pH neutro. Portanto, pode-se supor que a maior associação dos íons Ca^{2+} e Mn^{2+} à água facilitaria sua captura pelos poros dos resíduos de bagaço de cana de açúcar, que apresenta uma maior capacidade de sorção das moléculas de água, quando comparada aos demais resíduos estudados.

Outra hipótese para explicar essa não diferenciação pronunciada na taxa de adsorção seria a precipitação dos íons Ca^{2+} e Mn^{2+} a pH 7,0, devido ao excesso de hidroxilas presentes no meio, e conseqüente formação dos precipitados $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Um comportamento semelhante foi observado por Nadaroglu; Kalkan; Demir (2010), veli e Alyúz (2007) e Blázquez et al. (2011). Neste caso, a diminuição dos íons no sobrenadante não foi causada pela adsorção dos mesmos à superfície dos adsorventes, e sim à formação dos sais precipitados. Essa hipótese explicaria também a baixa porcentagem de adsorção dos íons Mn^{2+} e Ca^{2+} no carvão ativado, pois os mesmos não estariam totalmente disponíveis em solução para entrar nos sítios de adsorção do carvão; contudo, ela não explica a baixa adsorção verificada para o Cu^{2+} no mesmo, pois este estava em solução aquosa a pH 5,0, não tendo ocorrido, portanto, precipitação.

Chowdhury et al. (2011) conseguiram remover 91% do Mn^{2+} presente em solução utilizando carvão ativado produzido a partir de resíduos agroindustriais e com uma área específica BET de $386,05 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que o carvão ativado comercial utilizado neste trabalho conseguiu remover apenas 25% do Mn^{2+} presente em solução.

Não foi encontrada a mesma tendência verificada para a adsorção da OTA nos resíduos agroindustriais, na qual a adsorção dos resíduos aumentava com a diminuição da razão celulose:lignina, e verificou-se também que a área específica não é o único parâmetro

que esta governando a adsorção, uma vez que apenas o Zn^{2+} conseguiu adsorver bem no carvão ativado.

Segundo Harmita; Karthikeyan; Pan (2009), grupos funcionais presentes na superfície da lignina, como grupos fenólicos, carboxílicos e metoxil são responsáveis pela captura de metais bivalentes na superfície da mesma, e que valores de pH acima da constante de dissociação (pKa) desses grupos funcionais, negativam as cargas dos mesmos e favorecem a adsorção dos metais. Contudo, a biosorção de metais é um processo extremamente complexo e afetado por diversos fatores. Os mecanismos envolvidos no processo de biosorção incluem a sorção química, complexação, adsorção-complexação na superfície dos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de metais com hidroxilas na superfície do biosorvente, além de simples adsorção física (BROWN; GILL; ALLEN, 2000; VOLESKY, 2001; GARDEA-TORRESDEY; de la ROSA; PERALTA-VIDEA, 2004).

Segundo Sag e Kutsal (1998), as propriedades iônicas dos metais bivalentes como eletronegatividade, potencial de ionização e potencial de redução também podem afetar as capacidades relativas de adsorção dos mesmos. Além disso, segundo os mesmos autores, elas também podem variar de acordo com cada biosorvente utilizado, com as características do meio e a influência de outros íons presentes na solução. Além dos fatores já citados, a qualidade e a distribuição dos sítios ativos, fatores morfológicos, como tamanho e distribuição dos poros e outros, também podem contribuir para a adsorção (TABARA et al., 2011).

Li et al. (2010) verificaram que a carbonização de folhas a 250°C, por cinco horas, produziu grupos fosfatos, óxidos ferrosos e carbonatos na superfície do material carbonizado, que foi utilizado como adsorvente na captura de íons Mn^{2+} . Os autores constataram que estes grupos funcionais foram os principais responsáveis pela quimissorção do Mn^{2+} , ficando a adsorção física em segundo plano. Já Li et al. (2009) verificaram que grupos aminos presentes na superfície de adsorventes também são críticos para a adsorção de metais pesados.

Os biosorventes, portanto, podem apresentar uma superfície com natureza química bastante heterogênea, como verificado também por Blázquez et al (2011), sendo difícil determinar quais as prováveis variáveis que influenciaram na adsorção de cada íon bivalente, em cada resíduo agroindustrial estudado neste trabalho, sendo necessário um estudo mais aprofundado da natureza química da superfície de cada adsorvente e das propriedades iônicas de cada íon para fechar uma discussão mais detalhada.

4.3.1 Isotermas de adsorção dos íons

A partir dos resultados obtidos na adsorção dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Ca^{2+} foram construídas as isotermas de adsorção para cada resíduo agroindustrial. Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry. Os parâmetros (constantes da equação) bem como os coeficientes de determinação (R^2) obtidos nos ajustes dos dados de adsorção estão sumarizados na Tabela 5. As isotermas de adsorção para os metais bivalentes, experimentalmente obtidas pelos modelos que melhor se encaixaram podem ser verificadas nas Figuras 16 a 31 do Apêndice A.

Através dos coeficientes de determinação ($R^2 > 0,90$), verificou-se um bom ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich na faixa de concentração estudada, mostrando a eficiência dos modelos em descrever o processo de adsorção dos íons nos resíduos agroindustriais. Os menores coeficientes de determinação foram verificados para o Ca^{2+} em CCPP (0,53) para os três modelos testados. Para o metal Mn^{2+} o menor coeficiente de determinação foi em CC450 (0,77 para Langmuir e 0,85 para Freundlich) e em BCSP (0,77 para Langmuir e 0,74 para Freundlich).

Não foi alcançado o equilíbrio na concentração máxima para a fibra ATPP, e, portanto, os dados experimentais obtidos não conseguiram se ajustar para todos os modelos, em todos os metais utilizados. Apenas o Ca^{2+} conseguiu ser descrito pelos três modelos propostos nesta fibra.

O modelo de Langmuir não se ajustou aos dados de equilíbrios obtidos para a adsorção do Cu^{2+} em BCSP, porém os modelos de Freundlich e Henry sim. A adsorção de nenhum íon na celulose pôde ser descrita pelos modelos de Langmuir e Freundlich, contudo, os dados puderam ser corretamente descritos pelo modelo de Henry (linear).

Febrianto et al. (2009) fizeram um estudo sobre os resultados obtidos por vários autores dos dados de equilíbrio de adsorção encontrados para metais pesados em vários adsorventes. Os autores notaram que, apesar de existirem vários modelos de isotermas, Langmuir e Freundlich são os mais utilizados por descreverem precisamente a biossorção desses metais. Essa observação foi reiterada no presente trabalho.

O bom ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais da adsorção dos metais indica que os íons estudados foram adsorvidos em sítios de adsorção bem definidos, energeticamente equivalentes e distantes o suficiente um do outro para evitar interações entre moléculas adsorvidas em sítios de adsorção adjacentes (KING et al., 2006; SHUKLA; ROSHAN, 2005).

Assim como verificado para as porcentagens de adsorção, o íon Zn^{2+} apresentou valores de Q_M (capacidade máxima de adsorção) maiores para todas as fibras quando

comparado ao Q_M obtido para Cu^{2+} (exceto para os resíduos CC250 e AISP). Analisando esses dois íons apenas, os maiores valores de Q_M verificados foram: 318,81 mg/g para Zn^{2+} e 53,74 mg/g para Cu^{2+} no resíduo CC450. Este resultado já era esperado uma vez que esta fibra alcançou a maior porcentagem de adsorção para esses metais, conforme verificado no item 4.3. Os menores valores de Q_M foram encontrados nos resíduos AISP para Zn^{2+} (2,53 mg/g) e no resíduo BCPP para Cu^{2+} (9,25 mg/g). O íon Cu^{2+} também apresentou capacidade de adsorção na mesma faixa para os resíduos AASP (9,28 mg/g) e CATV (9,38 mg/g).

Shukla e Pai (2005), encontraram máximas capacidades de adsorção de 4,46 mg/g para Cu^{2+} e 7,62 mg/g para Zn^{2+} , em cascas de amendoim (65,7% de celulose) e 4,94 mg/g para Cu^{2+} e 10,96 mg/g para Zn^{2+} , em serragem (52% de celulose e 31% de lignina). Os resultados encontrados por esses autores apresentaram a mesma tendência verificada para os resíduos agroindustriais amazônicos: uma maior taxa de adsorção do Zn^{2+} em relação ao Cu^{2+} , contudo, maiores capacidades de adsorção desses íons bivalentes foram alcançadas para os resíduos agroindustriais aqui estudados.

A mesma tendência foi observada por Agouborde e Navia (2009), para a adsorção de Zn^{2+} e Cu^{2+} também em serragens (adsorção do $Zn^{2+} > Cu^{2+}$). Os autores também encontraram menores capacidades de adsorção (2,58 mg/g para Zn^{2+} e 2,31 mg/g para Cu^{2+}) do que as verificadas nos resíduos amazônicos. Junior et al. (2006) encontraram altos valores de Q_M (139 – 114 mg/g) para adsorção de Cu^{2+} em bagaço de cana tratados quimicamente com bicarbonato de sódio, etilenodiamina e trietilenotetramina.

A comparação com os dados da literatura mostram a alta eficiência dos resíduos agroindustriais amazônicos em adsorver os metais cobre e zinco.

A capacidade máxima de adsorção encontrada para os íons Ca^{2+} e Mn^{2+} foram 704,04 mg/g (BCPP) e 159,83 mg/g (AISP), respectivamente. Os menores valores encontrados foram 8,9 mg/g (CATV) e 15,41 mg/g (CCPP). A alta capacidade de adsorção verificada para o Ca^{2+} nos bagaços de cana coletados no primeiro e segundo períodos confirma a hipótese que a alta capacidade de hidratação deste íon favoreceu a captura dos mesmos pelo resíduo, conforme discutido no item 4.3.

Tanto Mn^{2+} quanto Ca^{2+} apresentaram baixa capacidade de adsorção no carvão ativado. Resultado oposto era esperado, uma vez que o carvão ativado possui uma área específica bastante alta, tendo sido, por este motivo, escolhido como controle positivo do processo de adsorção. A precipitação desses metais na presença de excesso de hidroxilas é uma hipótese para explicar este comportamento inesperado, como discutido no item 4.3. Comparando com a literatura, Chowdhury et al (2011) alcançou um Q_M de 27,78 mg/g na

remoção de Mn^{2+} por carvão ativado produzido a partir de resíduos agroindustriais, valor superior ao encontrado neste trabalho.

Li et al. (2010) estudaram a adsorção de Mn^{2+} em folhas termicamente decompostos a $250^{\circ}C$ por 5 horas e encontraram capacidades máximas de adsorção na faixa de 61-66 mg/g. Para a casca de castanha-do-brasil carbonizada a $250^{\circ}C$ (CC250) a capacidade máxima de adsorção verificada para o Mn^{2+} foi de 39,62 mg/g e para a carbonizada a $450^{\circ}C$ (CC450), 49,60 mg/g.

Sangnark e Noomhorm (2003) encontraram Q_M que variaram de 4,93 mg/g a 0,17 mg/g para adsorção de Ca^{2+} no bagaço de cana tratado com peróxido de hidrogênio e com tamanho de partículas entre 100 e 200 mesh. Esses são valores muito inferiores aos contatados para o bagaço de cana utilizado no trabalho.

Os maiores valores da constante a_L foram observados para: CATV (0,065 L/mg para Cu^{2+}), AISP (0,3 L/mg para Zn^{2+}), CC450 (0,045 L/mg para Mn^{2+}) e CC250 (0,13 L/mg para Ca^{2+}). Shukla e Roshan (2005) encontraram valores de a_L que variaram de 0,251 L/mg a 0,0019 L/g para adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} em cascas de amendoim e serragem. Esses valores encontram-se nas faixas verificadas para os resíduos agroindustriais amazônicos.

O parâmetro adsorvidade do soluto (K_L) apresentou uma variação de 4,44 L/g para Cu^{2+} em CC450 a 0,05 L/g para Mn^{2+} em AISP. De acordo com Ruthven (1984), quanto maior o valor de K_L , maior a afinidade do adsorvente pelo adsorbato. Os maiores valores de K_L foram encontrados para o Cu^{2+} , na maioria das fibras estudadas. Para Mn^{2+} , Afkhami, Saber-Tehrani e Bagheri (2010) encontraram um K_L de 0,743 L/g; Ong, Seng e Lim (2007) encontraram 2,48 L/g para adsorção de Cu^{2+} , em casca de arroz sem modificação química.

Em relação aos parâmetros estimados pela equação de Freundlich, a extensão e o grau de favorecimento da adsorção podem ser expresso pela constante b_F , que indica adsorção favorável quando seus valores estão compreendidos entre 0,1 e 1,0 (TREYBAL, 1981). De acordo com os resultados de b_F (Tabela 5), a adsorção dos metais sobre os resíduos agroindustriais mostrou-se favorável para todos os resíduos agroindustriais estudados, que puderam ser descritos pelo modelo de Freundlich.

A constante de Freundlich K_F é o parâmetro que mede a capacidade do adsorvente em adsorver o adsorbato, sendo que o Cu^{2+} alcançou os maiores valores de K_F em metade das fibras estudadas e que puderam ser descritos pelo modelo de Freundlich: CCPP, CCSP, CC250, AISP e CATV. Já os valores da constante de Henry, K_H , variaram de 0,65 L/g para o Zn^{2+} , em CC450 a 0,02 L/g para o Cu^{2+} , em BCSP, nas fibras que puderam ser descritas pelo modelo.

No geral notou-se que, apesar do Cu^{2+} não ter atingido as maiores porcentagens de adsorção, ele apresentou uma alta afinidade com a maioria dos resíduos agroindustriais amazônicos, como demonstram os parâmetros de Langmuir e Freundlich K_L e K_F .

Tabela 5: Parâmetros estimados de Langmuir, Freundlich e Henry para as isotermas de adsorção dos metais nos resíduos agroindustriais.

Fibras	Metais	Parâmetros estimados								
		Langmuir				Freundlich			Henry	
		Q_M (mg/g)	a_L (L/mg)	K_L (L/g)	R^2	K_F *	b_F	R^2	K_H (L/g)	R^2
CCPP	Cu ²⁺	49,06	0,010	0,52	0,92	2,05	0,54	0,93	0,23	0,86
	Zn ²⁺	108,31	0,002	0,24	0,95	0,60	0,76	0,95	0,18	0,74
	Ca ²⁺	4,13	0,031	0,13	0,53	0,67	0,32	0,56	NA **	NA
	Mn ²⁺	15,41	0,024	0,37	0,98	1,69	0,34	0,98	0,03	0,69
CCSP	Cu ²⁺	33,30	0,038	1,26	0,96	3,38	0,44	0,94	0,22	0,73
	Zn ²⁺	197,15	0,003	0,52	0,95	0,87	0,84	0,95	0,41	0,95
	Ca ²⁺	9,95	0,13	1,32	0,95	2,27	0,30	0,83	0,08	0,17
	Mn ²⁺	67,44	0,004	0,26	0,89	3,20	0,42	0,94	0,11	0,86
CC250	Cu ²⁺	13,54	0,13	1,71	0,95	2,73	0,31	0,86	0,07	0,37
	Zn ²⁺	8,65	0,004	0,36	0,99	0,76	0,75	0,99	0,22	0,98
	Ca ²⁺	NA	< 0	NA	NA	NA	> 1	NA	0,15	0,77
	Mn ²⁺	39,62	0,012	0,47	0,94	2,65	0,42	0,88	0,08	0,62
CC450	Cu ²⁺	53,74	0,083	4,44	0,98	5,98	0,49	0,94	0,77	0,77
	Zn ²⁺	318,81	0,0024	0,76	0,97	0,99	0,90	0,97	0,65	0,97
	Ca ²⁺	23,53	0,027	0,064	0,93	1,14	0,60	0,89	0,19	0,78
	Mn ²⁺	49,60	0,045	2,22	0,77	6,99	0,33	0,85	0,14	0,39
BCPP	Cu ²⁺	9,25	0,02	0,16	0,98	0,67	0,45	0,96	0,03	0,74
	Zn ²⁺	20,92	0,027	0,55	0,90	1,76	0,43	0,86	0,08	0,60
	Ca ²⁺	704,04	0,0005	0,37	0,99	0,38	0,98	0,99	0,34	0,99
	Mn ²⁺	48,39	0,004	0,21	0,97	0,71	0,63	0,94	0,08	0,86
BCSP	Cu ²⁺	NA	< 0	NA	NA	0,13	0,60	0,83	0,02	0,81
	Zn ²⁺	69,13	0,0009	0,07	0,99	0,13	0,84	0,99	0,05	0,98
	Ca ²⁺	105,69	0,0023	0,24	0,99	0,43	0,82	0,99	0,17	0,99
	Mn ²⁺	85,91	0,006	0,51	0,77	1,80	0,60	0,74	0,19	0,64

Fibras	Metais	Parâmetros estimados								
		Langmuir				Freundlich			Henry	
		Q _M (mg/g)	a _L (L/mg)	K _L (L/g)	R ²	K _F *	b _F	R ²	K _H (L/g)	R ²
ATPP	Cu ²⁺	NA	0,00	NA	NA	0,20	1,00	0,99	0,20	0,99
	Zn ²⁺	NA	0,00	NA	NA	0,20	1,00	0,99	0,20	0,99
	Ca ²⁺	30,05	0,007	0,21	0,99	0,23	0,91	0,99	0,20	0,99
	Mn ²⁺	NA	< 0	NA	NA	0,20	1,00	0,99	0,20	0,99
AASP	Cu ²⁺	9,28	0,043	0,40	0,98	1,24	0,3	0,90	0,04	0,50
	Zn ²⁺	122,65	0,0013	0,16	0,97	0,30	0,84	0,98	0,13	0,97
	Ca ²⁺	14,67	0,03	0,49	0,99	1,39	0,45	0,98	0,11	0,78
	Mn ²⁺	125,03	0,0016	0,19	0,92	0,38	0,81	0,91	0,13	0,90
AISP	Cu ²⁺	24,79	0,02	0,50	0,95	1,71	0,47	0,95	0,12	0,79
	Zn ²⁺	2,53	0,30	0,76	0,99	0,79	0,27	0,85	NA	NA
	Ca ²⁺	10,78	0,066	0,71	0,92	1,07	0,45	0,92	0,08	0,83
	Mn ²⁺	159,83	0,0003	0,05	0,99	0,06	0,96	0,99	0,05	0,99
CATV	Cu ²⁺	9,38	0,065	0,60	0,97	2,13	0,27	0,94	0,04	0,39
	Zn ²⁺	10,37	0,07	0,69	0,99	1,14	0,49	0,98	0,15	0,80
	Ca ²⁺	8,9	0,05	0,44	0,99	1,17	0,39	0,94	0,62	0,62
	Mn ²⁺	23,17	0,006	0,14	0,95	0,60	0,54	0,89	0,04	0,76
CELU	Cu ²⁺	NA	0,00	NA	NA	NA	1,00	0,99	0,20	0,99
	Zn ²⁺	NA	< 0	NA	NA	NA	> 1	NA	0,20	0,99
	Ca ²⁺	NA	0,00	NA	NA	NA	1,00	NA	0,2	0,99
	Mn ²⁺	NA	0,00	NA	NA	NA	1,00	0,99	0,20	0,99

*(mg/g).(L/mg)^{1/b}, ** Não ajustado

4.4 SELETIVIDADE DOS RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS

Pode-se sugerir duas possíveis aplicações para os resíduos agroindustriais estudados: 1) serem utilizados como suplemento e/ou ração animal com o intuito de diminuir a biodisponibilidade da OTA, sem que a fibra se torne um fator antinutricional; 2) a sua utilização no tratamento de águas residuárias, removendo metais tóxicos das mesmas.

Todos os metais estudados neste trabalho são micronutrientes importantes para o metabolismo humano, desenvolvem diversas funções no organismo: estruturais, regulatórias e enzimáticas (OLIVEIRA & MARCHINI, 1998). As fibras dietéticas têm sido associadas a impactos negativos na biodisponibilidade de minerais, pois são capazes de adsorver micronutrientes como cálcio e magnésio em sua superfície (SANGNARK; NOOMHORM, 2003). Por outro lado, alguns micronutrientes podem ser tóxicos tanto para o homem quanto para animais quando ingeridos em altas concentrações, como cobre e zinco (McLAUGHLING; PARKER; CLARKE, 1999).

Os resíduos agroindustriais mostraram-se seletivos na adsorção de OTA e íons, adsorvendo em maior ou menor quantidade dependendo do adsorbato analisado. Considerou-se que aqueles que adsorveram até 30% do valor inicial de cada metal não constituem um fator antinutricional para a biodisponibilidade do mesmo.

Neste contexto, os resíduos de bagaço de cana de açúcar, que adsorveram menos de 30% dos metais Cu^{2+} e Zn^{2+} presentes no meio, mas conseguiram adsorver entre 30% e 40% da OTA, podem ser utilizados como suplementos e/ ou em ração animal com o intuito de reduzir a disponibilidade da micotoxina sem se tornarem um fator antinutricional para esses dois micronutrientes.

Os resíduos de casca da castanha-do-brasil não representam um fator antinutricional para ingestão de Ca^{2+} e Mn^{2+} , mas foram eficientes em adsorver 45% da OTA presente no meio, podendo também ser promissora sua utilização como um suplemento ou como ração animal para reduzir a biodisponibilidade da OTA.

Os caroços de açaí foram menos eficientes na adsorção da micotoxina; por outro lado, apresentaram uma porcentagem de remoção dos metais acima de 30%. Seu uso poderia ser destinado ao tratamento de efluentes para remoção de metais pesados presentes, em leito fixo.

A casca da castanha-do-brasil carbonizada a 450°C (CC450) foi o adsorbente que demonstrou menor seletividade entre os adsorbatos avaliados, pois, com exceção do Ca^{2+} , foi o resíduo que adsorveu a OTA e os minerais em maior quantidade. Sua aplicação pode ser

destinada tanto para uso suplementar quanto na composição de um filtro para tratamento de águas residuárias de diferentes indústrias, dependendo do objetivo.

A casca da castanha-do-brasil carbonizada a 250°C (CC250), por outro lado, mostrou seletividade em relação á adsorção dos metais e da OTA. Ela foi capaz de remover 80% da OTA e 50% de todos os metais presentes no meio (não apresentando, entre eles, diferença estatística), podendo se tornar um fator antinutricional, se usado como suplemento. Mesmo não tendo sido tão eficiente na remoção de metais quando comparada á CC450, ainda assim sua utilização pode ser promissora para este fim.

Os resíduos remanescentes do processo de adsorção podem ser remanejados para outros fins, aqueles provenientes da remoção de poluentes e diminuição da matéria orgânica em efluentes industriais podem ser aplicados como biomassa na produção de energia e na produção de ração animal.

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície dos resíduos utilizados como adsorventes deve ser realizada a fim de entender o exato processo de adsorção que ocorre em cada adsorbato estudado, permitindo assim explicar a seletividade dos mesmos em cada resíduo da agroindústria amazônica.

5. CONCLUSÕES

Os resíduos agroindustriais amazônicos estudados apresentaram uma alta composição de fração lignocelulósica, acima de 60% e as frações de hemicelulose, celulose e lignina variaram com o tipo de resíduo, época de coleta e localidade, sendo o resíduo casca da castanha-do-brasil o que apresentou a menor razão celulose:lignina.

As cascas da castanha-do-brasil que sofreram tratamento térmico a 250°C e 450°C adquiriram área específica de BET, sendo o maior valor encontrado após tratamento a 450°C.

Verificou-se uma maior porcentagem de adsorção da ochratoxina A à medida que a razão celulose:lignina diminuiu. Mesma tendência não foi verificada para os íons.

A maior porcentagem de adsorção da OTA foi encontrada para o resíduo CC450, o qual também foi o mais eficiente em remover os íons bivalentes do meio, com exceção do Ca^{2+} .

Os dados de equilíbrio de adsorção da OTA e dos metais puderam ser descritos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Henry.

Os resíduos apresentaram seletividade na adsorção da OTA e dos metais bivalentes.

Constatou-se que os resíduos de bagaço de cana de açúcar, bem como o resíduo casca da castanha-do-brasil podem ser destinados ao uso como suplemento alimentar e/ou ração animal por terem adsorvido mais OTA do que os metais.

Os caroços de açaí podem ser destinados ao tratamento de efluentes, uma vez que eles não apresentaram taxas de remoção da OTA muito altas.

As cascas da castanha-do-brasil carbonizadas apresentam uma promissora aplicação tanto no tratamento de efluentes industriais, para remoção de íons bivalentes do meio, quanto para uso como suplementação alimentar e/ou ração animal para diminuir a disponibilidade da OTA.

Como perspectiva da pesquisa, estudos sobre a caracterização química dos adsorventes e propriedades iônicas dos metais, bem como o estudo *in vivo* da biodisponibilidade dos adsorbatos após o consumo dessas fontes de fibra devem ser realizados a fim de mostrar a real aplicabilidade e destino de cada resíduo agroindustrial amazônico.

REFERÊNCIAS

AFKHAMI, A., SABER-TEHRANI, M., BAGHERI, H. Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 835-344. 2010.

AGOUBORDE, L., NAVIA, R. Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 536-544. 2009.

ALAMAR, P. D. **Caracterização do perfil de fibras em resíduos agroindustriais amazônicos e de sua capacidade de adsorção seletiva**. 79f. Dissertação de mestrado (Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.

ALOULO, F.; BOUFI, S.; LABIDI, J. Modified cellulose fibers for adsorption of organic compound in aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v.52, n.2, p. 332-342. 2006.

ALTMAN, R. F. A. O caroço de açaí (*Euterpe oleracea*, Mart.). **Boletim Técnico do Instituto Agrônomo do Norte**, v. 31, p. 109-111, Belém, Brasil, 1956.

ANDERSON, J. W.; BAIRD, P.; DAVIS, R. H.; FERRERI, S.; KNUDTSON, M, et al. Health benefits of dietary fiber. **Revista de Nutrição**, v.67, n.4, p.188-205. 2009.

ANDREWS, D. H., KOKES, R. J. **Química geral**. Rio de Janeiro: Livro Técnico S.A, 1968.

AOUDIA, N.; CALLU, P.; GROSJEAN, F.; LARONDELLE, Y. Effectiveness of mycotoxin sequestration activity of micronized wheat fibres on distribution of ochratoxin A in plasma, liver and kidney of piglets fed a naturally contaminated diet. **Food and Chemical Toxicology**, v.47, p. 1485-1489. 2009.

BAILEY, M.J; BIELY, P; POUTANEN, K. Interlaboratory testing of methods for assay of xylanase activity. **Journal of Biotechnology**, New York. v.23, n.3, p.257 – 271. 1992.

BATZIAS, F.A.;SIDIRAS, D. K. Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems, **Journal of Hazardous Materials**, v.18, p. 167–174. 2004.

BLÁZQUEZ, G., MARTÍN-LARA, M. A., DIONISIO-RUIZ, E., TENORIO, G., CALERO, M. Evaluation and comparison of the biosorption process of copper ions onto olive stone and pine bark. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.17, n. 5-6, p. 824-833. 2011.

BOTELHO, L.; CONCEIÇÃO, A. CARVALHO, V. D. Caracterização de fibras alimentares da casca e cilindro central do abacaxi “smooth cayenne”. **Revista de Ciências Agrotécnicas**. Lavras, v.26, n.02, p.362-367. 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde, Agência de Vigilância Sanitária. Resolução n. 274, de 15 de Outubro de 2002. Regulamento técnico sobre os limites máximos de aflatoxinas admissíveis no leite, amendoim e milho. **Diário Oficial da república Federativa do Brasil**, Brasília, 2002.

BROWN JUNIOR, R. M; SAXENA, I. M. **Cellulose: molecular and structural biology: selected articles on the synthesis and applications of cellulose**. Netherlands: springer, 2007. 379p.

BROWN, P. A., GILL, S. A., ALLEN, S. J. Metal removal from wastewater using peat. **Water Research**, v. 34, p. 3907-3916. 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319. 1938.

BURKITT, D. P.; TROWELL, H. C. **Refined Carbohydrate Foods and Disease: Implications of Dietary Fiber**. Londres, Inglaterra: Academic Press. 1975.

BUTTRISS, J. L.; STOKES, C. S. Dietary fiber and health: an overview. **Nutrition Bulletin**, v.33, n.3, p.186-200. 2008.

CALIXTO, F. S. Fibra dietética de manzana: hacia nuevos tipos de fibras de alta calidad. **Alimentaria**, Madrid, v.04, n.01. 1993.

CASTRO, A. M.; PEREIRA, J. N. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v.33, n.01, p.181-188. 2010.

CHO, S. S; SAMUEL, P. **Fiber Ingredients: Food applications and health benefits.** Washington, D.C: CRC Press. 1st edition. 2009. 480p.

CHOWDHURY, Z. Z., ZAIN, S. M., KHAN, R. A., AHMAD, A. A., ISLAM, M. S., ARAMI-NIYA, A. Application of central composite design for preparation of Kenaf fiber based activated carbon for adsorption of manganese (II) ion. **International Journal of the Physical and Sciences**, v. 6, n. 31, p. 7191-7201. 2011.

COONEY, D.O. **Adsorption Designer for Wastewater Treatment.** Lewis Publishers, London, England, UK, pp. 45–190, 1999

CUSSLER, E.L. **Diffusion. Mass transfer in fluid systems.** 2nd Ed. Cambridge University Press. 1997. 580p.

DA SILVA, R; FRANCO, C.M.L; GOMES, E. Pectinases, Hemicelulases e Celulases, Ação, Produção e Aplicação no Processamento de Alimentos: Revisão. **Boletim da SBCTA**, v.3, n.12, p. 249 – 260. 1997.

DAKOVIĆ, A., TOMAŠEVIĆ-ĆANOVIĆ, M., DONDUR, V., ROTTINGHAUS, G. E., MEDAKOVIĆ, V., ZARIĆ, S. Adsorption of mycotoxin by organozeolites. **Colloids and Surface**, v. 46, n. 1, p. 20-25. 2005.

DEBIER, C.; CROCKER, D. E.; HOUSER, D. S.; BERGHE, M. V.; FOWLER, M.; MIGNOLET, E.; TILLESSE, T.; REES, J.; THOMÉ, J.; LARONDELLE, Y. Differential changes of fat-soluble vitamins and pollutants during lactation in northern elephant seal mother-pup pairs. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part A**, v. 162, p.323-330. 2012.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229. 2008.

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

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

DRAGACCI, S., FAVROT, M., FREMY, J., MASSIMI, C., PRIGENT, P., BOUDERGUE, C., BUREL, C. **Review of mycotoxin-detoxifying agents used as feed additives: mode of action, efficacy and feed/food safety.** Scientific Report submitted to EFSA, n. 178, 2009.

DUARTE, S. C., PENA, A., LINI, C. M. A review on ochratoxin A occurrence and effects of processing of cereal and cereal derived food products. **Food Microbiology**, v. 27, n. 2, p. 187-198. 2010.

EGOSHI, K.; NAKAOKA, H.; OKA, T.; ABO, K. Adsorption of heterocyclic aromatic amines by low molecular weight cellulose. **Journal of Food Hygienic Society**, Japan, v. 38, p.435–440. 1997.

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

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

EUROPEAN UNION. Commission Regulation (EU), n. 594, de 5 de Julho de 2012. Maximum levels of the contaminants ochratoxin A, non dioxin-like PCB's and melamine in foodstuffs. **Official Journal of the European Union**, 2012.

FEBRIANTO, J.; KOSASIHA, A. N.; SUNARSOB, J; JUA, Y. -H.; INDRASWATI, N.; ISMADJIA, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616–645. 2009.

FERGUSON, L.R.; ROBERTON, A.M.; WATSON, M.E.; KESTELL, P.; HARRIS, P.J. The adsorption of a range of dietary carcinogens by α -cellulose, a model insoluble dietary fiber. **Mutation Research**, v. 319, p.257–266. 1993.

FERGUSON, L.R.; ROBERTON, A.M.; WATSON, M.E.; TRIGGS, C.M.; HARRIS, P.J. The effects of a soluble-fibre the adsorption of carcinogens fibres polysaccharide on to insoluble dietary. **Chemico-Biological Interactions**, v. 95, p. 245-255. 1995.

FU, P., YI, W., BAI, X., LI, Z., HU, S., XIANG, J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 17, p. 8211-8219. 2011.

FUKUSHIMA, S. R.; HATFIELD, R. D. Espectros de duas formas de lignina obtidos por ressonância magnética nuclear. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 4, p. 505-511. 2003.

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

GARCIA-FALCON, M.S.; GONZÁLEZ AMIGO, S.; LAGE YUSTY, M.A.; LOPEZ DE ALDA, M. J. V.; SIMAL LOZANO, J. Enrichment of benzo[*a*]pyrene in food products and determination by High-Performance Liquid Chromatography-Fluorescence detection. **Journal of chromatography**, v.38. 1996.

GARDEA-TORRESDEY, J. L., de la ROSA, G., PERALTA-VIDEA, J. R. Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy-metals: a review. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, p. 801-813. 2004.

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

GLAZER, A. N.; NIKAIDO, H. **Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology**. Ed. W.H. Freeman and Company, cap. 10, p. 335-357, New York, 1995.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: Operações de Transferência de Massa**. v.4, São Paulo: Reynaldo Gomide, 1988.

GREGS, S. J.; SING, K. S W. **Adsorption, surface area and porosity**. Academic Press, London and New York, 1967.

HAAS, P.; ANTON, A.; FRANCISCO, A. Câncer de colo retal no Brasil: consumo de grãos integrais como prevenção. **Revista Brasileira de Análises Clínicas**, v. 36, n.03, p.231-235. 2007.

HALTRICH, D; NIDETZKY, B; KULBE, K.D; STEINER, W; ZUPANCIC, S. Production of fungal xylanases. **Bioresource Technology**, v.58, p.137 – 161. 1996.

HARMITA, H., KARTHIKEYAN, K. C., PAN, X. Copper and cadmium sorption onto kraft and organosolv lignins. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 24, p. 6183-6191. 2009.

HARRIS, P. J.; SASIDHARAN, V. K.; ROBERTON, A. M.; TRIGGS, C. M.; BLAKENEY, A. B.; FERGUSON, L. R. Adsorption of a hydrophobic mutagen to cereal brans and cereal bran dietary fibres. **Mutation Research**, v.412, p.323-331. 1998.

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**. v.18, p.1134-1142. 2010.

HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. **Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites** Volume 4. Kluwer Academic Publishers, 2004. 335p.

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

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**, v. 291, p. 829-839. 2006.

HOLLEBEECK, S.; BORLON, F.; SCHNEIDER, Y.; LARONDELLE, Y.; ROGEZ, H. Development of a well-defined in vitro digestion method based on standard food matrix digestion using surface methodology. **Food Chemistry**, v. 138, n. 2-3, p. 1936-1944. 2013.

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A. **Princípios 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. **African Journal of Biotechnology**, v.2, n.12, p. 602-619. 2003.

INBARAJ, B.S.; CHIU, C.P.; CHIU, Y.T.; HO, G.H.; YANG, J.; CHEN, B.H. Effect of pH on Binding of Mutagenic Heterocyclic Amines by the Natural Biopolymer Poly(ζ -glutamic acid). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.6452-6459. 2006.

INGLESAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, ion Exchange and catalysis: Design of operations and environmental applications**. Elsevier, 2006 614p.

IUPAC. **Manual of symbols and terminology of colloid surface**. Butter-worths, Londres, 1982.

JUNIOR, O. K., GURGEL, L. V. A., de MELO, J. C. P., BOTARO, V. R., MELO, T. M. S., de FREITAS, G. L. F. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1291-1297. 2006.

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

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites Green Chemistry and Technology**. Berlin: Springer-Verlag BerlinHeidelberg, 2011. 758p.

KIM, U.-J., EOM, S.H., WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. **Polymer Degradation Stability**, v. 95, p. 778–781. 2010.

KING, P., SRINIVAS, P., KUMAR, Y. P., PRASAD, V. S. Sorption of copper (II) ion from aqueous solution by *Tectona grandis* l.f. (teak leaves powder). **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1-3, p. 560-566. 2006.

KLEMM, D.; PHILIPP, B. HEINZE, T.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive Cellulose Chemistry Volume 2**. Toronto: Wiley VCH, 2004. 414p.

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**, v.40, p.1361-1402. 1918.

LEVINE JS (1996). **Biomass burning and global change**. In: Levine JS (eds) (vol. 1) Remote sensing and inventory development and biomass burning in Africa. The MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA, pp 35.

LI, Z., IMAIZUMI, S., KATSUMI, T., INUI, T., TANG, X., TANG, Q. Manganese removal from aqueous solution using a thermally decomposed leaf. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 501-507. 2010.

LI, Z., TANG, X., CHEN, Y., WEI, L., WANG, Y. Activation of *Firmiana simplex* leaf and the enhance Pb (II) adsorption performance: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 386-394. 2009.

LINDSTROM. J.; PELTONEM, M.; EROKSSON, J. G.; LOUHERANTA, A.; FOGELHOLM, M., UUSIPA, M.; TUOMILEHTO, J. High-fibre, low fat diet predicts long-term weight loss and decreased Type 2 diabetes risk: the finishing diabetes prevention study. **Diabetologia**. v.26, n.05, p.12-20. 2006.

LÓPEZ, G. ROS, G.; RINCÓN, F.; PERIAGO, M. J.; MARTINÈS, C.; ORTUÑO, J. Propiedades funcionales de La fibra dietética: Mecanismos de acción em al tracto gastrointestinal. **Archivos Latinoamericano de Nutricion**, v.47, n.3, p.203-207. 1997.

LYND, L.R.; WEIMER, P.J.; ZYL, W.; PRETORIUS, I.S. Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**. p. 506–577. 2002.

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

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

MALIK, P.K. Dye removal from waste water using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, p. 81–88. 2004.

MARTINS, M.A.; MATTOSO, L. H.C.; PESSOA, J.D.C. Comportamento térmico e caracterização morfológica das fibras de mesocarpo e caroço de açaí (*Euterpe Oleracea* Mart.). **Revista Brasileira Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 31, n. 4, p. 1150-1157. 2009.

MATTOS, L.L.; MARTINS, I.S. Consumo de fibras alimentares em população adulta. **Revista de Saúde Pública/Journal of Public Health**, v.34, n.1, p.50-55. 2000.

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

McLAUGHLIN, M. J., PARKER, D. R., CLARKE, J. M. Metals and micronutrients – food safety issues. **Field Crops research**, v. 60, n. 1-2, p. 143-163. 1999.

MICHOTTE, D.; ROGEZ, H.; CHIRINUS, R.; MIGNOLET, E.; CAMPOS, D.; LARONDELLE, Y. Linseed oil stabilization with pure natural phenolic compounds. Short Communication. **Food Chemistry**, v. 129, p. 1228-1231. 2011.

MIRANDA, I. C. **Aproveitamento energético a partir de resíduos da biomassa: bagaço e palha de cana-de-açúcar**. 199f. Dissertação de mestrado (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.

MOLIN, R., VALENTINI, M. L. **Simpósio sobre micotoxinas em grãos**. Fundação Cargill. 208p. 1999.

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

NADAROGLU, H. KALKAN, E., DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. **Desalination**, v. 251, n. 1-3, p. 90-95. 2010.

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

OLIVEIRA, J. E. D., MARCHINI, J. S. **Ciências Nutricionais**. São Paulo: Sarvier, 1998. 403p.

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**. v.155, p.507-512. 2008a.

OLIVEIRA, M. A.; PANTAROTO, S.; CEREDA, M. P. Efeito da Sanitização e de Agente Antioxidante em Raízes de Mandioca Minimamente Processadas. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 6, n. 2, p. 339-344. 2003

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**. v.152, p.073-1081. 2008b.

ONG, S. A., SENG, C. E., LIM, P. L. Kinetics of adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution on rice husk and modified rice husk. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, v. 06, p. 1765-1774. 2007.

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

PENA, R. S. **Contribuição ao estudo da adsorção de cátions por alumina ativada**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2000.

PÉREZ-GREGÓRIO, M. R. GARCÍA-FALCÓN, M. S.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v, 178, p.273-281. 2010.

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.

POLETTO, M., PISTOR, V., ZENI, M., ZATTERA. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping process. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 679–685. 2011.

POMPEU, D. R. **Adsorção de três famílias de compostos fenólicos em resinas sintéticas macroporosas**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Pará, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belém-PA. 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**, v.45, p.700-709. 2010.

RAMACHANDRA, M.; CRAWFORD, D. L.; POMETTO, I. A. L. Extracellular enzyme activities during lignocellulose degradation by *Streptomyces* spp: A comparative study of wild type and genetically manipulated strains. **Applied and environmental microbiology**, v. 53, n.12, p. 2754-2760.1987.

RINGOT, D., LERZY, B., CHAPLAIN, K., BONHOURE, J., AUCLAIR, E., LARONDELLE, Y. In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: comparison of isotherms models. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 9, p. 1812-1821. 2007.

ROBERTO, I. C.; FELIPE, M. G. A.; MANCILHA, I. M.; VITOLO, M.; SATO, S.; SILVA, S. S. Xylitol production by *Candida guilliermondii* as an approach for the utilization of agroindustrial residues. **Bioresource Technology**, Essex, n.51, p.255-257. 1995.

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

ROEHRIG, K. L. The physiological effects of dietary fiber – a review. **Food Hydrocolloids**, n.2, p. 1-18. 1998.

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.

RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York, EUA: Jhons Wiley & Sons, 1984, 453f.

SACHSLEHNER, A; NIDETZKY, B; DULBE, K.D; HALTRICH, D. Induction of mannanase, xylanase, and endoglucanase activities in *Aclerotium rolfsii*. **Applied and Environmental Microbiology**, p.594-600. 1997.

SAG, Y.; KUTSAL, T. The Simultaneous Biosorption of Cu (II) and Zn (II) on *Rhizopus arrhizus*: Application of the Adsorption Models. **Hydrometallurgy**, v. 50, p. 297-314. 1998.

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

SANCHEZ-SILVA, L., LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; VILLASEÑOR, J.; VALVERDE, J. L. Thermogravimetric-mass spectrometric analyses of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 109, p.163-172. 2012.

SANGNARK, A.; NOOMHORM, A. Effect of particle sizes on in-vitro calcium and magnesium binding capacity of prepared dietary fibers. **Food Research International**, v. 36, p. 91-96. 2003.

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

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

SERA, N.; MORITA K.; NAGASOE, M.; TOKIEDA, H. ; KITaura T.; TOKIWA,,H. Binding effect of polychlorinated compounds and environmental carcinogens on rice bran fiber. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.16, p.50– 58. 2005.

SERAA, N.; MORITA, K.; NAGASOE, M.; TOKIEDA, H.; KITaura, T.; TOKIWA, H. Binding effect of polychlorinated compounds and environmental carcinogens on rice bran fiber. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v.16, p.50-58. 2005.

SHUKLA, S. R., PAI, R. S. Adsorption of Cu (II), Ni (II) and Zn (II) on dye loaded groundnut shells and sawdust. **Separation and Purification Technology**, v. 43, n. 1, p. 1-8. 2005.

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

SOMASUNDARAN, P. **Encyclopedia of surface and colloid science**, Taylor and Francis Groupe , LLC, 2006.

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.

SOUZA, O.; SANTOS, I. E. **Importância dos resíduos agropecuários na alimentação animal. Boletim pecuário.** Disponível em: <<http://www.boletimpecuario.com.br/artigos/showartigo.php?arquivo=artigo544.txt>>. Acesso em: 11 out. 2011.

SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D., MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 257-267. 2006.

SUHAS, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2301-2312. 2007.

TA, C. A., ZEE, A., DESROSIERS, T., MARIN, J., LEVALLOIS, P., AYOTTE, P., POIRIER, G. Binding capacity of various fiber to pesticide residues under simulated gastrointestinal conditions. **Food and chemical toxicology**, v. 37, n. 12, p. 1147-1151. 1999.

TABATA, A.; YAMANE, C.; ABE, M.; SEGUCHI, M. Adsorption of xanthene food additive dyes to cellulose granules. **Cellulose**, v.18, n. 01, p. 45-55. 2011.

TAKEUCHI, M.; HARA, M.; INOUE, T.; KADA, T. Adsorption of mutagens by refined corn bran. **Mutation Research**, v.204, p.263–267. 1998.

TANGNI, E. K. **Occurrence of mycotoxins in beer, exposure assessment of consumers and development of biological detoxification options for the control of ochratoxina A during brewing.** Tese – Universidade Católica de Louvain, Louvain-la-Neuve, 2003.

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

TORTORA, G. J., GRABOWSKI, S. R. The digestive system. In **Principles of anatomy and physiology**, p. 752-805. Harper and Collins College Publishers: Califórnia, 1996.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations.** 3^a ed. McGraw-Hill International: Singapura, 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**, v.3, p.90-109. 2002.

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-FAASEEN, A.; TANGERMAN, A.; BUENO-DE-MESQUITA, B. H. Serum Bile acids and risk factors of colorectal cancer. **British Journal of Cancer**, v.90, n. 3, p. 632-634. 2004.

VAR, I., KABAK, B., ERGINKAYA, Z. Reduction in ochratoxina A levels in white wine, following treatment with activated carbon and sodium bentonite. **Food Control**, v. 19, n. 6, p. 592-598. 2008.

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**. v.133, p.61-67. 2006.

VELI, S., ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solution by using natural clay. **Journal of hazardous materials**, v. 149, n. 1, p. 226-233. 2007.

VIJAYARAGHAVAN, K. AND Y. -S. YUN. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**. v.26, p.266-291. 2008.

VOLESKY, B. Detoxification of heavy-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hidrometallurgy**, v. 59, p. 203-216. 2001.

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.

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**. v.153, p.1176-1184. 2008.

WONG, K.K.Y; TAN, L.U.L; SADDLER, J.N. **Multiplicity of β -1,4 Xylanase** in Microorganisms: Functions and Applications. *Microbiological Reviews*, v.52, n.3, p.305 – 317.1988.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., ZHENG, C., LEE, D.H., LIANG, D.T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy and Fuels**, v. 20, p. 388–393. 2006.

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

ZANGH, N.; HUANG, C.; OU, S. In vitro binding capacities of three dietary fibers and their mixture for four toxic elements, cholesterol and bile acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 236-239. 2011.

ZIEGLER, I. M; HOLMGREN, A; FORSLING, W; LINDBERG, M; RANHEIMER, M. Mechanism of the adsorption process of pinosylvin and some polyhydroxybenzenes onto the structure of lignin. **Vibrational Spectroscopy**, v. 36, n. 18. 2004.

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

ZÚÑIGA, U.F.R. **Desenvolvimento de um bioprocesso para produção de celulases específicas na cadeia produtiva do etanol de segunda geração**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

APÊNDICE A – Isotermas de adsorção da ochratoxina A e metais

As Figuras 12 a 15 apresentam as isotermas de adsorção ajustadas ao modelo de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para a ochratoxina A.

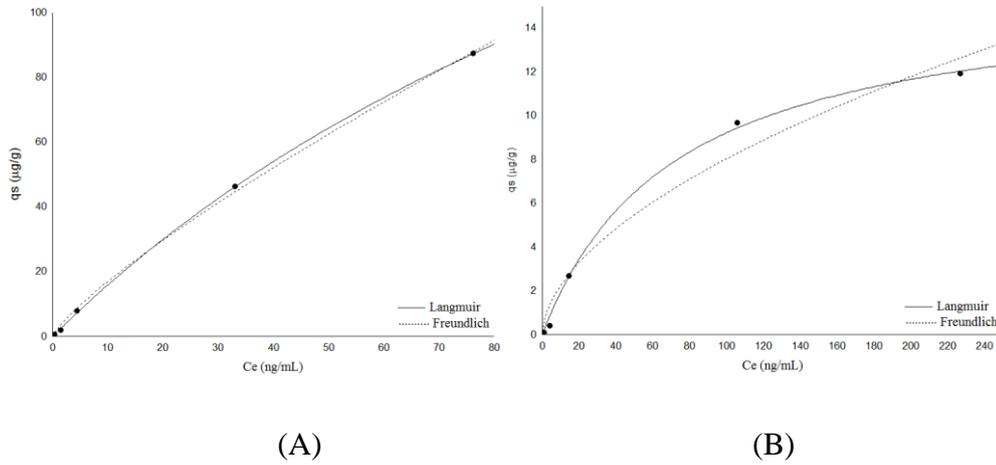


Figura 12: Isotermas de Langmuir e Freundlich para a OTA, (A) MICR, (B) CELU.

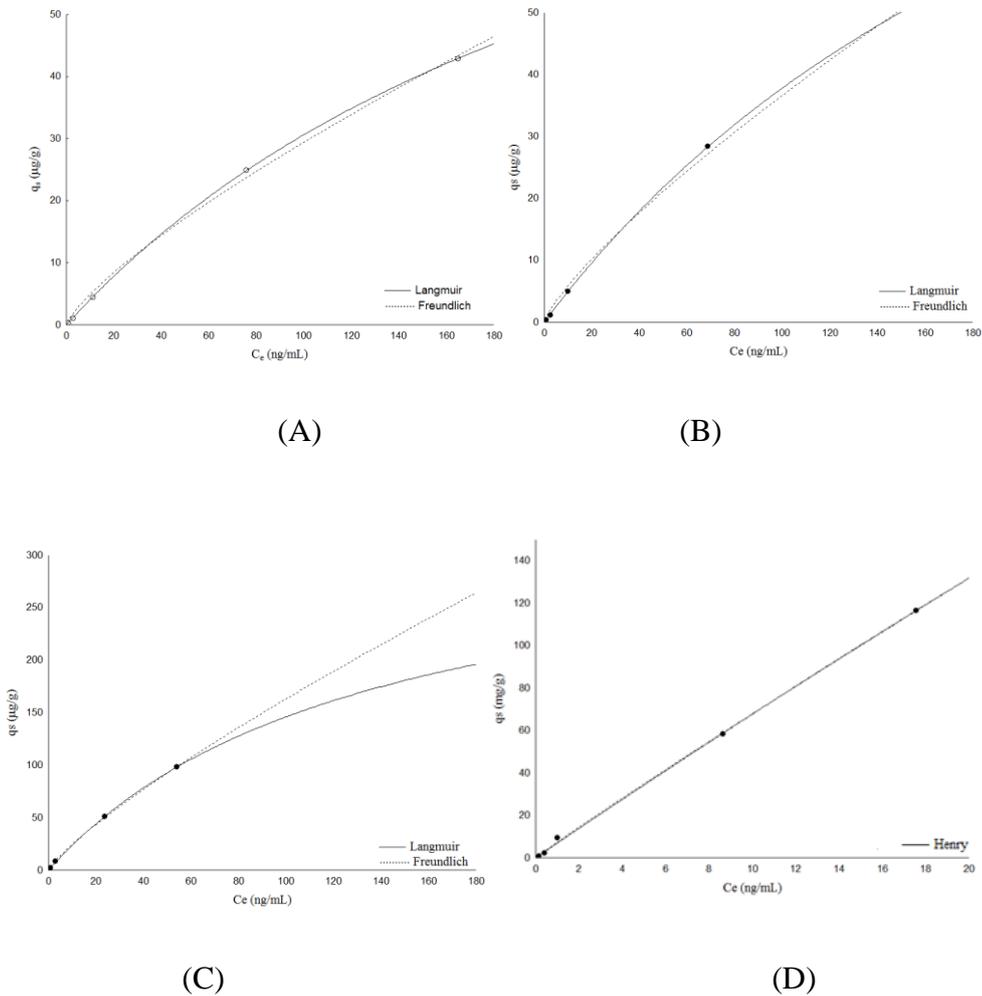


Figura 13: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para a OTA, (A) CCPP, (B) CCSP, (C) CC250 e (D) CC450.

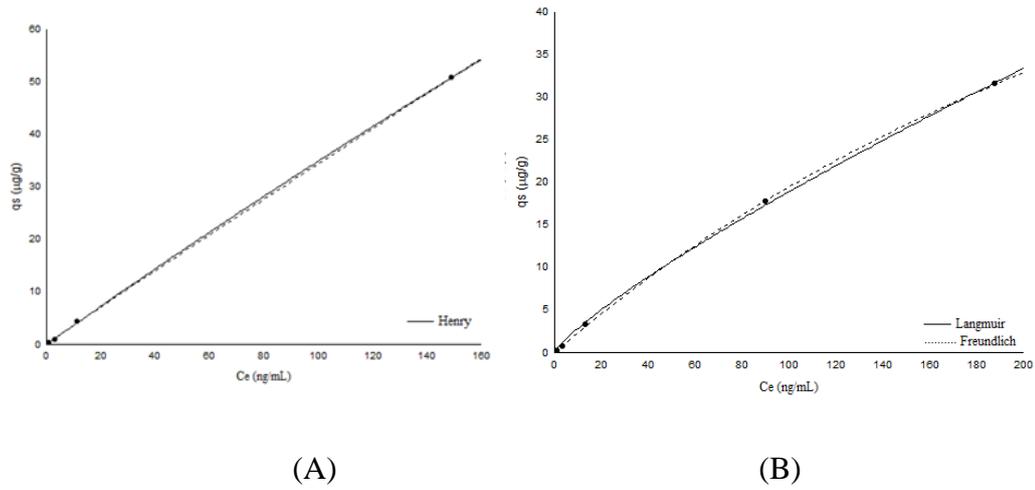


Figura 14: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para OTA (A) BCPP e (B) BCSP.

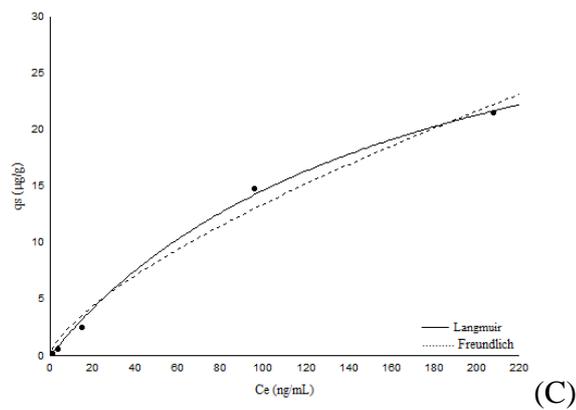
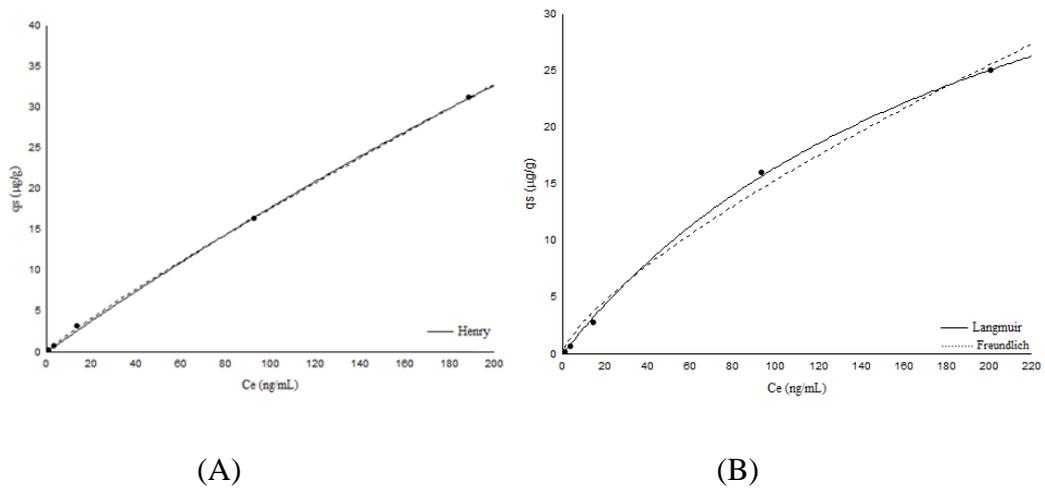


Figura 15: Isotermas de Langmuir e Freundlich e/ou Henry para a OTA, (A) ATPP, (B) AASP, (C) AISP.

As Figuras 16 a 19 apresentam as isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Cu^{2+} .

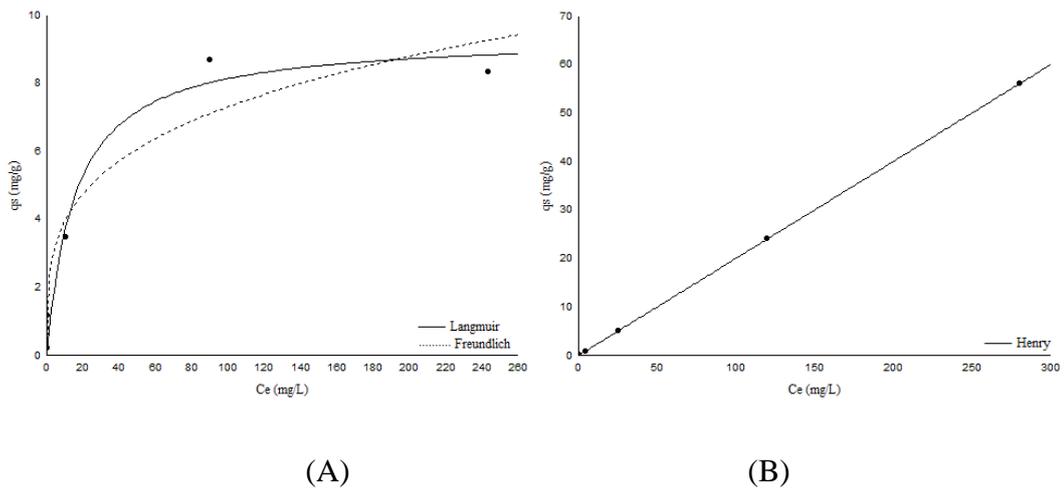
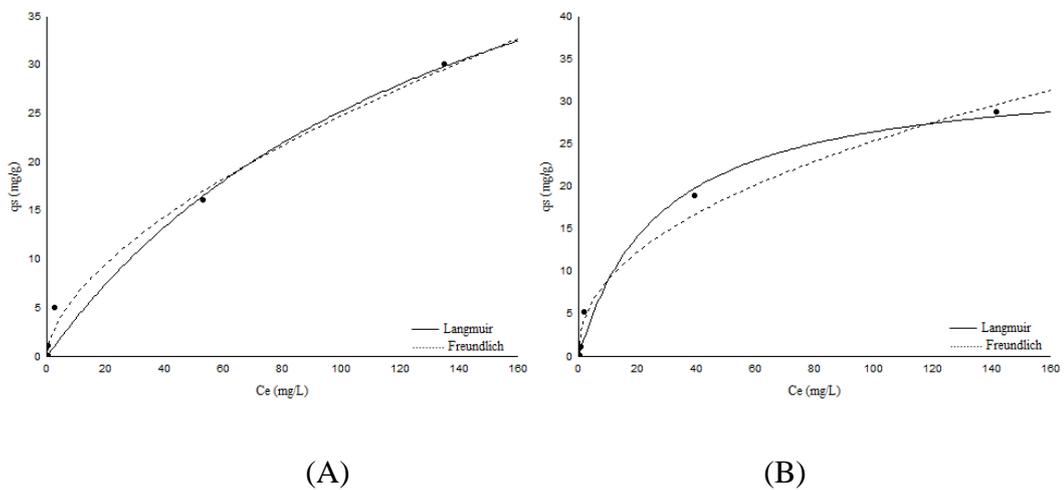


Figura 16: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Henry para o Cu^{2+} , (A) CATV, (B) CELU.



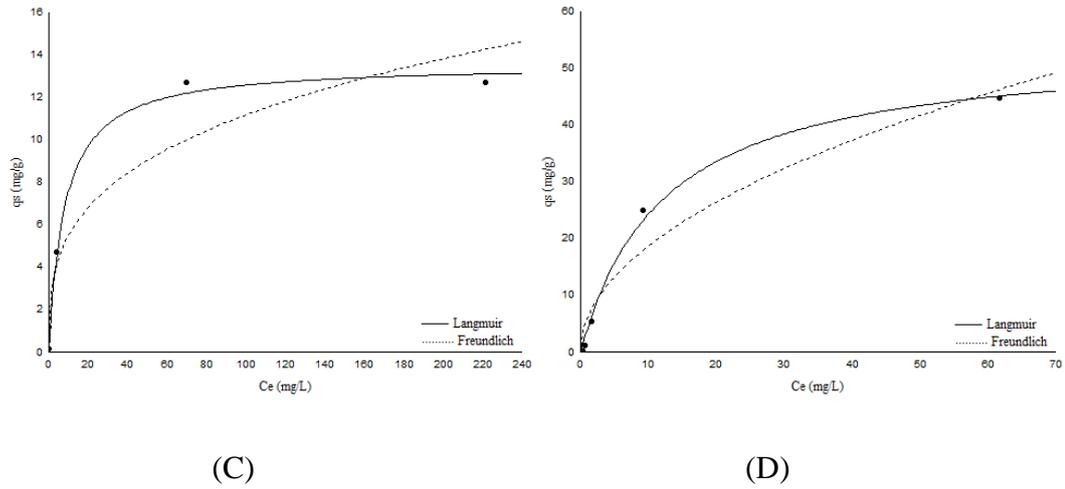


Figura 17: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Cu²⁺, (A) CCPP, (B) CCSP; (C) CC250 e (D) CC450.

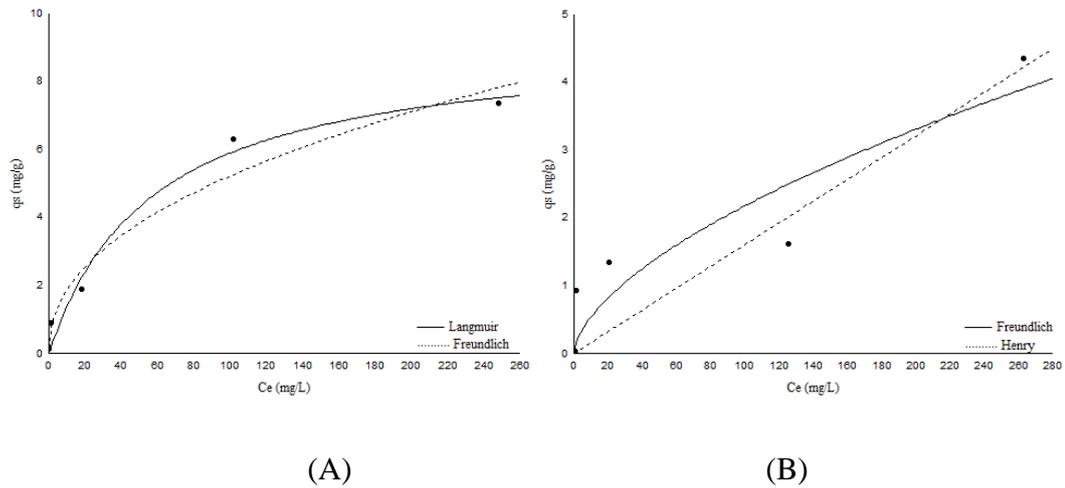
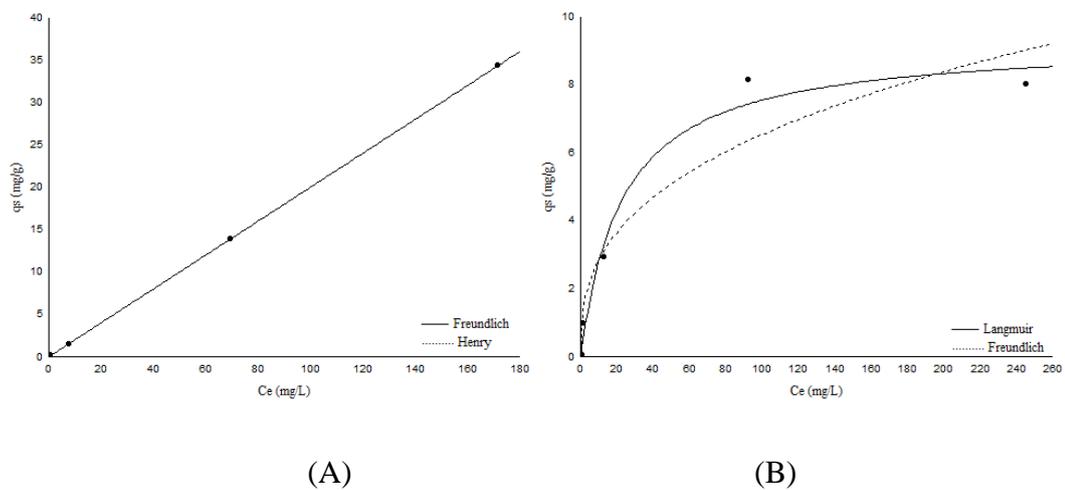


Figura 18: Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Cu²⁺, (A) BCPP, (B) BCSP.



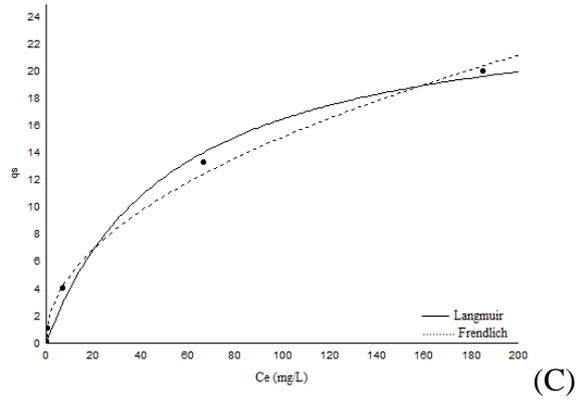
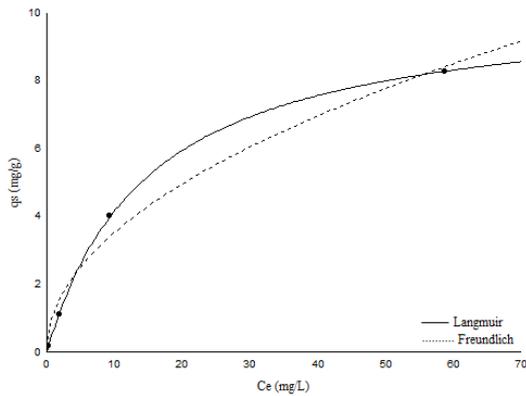
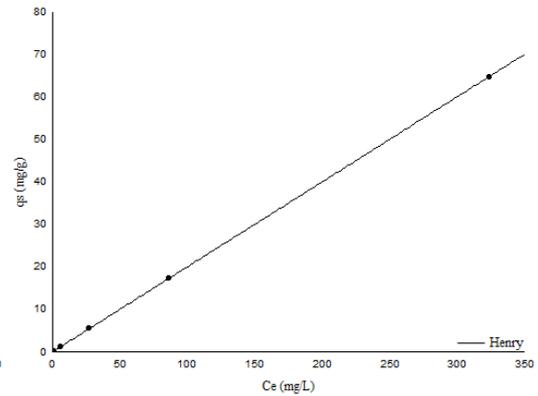


Figura 19: Isothermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Cu^{2+} , (A) ATPP, (B) AAPP; (C) AISP.

As Figuras 20 a 23 apresentam as isothermas de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Zn^{2+} .



(A)



(B)

Figura 20: Isothermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Zn^{2+} (A) CATV, (B) CELU.

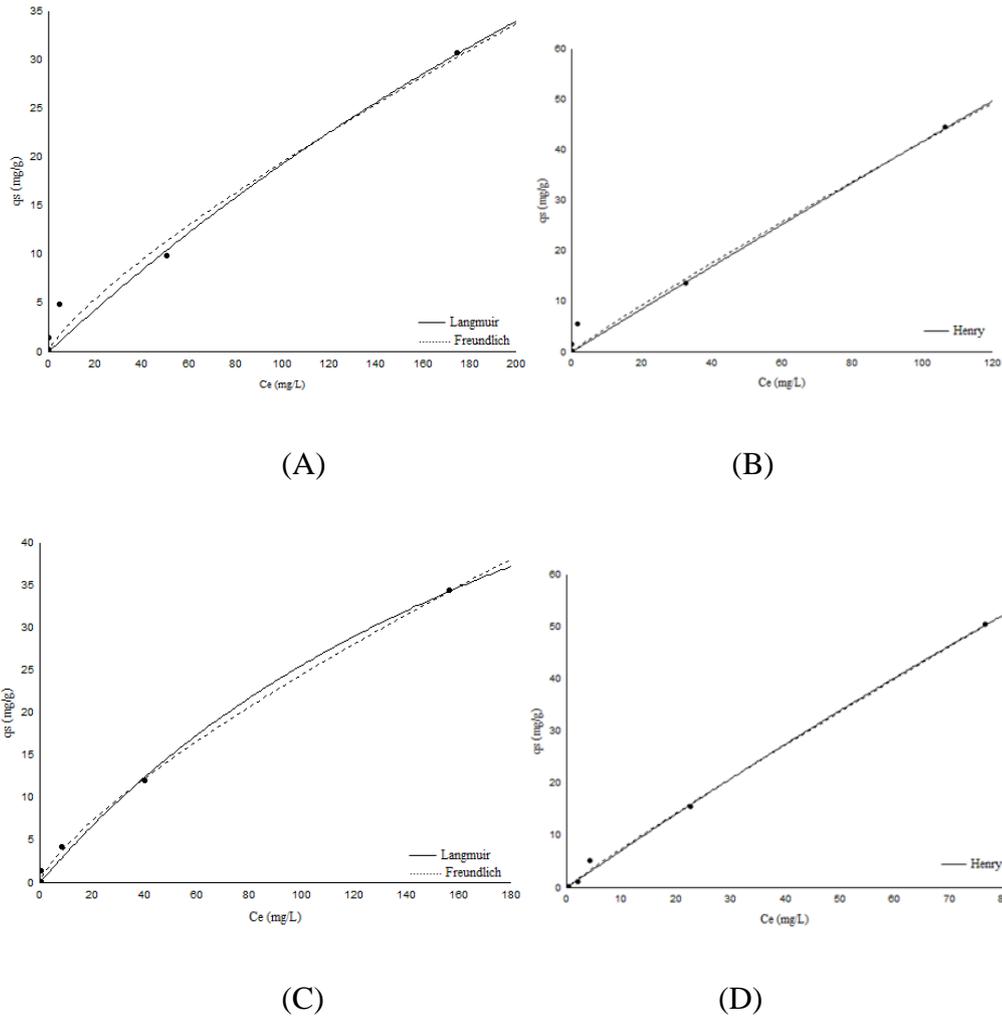


Figura 21: Isothermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Zn²⁺, (A) CCPP, (B) CCSP; (C) CC250; (D) CC450.

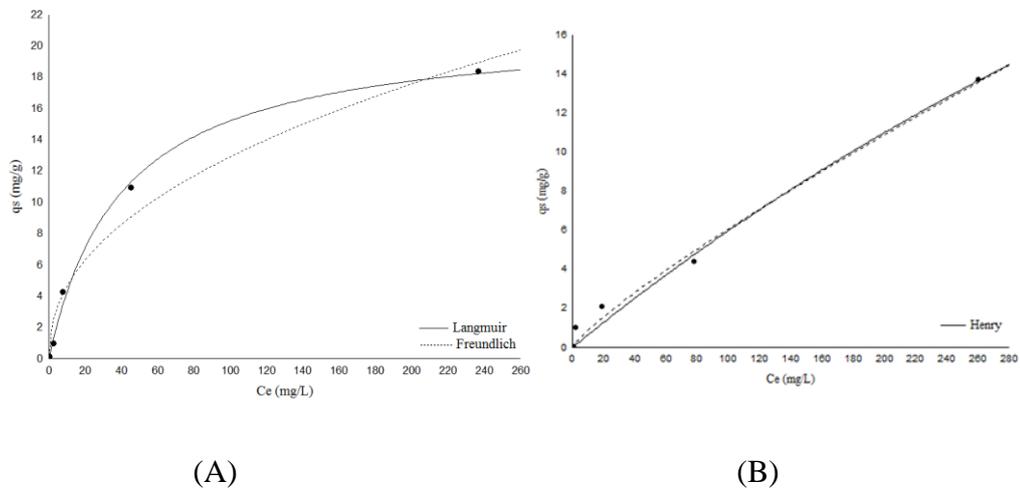


Figura 22: Isothermas de Langmuir e Freundlich para o Zn²⁺, (A) BCPP, (B) BCSP.

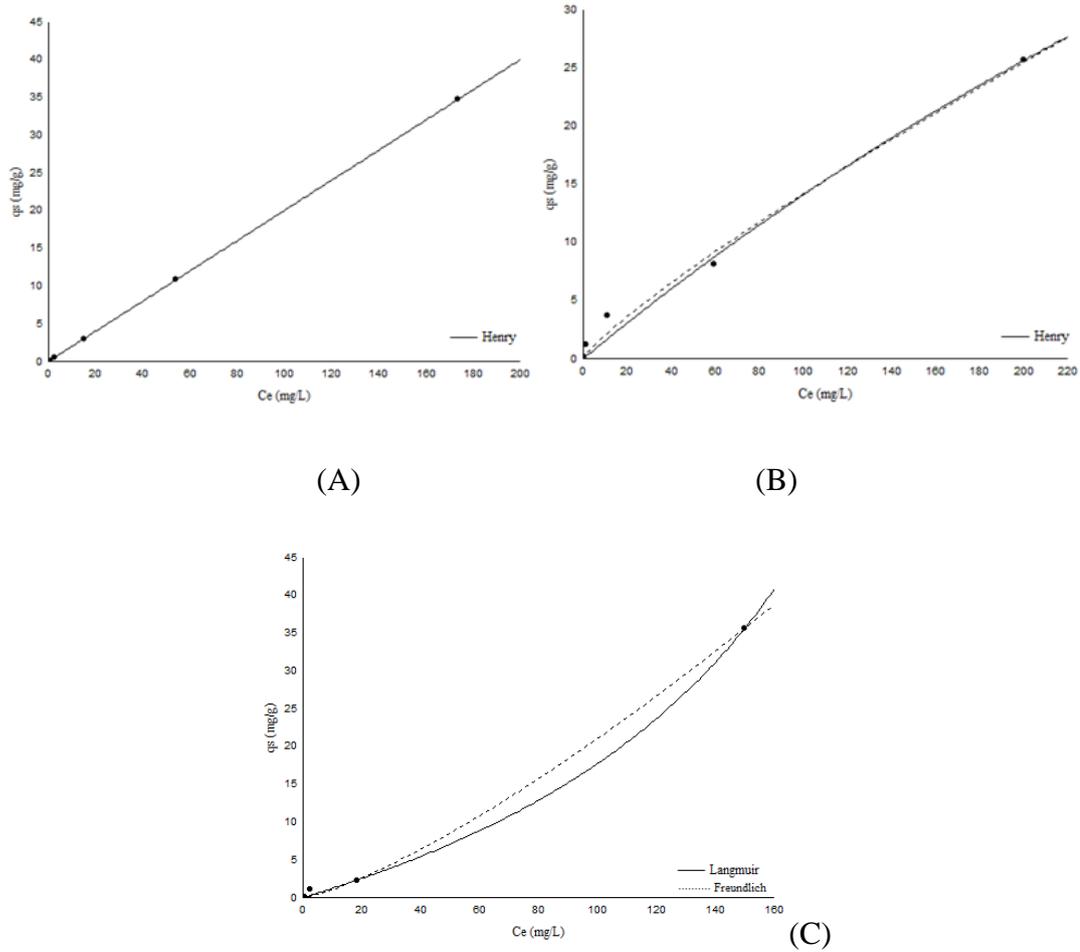
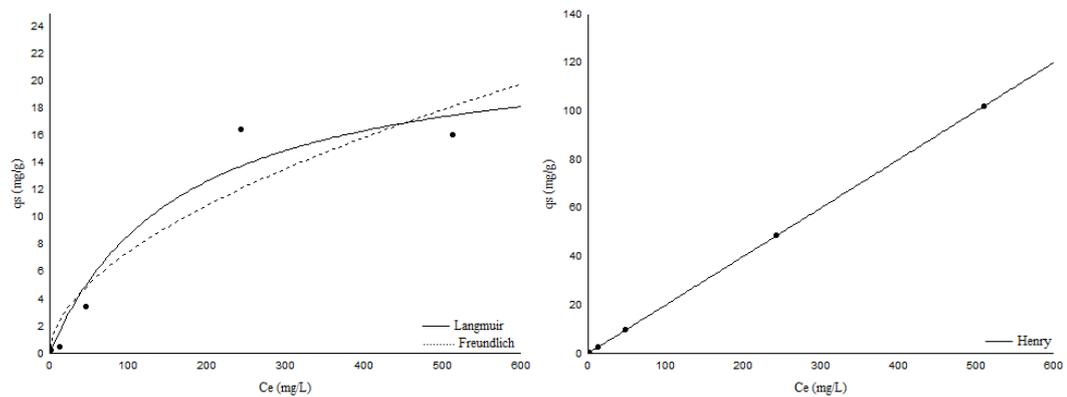


Figura 23: Isothermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Zn²⁺, (A) ATPP, (B) AASP e (C) AISP.

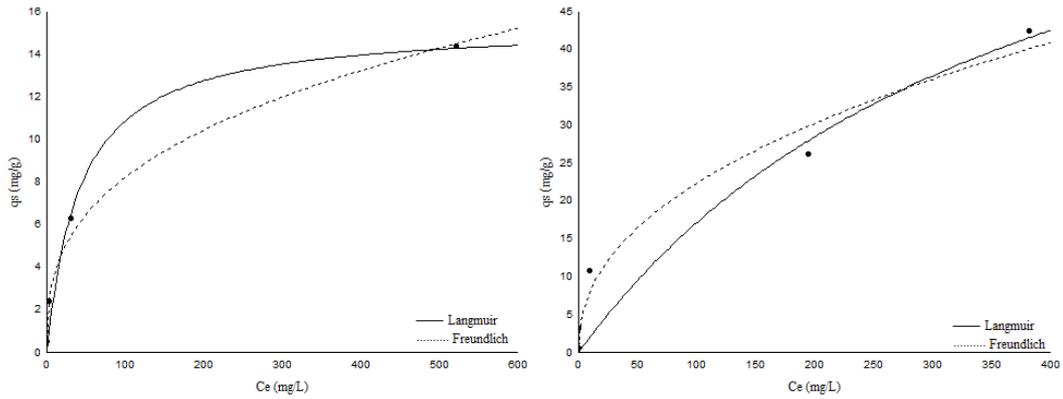
As Figuras 24 a 27 apresentam as isothermas de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Mn²⁺.



(A)

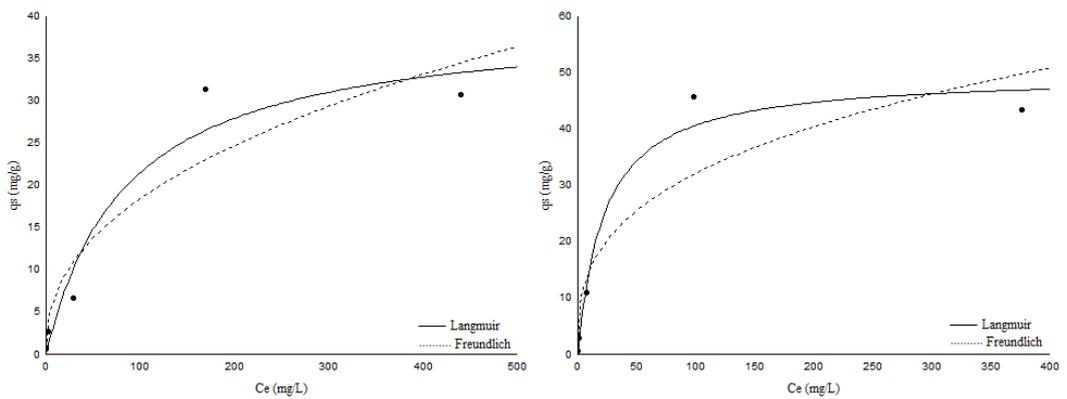
(B)

Figura 24: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Henry para o Mn^{2+} , (A) CATV, (B) CELU.



(A)

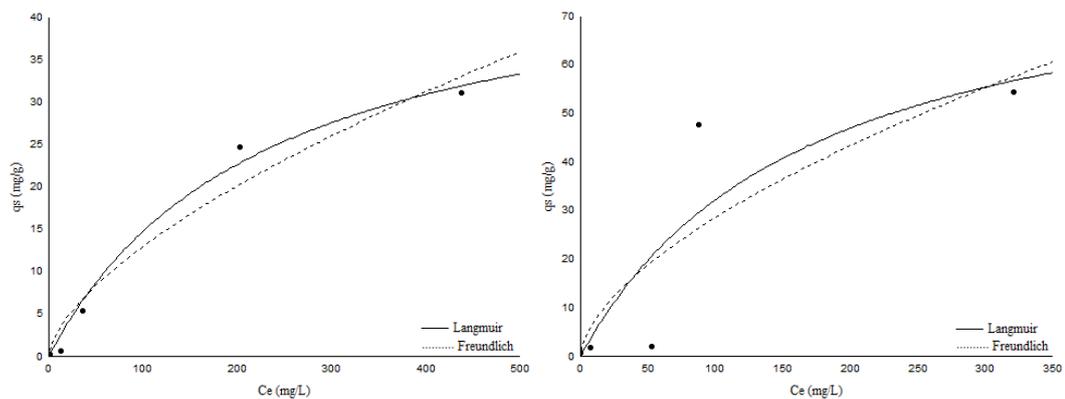
(B)



(C)

(D)

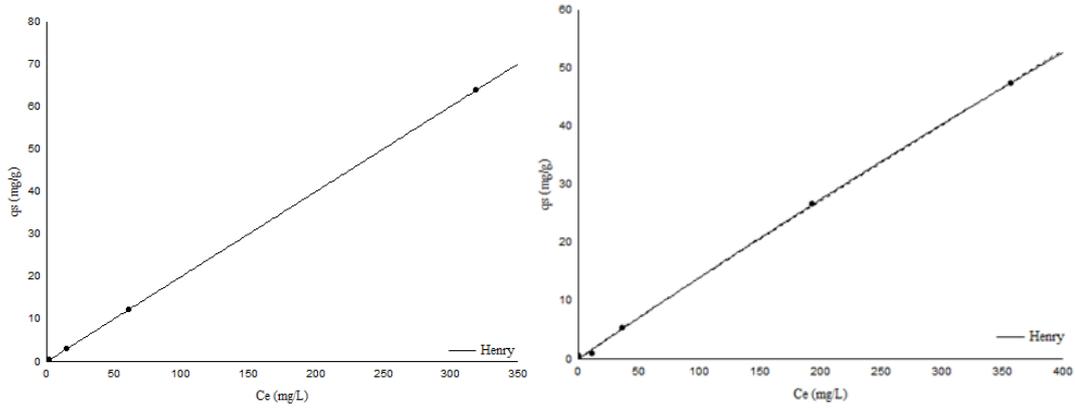
Figura 25: Isotermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Mn^{2+} , (A) CCPP, (B) CCSP, (C) CC250 e (D) CC450.



(A)

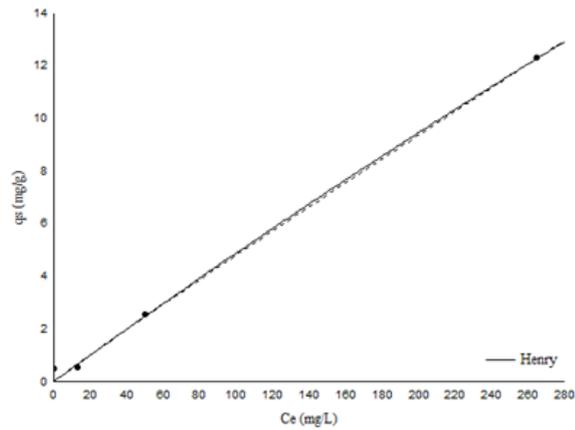
(B)

Figura 26: Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Mn^{2+} , (A) BCPP, (B) BCSP.



(A)

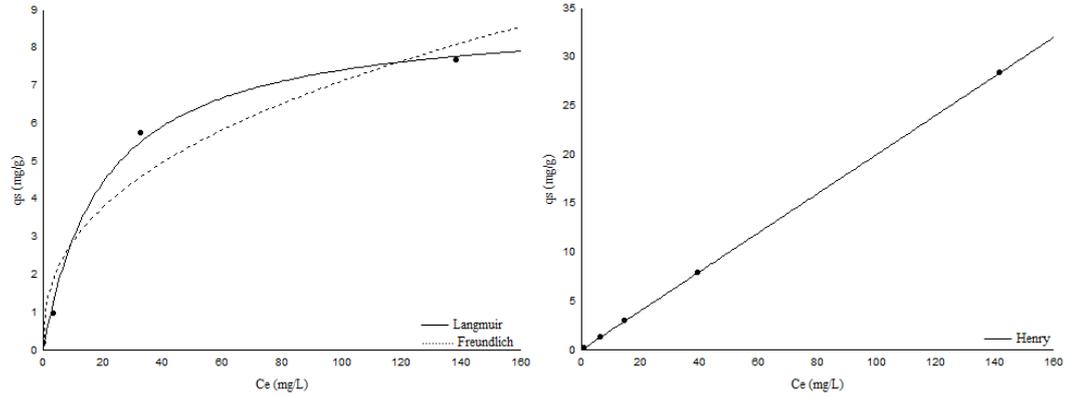
(B)



(C)

Figura 27: Isotermas de Henry para o Mn^{2+} , (A) ATPP, (B) AASP, (C) AISP.

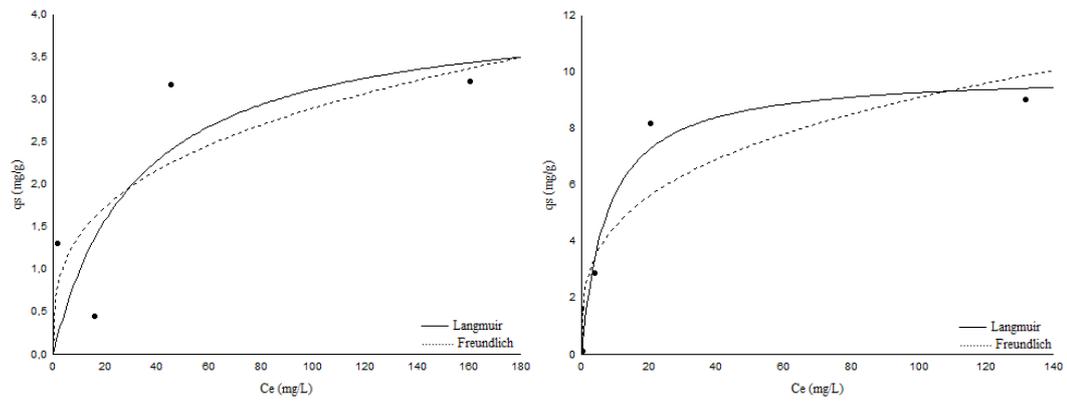
As Figuras 28 a 31 apresentam as isotermas de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Ca^{2+} .



(A)

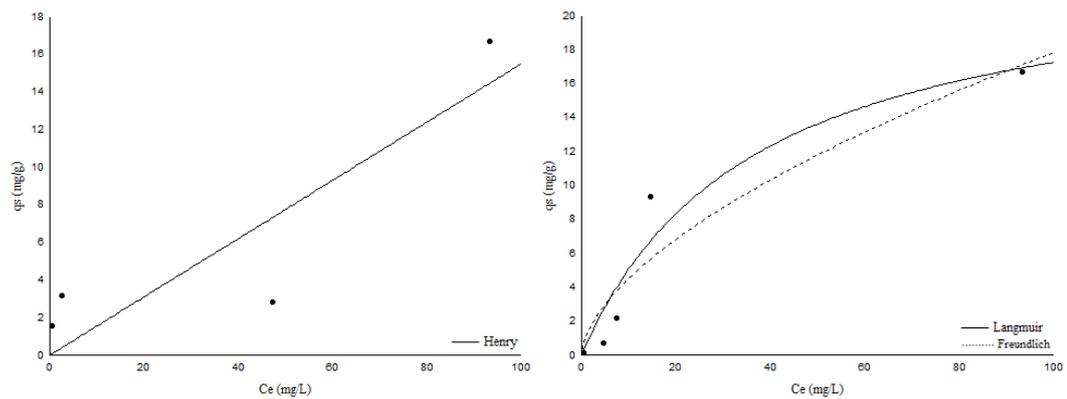
(B)

Figura 28: Isothermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Ca^{2+} , (A) CATV, (B) CELU.



(A)

(B)



(C)

(D)

Figura 29: Isothermas de Langmuir, Freundlich e/ou Henry para o Ca^{2+} , (A) CCPP, (B) CCSP, (C) CC250 e (D) CC450.

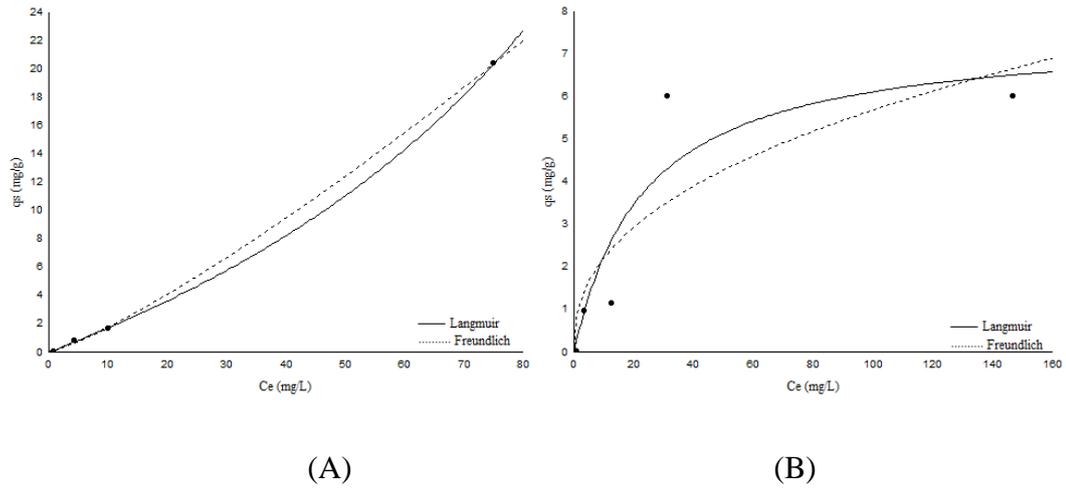


Figura 30: Isotermas de Langmuir e Freundlich para o Ca^{2+} , (A) BCPP, (B) BCSP.

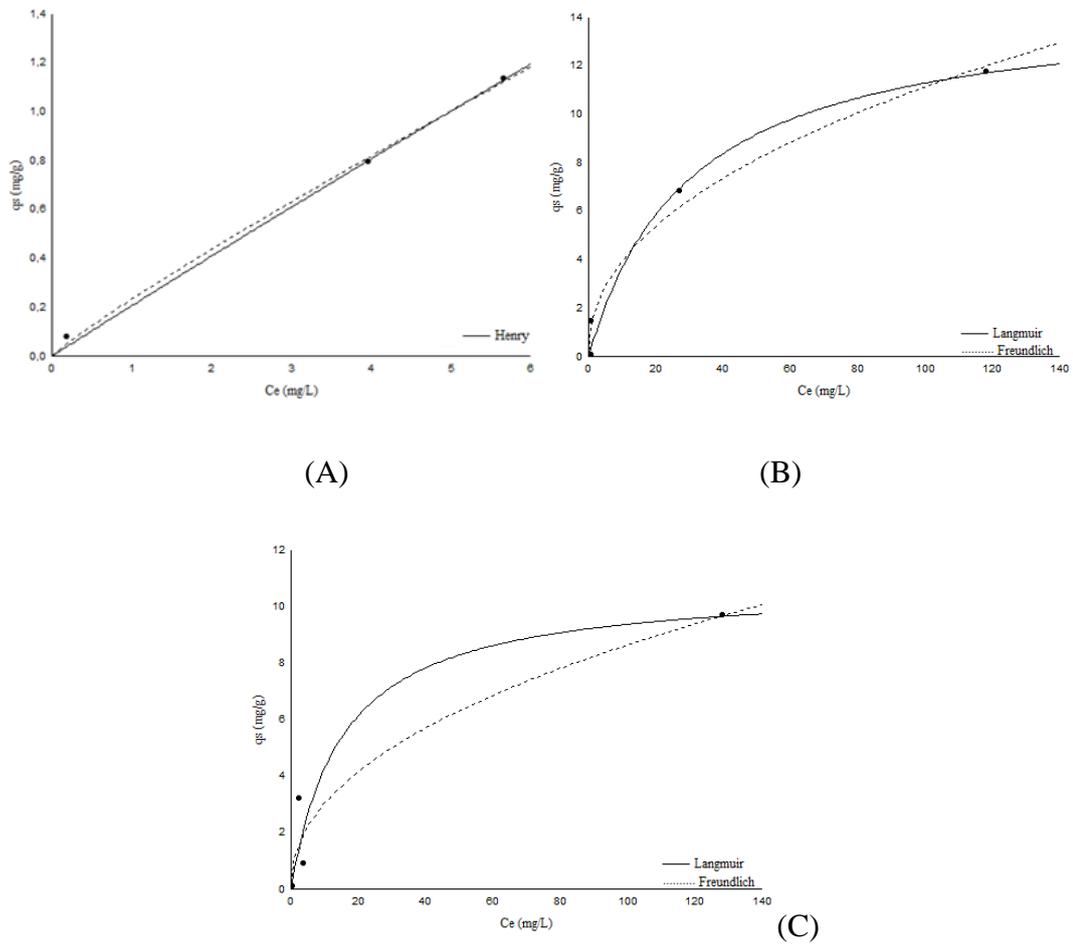


Figura 31: Isotermas de Langmuir, Freundlich e Henry para o Ca^{2+} , (A) ATPP, (B) AASP, (C) AISP.