



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

CRISTIANE CAPELLO

**DESENVOLVIMENTO DE BIOHÍBRIDO À BASE DE ANTOCIANINA
DA CASCA DE BERINJELA (*Solanum melongena* L.) E LAPONITA®:
ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA**

FLORIANÓPOLIS

2020

Cristiane Capello

**DESENVOLVIMENTO DE BIOHÍBRIDO À BASE DE ANTOCIANINA DA
CASCA DE BERINJELA (*Solanum melongena* L.) E LAPONITA®: ESTUDO DA
CINÉTICA DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO, CARACTERIZAÇÃO
MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA**

Dissertação submetido(a) ao Programa de Pós-
graduação da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de mestre em
Engenharia de Alimentos
Orientador: Prof. Dr. Germán Ayala Valencia

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Capello, Cristiane
DESENVOLVIMENTO DE BIOHÍBRIDO À BASE DE ANTOCIANINA DA
CASCA DE BERINJELA (*Solanum melongena* L.) E LAPONITA® :
ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO/ DÊSORÇÃO, CARACTERIZAÇÃO
MORFOLÓGICA E FÍSICO-QUÍMICA / Cristiane Capello ;
orientador, Germán Ayala Valencia, 2020.
73 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. adsorção. 3. biohíbrido.
4. resíduo. I. Valencia, Germán Ayala. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos. III. Título.

Cristiane Capello

Desenvolvimento de biohíbrido à base de antocianina da casca de berinjela (*Solanum melongena* L.) e Laponita®: Estudo da cinética de adsorção/ dessorção, caracterização morfológica e físico-química

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Alcilene

Rodrigues Monteiro Fritz, Dr(a).

Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Sergio Yesid Gómez González, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

Prof. Dr.(a) Sandra Regina Salvador Ferreira
Coordenador(a) do Programa

Prof. Dr.(a) Germán Ayala Valencia
Orientador(a)

Florianópolis, 20 de fevereiro de 2020.

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e pela oportunidade de estar aqui.

Aos meus pais, Cleusa F. D. Capello e Jaime L. Capello, e ao meu irmão, Gabriel D. Capello, por todo amor, ensinamento, carinho e apoio. Sem vocês eu não seria nada, vocês foram os melhores.

À Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos por toda estrutura para realização desse trabalho. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- Capes, pelo apoio financeiro.

Ao professor orientador Germán A. Valência por ter construído esse trabalho, com confiança, dedicação e paciência. Com certeza o melhor Orientador de todos os tempos.

À técnica Denise E. Moritz pela disponibilidade me auxiliando em todas as etapas do trabalho, pela confiança e amizade.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), especialmente ao Professor Carlos, Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), Laboratório de Controle de Polimerização (LCP) especialmente à Daniela e ao Ricardo, Laboratório de Propriedades Físicas e Químicas de Alimentos (PROFI) e Central de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos especialmente ao Leandro, pela disponibilidade e parceria na realização de diversas análises.

Aos alunos de Iniciação Científica Jussara Garcez e principalmente o Gabriel C. Leandro que estiveram presentes e auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho do início ao fim, meu muito obrigada, vocês foram incríveis.

Às alunas de TCC que contribuíram para o meu crescimento Alexandra, Alice, Barbara, Jaíne, Manoela e Natalia.

Aos amigos do LiEB e mestrado Camila, Danielle, Elayne, Fernando, Gabriela, Isabela, Laís, Lucas, Natielle, Rosana, Thalles pelos almoços, cafés, bares, conselhos, risos e bons momentos, obrigada de coração.

Às minhas amigas Amanda e Jeniffer, a vida não teria sido a mesma sem vocês, às amo imensamente.

RESUMO

A antocianina (ACN) é um pigmento de origem natural com potencial aplicação como corante nas indústrias de alimentos. A ACN pode ser obtida de fontes naturais como cascas e polpas de frutas e vegetais de colorações roxas, vermelhas, azuis, a exemplos da uva, jabuticaba, berinjela, batata roxa e tomate. A capacidade de mudança na forma estrutural da ACN na presença luz, temperatura e oxigênio por exemplo, torna o pigmento instável. Uma forma de estabiliza-lo é através da obtenção de um material híbrido de ACN e uma matriz com propriedades adsorventes. Assim, esse estudo tem por objetivo desenvolver e caracterizar um biohíbrido à base de Laponita® e antocianinas da casca da berinjela. As ACNs foram extraídas da casca de berinjela pelo método de extração sólido-líquido. O solvente utilizado foi uma solução aquosa acidificada (ácido clorídrico- HCl 1%) de pH final igual a 1,0. Os ensaios de extração foram realizados em shaker a 35°C por 80 min. Os testes de adsorção foram realizados nas temperaturas de 20, 30 e 40°C e pH 1-7. Então os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich e cinéticos de Pseudo-primeira-ordem e Pseudo-segunda-ordem foram ajustados aos dados. A capacidade de dessorção foi estudada em uma solução nas mesmas condições de pH e temperatura do extrato. As caracterizações do biohíbrido ACN-Lap foram feitas pela avaliação da cor, estrutura, composição e comportamento térmico. O extrato obtido apresentou coloração vermelha intensa, com quantidade de ACN total de $64,28 \pm 17,49$ mg/100 g de casca úmida. Das diferentes condições de adsorção estudadas as melhores foram 20°C e pH 1,0. O mecanismo de adsorção da ACN na Lap foi melhor explicado pelo modelo isotérmico de Langmuir e de cinética de pseudo-primeira ordem, assim, a adsorção da ACN na Lap é classificada como uma adsorção em monocamada e influenciada pelas interações físicas do extrato e da Lap. A Lap tem uma alta taxa de adsorção/dessorção em que $90,70 \pm 1,30\%$ da ACN foi adsorvida na Lap e $84,86 \pm 7,44 \%$ foram dessorvidos. Após a adsorção, o biohíbrido ACN-Lap em pó apresentou coloração roxa e manteve a característica de mudança de cor com alterações do pH, variando de vermelho a incolor, seguido de azul, verde e por fim o pigmento degradado amarelo. Os resultados apontam que a estrutura do ACN-Lap é amorfa, apresenta aglomerados e tamanho de partícula menor quando comparado a Lap pura que é cristalina com menores aglomerações e maiores tamanhos de partícula. Isso se deve a modificação ácida, proporcionada pela presença do HCl no extrato que levou ao aumento de área superficial e volume dos poros da Lap. Os mesmos resultados ainda apontam que houve a incorporação da ACN nas lamelas da Lap. Ainda a estabilidade térmica do biohíbrido ACN-Lap foi superior as da Lap e M-Lap observado pois, mais temperatura foi necessária para remoção da água incorporada. Com base nesses resultados conclui-se que a Lap pode ser usada para recuperação de pigmentos ricos em ACN, como da casca de berinjela, de forma rápida. Também o biohíbrido ACN-Lap tem potencial aplicação como corante na indústria alimentícia.

Palavras-chave: Materiais biohíbridos. Processos de separação. Corantes naturais.

ABSTRACT

Anthocyanin (ACN) is a naturally occurring pigment with potential application as a dye in food industries. ACN can be obtained from natural sources such as purple, red, blue fruit and vegetable peels and pulps, such as grapes, jaboticaba, eggplant, red potatoes and tomatoes. The ability to change ACNs structural form in the presence of light, temperature and oxygen, for example, makes the pigment unstable. One way to stabilize it is by obtaining an ACN hybrid material and a matrix with adsorbing properties. Hence, this study aims to develop and characterize a biohybrid based on Laponite® and anthocyanins from eggplant peel. The ACNs were extracted from the eggplant peel by the solid-liquid extraction method. The solvent used was an acidified aqueous solution (1% hydrochloric acid-HCl) with a final pH of 1.0. Extraction tests were performed in shaker at 35°C for 80 min. Adsorption tests were performed at temperatures of 20, 30 and 40°C and pH 1-7. Then Langmuir and Freundlich isothermal models and Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetics were fitted to the data. The desorption capacity was studied in a solution under the same pH and temperature conditions of the extract. The characterization of the ACN-Lap biohybrid was made by the evaluation of color, structure, composition and thermal behavior. The extract obtained was intense red in color, with total ACN amount of 64.28 ± 17.49 mg/100 g of wet peel. From the different adsorption conditions studied the best were 20°C and pH 1.0. ACN adsorption mechanism in Lap was better explained by Langmuir isothermal model and pseudo-first order kinetics, therefore, ACN adsorption in Lap is classified as a monolayer adsorption and influenced by the physical interactions of the extract and Lap. Lap has a high adsorption/desorption rate where $90.70 \pm 1.30\%$ of ACN was adsorbed on Lap and $84.86 \pm 7.44\%$ was desorbed. After adsorption, the ACN-Lap biohybrid powder was purple in color and maintained the characteristic of color change with pH changes, ranging from red to colorless, followed by blue, green and finally the degraded yellow pigment. The results indicate that the ACN-Lap structure is amorphous, has smaller particle size and agglomerates when compared to pure crystalline Lap with smaller agglomerations and larger particle sizes. This is due to the acid modification provided by the presence of HCl in the extract that led to the increase in surface area and pore volume of Lap. Also points out that there was the incorporation of ACN in the layer of Lap. More, the thermal stability of the ACN-Lap biohybrid was superior to that of Lap and M-Lap observed because more temperature was required to remove the incorporated water. From these results it can be concluded that Lap can be used to obtain ACN rich pigments such as eggplant peel quickly. And the ACN-Lap biohybrid has potential application as a dye in the food industry.

Keywords: Biohybrid materials. Separation processes. Natural dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Formatos e classificação por coloração da casca de berinjela comum no Brasil (a) formato alongado, (b) formato oblongo, (c) formato cilíndrico alongado, (d) coloração clara, (e) rajadas (f) escuras.....	23
Figura 2- Antocianidinas encontradas em alimentos.....	24
Figura 3- Representação esquemática da mudança estrutural da antocianina na mudança de pH.	26
Figura 4- Estrutura da antocianina delphinidina-3-rutinosídeo.	28
Figura 5- Diferentes formas de adsorção em argilominerais.....	35
Figura 6- Estrutura de uma partícula de Laponita®.....	37
Figura 7- Fluxograma de obtenção do biohíbrido ACN-Lap.	39
Figura 8- (a) Extrato de antocianina (ACN) pH 1,0; (b) precipitado da adsorção da antocianina na Laponita® (Lap) (ACN-Lap) pH 1,0; (c) Extrato de ACN pH 2,0; (d) ACN-Lap pH 2,0; (e) Extrato de ACN pH 3,0; (f) ACN-Lap pH 3,0.....	47
Figura 9- Isoterma de adsorção (quantidade de antocianina [ACN] estimada no equilíbrio [C _e / quantidade de ACN estimada no tempo zero [C ₀] vs. Concentração de Laponita® no tempo t [Lap]/ concentração máxima de Laponita® [Lap _m]), a diferentes valores de pH (1,0 [▲], 2,0 [●] e 3,0 [■]) e T = 20°C.....	48
Figura 10- Isoterma de adsorção (quantidade de antocianina [ACN] estimada no equilíbrio [C _e / quantidade de ACN estimada no tempo zero [C ₀] vs. Concentração de Laponita® no tempo t [Lap]/ máxima concentração de Laponita® [Lap _m]), a diferentes temperaturas (20°C [▲], 30°C [●], e 40°C [■]) e pH = 1,0.....	48
Figura 11- Equações de Langmuir (—) e Freundlich (- - -) ajustada à curva isotérmica típica de adsorção.	49
Figura 12- Cinética de adsorção (quantidade de ACN estimada no tempo t [C _t]/C ₀ vs. Tempo), a diferentes concentrações de Lap (0,03 [■], 0,15 [●], 0,57 [▲], e 0,73 [X] g de Lap/mg de ACN), a 20°C e pH = 1,0.	50
Figura 13- Esquema do processo de adsorção da antocianina na Laponita®.	51
Figura 14- Curva de cinética de dessorção (C _t / concentração de ACN estimada no equilíbrio na dessorção [C _d] vs. Tempo).....	53
Figura 15- (a) Lap; (b) biohíbrido antocianina-Laponita® (ACN-Lap) a 20°C e pH 1,0, (c) pH 2,0 e (d) pH 3,0.....	54

Figura 16- Mudança visual de cor do pó ACN-Lap (pH 1,0 e T=20°C) em função da variação no pH.	54
Figura 17- Micrografias no MEV e imagens no EDS dos pós: (a) Laponita® (Lap), (b) Laponita® modificada (M-Lap), e (c) antocianina-Laponita® (ACN-Lap).	55
Figura 18- Difractogramas de raio-X dos pós de Laponita® (Lap), Laponita® modificada (M-Lap) e antocianina-Laponita® (ACN-Lap).	57
Figura 19- Espectro no FTIR dos pós de Laponita® (Lap), Laponita® modificada (M-Lap) e antocianina-Laponita® (ACN-Lap).	57
Figura 20- Curvas de termogravimetria (TGA) termogravimetria derivada (DTA) da (a) Laponita® (Lap), (b) Laponita® modificada (M-Lap) e (c) antocianina-Laponita® (ACN-Lap).	59
Figura 21- Filmes desenvolvidos à base de quitosana, M-Lap e ACN-Lap (foto em fundo branco).	60
Figura 22- Mudança colorimétrica no filme CHI/ ACN-Lap com a mudança de pH (1,0-13,0).	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Extração de antocianinas de diversas fontes pela técnica sólido-líquido.....	30
Tabela 2- Estudos realizados em adsorção e na obtenção de materiais híbridos.	38
Tabela 3- Parâmetros cinéticos da antocianina (ACN) adsorvida na Laponita® (Lap) à 20°C e pH = 1,0.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN Antocianina

ACN- Lap Biohíbrido de ACN e Laponita®

ANOVA Análise de Variância

ANVISA Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Al₂O₃ Alumina

bu Base úmida

C Carbono

C₂H₃NaO₂ Acetato de sódio

C₆H₈O₇ Ácido cítrico

CaO Óxido de cálcio

CAPES Coordenação para o Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CH₃CO₂H Ácido acético glacial

CHI Filme de quitosana controle

CHI/M-Lap Filme de quitosana com M-Lap controle

CHI/ACN-Lap Filme de quitosana com ACN-Lap

DHI Dehidroindigo

DRX Difratoograma de Raio-X

DTA Análise Térmica Diferencial

EDS Espectroscopia de Raio-X por energia dispersiva

Fe₂O₃ Óxido de ferro

FTIR Espectroscopia no Infra-Vermelho por Transformada de Fourier

H Hidrogênio

H₂O Água

HCl Ácido Clorídrico

IR Espectroscopia de infravermelho

K₂O Óxido de potássio

KBr Brometo de potássio

KCl Cloreto de potássio

Lap Laponita®

Lap_m Concentração máxima de Laponita®

LCME Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

LCP Laboratório de Controle de Polimerização
LDRX Laboratório de Difração de Raios-X
Li Lítio
LiEB Laboratório de Engenharia Biológica
LINDEN Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
M Molar
M-Lap Laponita® modificada na presença de HCl
MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg Magnésio
MgO Óxido de magnésio
Na Sódio
NaOH Hidróxido de Sódio
Na₂CO₃ Carbonato de sódio
Na₂O Óxido de sódio
Na₂HPO₄ Fosfato dissódico
NaHCO₃ Bicarbonato de sódio
NH₄OH Hidróxido de amônio
O Oxigênio
OH Hidroxila
R Radical
Rpm Rotações por minuto
SFF Solução Formadora de Filme
Si Silício
SiO₂ Sílica
TGA Análise Térmica Termogravimétrica
UFSC Universidade Federal de Santa Catarina
UR Umidade relativa
UV-Vis Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

- C_0 Concentração total de antocianina no tempo zero
- C_d Concentração de ACN na solução de dessorção
- C_e Isotherma de adsorção no equilíbrio para o conteúdo total de ACN
- C_t Concentração total de ACN no tempo t
- K_F Constante de Freundlich
- K_L Constante de Langmuir
- M_w Massa molecular
- Q_d Capacidade de dessorção
- Q_e Quantidade total de ACN adsorvido na Lap no equilíbrio
- Q_{exp} Quantidade experimental de ACN adsorvida na Lap
- Q_m Capacidade máxima de adsorção
- Q_t Quantidade de ACN adsorvida na Lap no tempo de contato t
- V_d Volume da solução de dessorção
- W_d Massa seca do pó ACN-Lap
- k_1 Constante dos modelos cinéticos associados com a taxa de adsorção
- k_2 Constante dos modelos cinéticos associados com a taxa de adsorção
- ® Marca Registrada
- pH Potencial hidrogeniônico
- A Absorbância
- D Taxa de dessorção
- FD Fator de diluição
- L Comprimento da cubeta
- N Ordem de reflexão
- V Volume do extrato de ACN
- W Peso seco de Lap
- n Constante de Freundlich
- ε Coeficiente de extinção molar
- λ Comprimento de onda

SUMÁRIO

DIAGRAMA CONCEITUAL	17
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVOS.....	20
1.1.1 Objetivo geral	20
1.1.2 Objetivos específicos.....	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 BERINJELA.....	22
2.2 ANTOCIANINA	23
2.2.1 Estabilidade da antocianina	25
2.2.1.1 Influência do pH.....	25
2.2.1.2 Influência da temperatura.....	26
2.2.2 Funções e aplicações da antocianina.....	26
2.2.3 Antocianinas da casca da berinjela.....	28
2.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO	28
2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE PIGMENTOS	31
2.4.1 Efeitos dos parâmetros da adsorção	31
2.4.2 Modelagem matemática do processo de adsorção.....	32
2.4.3 Aplicações e usos da adsorção	33
2.5 ARGILOMINERAIS.....	34
2.5.1 Laponita®	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1 MATERIAIS	39
3.2 FLUXOGRAMA DE PROCESSO	39
3.3 EXTRAÇÃO DA ANTOCIANINA	40
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DE ANTOCIANINA.....	41
3.5 ADSORÇÃO	42
3.5.1 Isotermas de adsorção.....	42

3.5.1.1	Cinética de adsorção.....	42
3.5.2	Estudo de Dessorção.....	43
3.6	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOHÍBRIDO ACN-LAP	43
3.6.1	Cor	43
3.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva no Raio-X.....	44
3.6.3	Difração de Raio-X e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	44
3.6.4	Análise Térmica Termogravimétrica e Diferencial.....	44
3.7	PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CONTENDO BIOHÍBRIDO.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	CONCENTRAÇÃO DE ACN NA CASCA DA BERINJELA	46
4.2	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO	46
4.2.1	Isoterma de adsorção	46
4.2.2	Cinética de adsorção	50
4.3	EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO	51
4.4	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOHÍBRIDO ACN-LAP	53
4.4.1	Cor	53
4.4.2	Caracterização Estrutural.....	54
4.4.3	Caracterização composicional.....	56
4.4.4	Comportamento térmico.....	58
4.5	FILMES CONTENDO BIOHÍBRIDO	58
5	CONCLUSÃO	61
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	61
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – Artigo 1, referente a presente dissertação publicado na Journal of Food Engineering.....	71

APÊNDICE B – Resumo publicado em Congresso, referente a presente dissertação apresentado no ENAAL- Encontro Nacional de Analistas de Alimentos.....	72
--	-----------

DIAGRAMA CONCEITUAL

O quê?

Obtenção de um material biohíbrido (ACN-Lap) à base de antocianinas (ACN) extraídas da casca de berinjela, adsorvidas e estabilizadas em um silicato sintético Laponita® S-482 (Lap).

Por quê?

Necessidade de corantes naturais estáveis para uso na indústria alimentícia e valorização de resíduos.

Estado da arte?

- Existem estudos de extração de antocianinas de diversas fontes e métodos. O método de extração sólido-líquido com uso de solventes ainda é o mais utilizado;
- O método de separação de antocianinas mais utilizado é o cromatográfico;
- Estudos estão sendo realizados para recuperação de antocianinas em resinas macroporosas;
- Existem estudos de recuperação de pigmentos com silicato sintético e argilominerais;

Perguntas de pesquisa?

- Quais são os melhores parâmetros para extração do pigmento da casca da berinjela (solvente, temperatura e tempo)?
- O extrato é sensível a mudança de pH?

- É possível recuperar antocianinas da casca da berinjela através da adsorção em silicatos?
- A Laponita® apresenta capacidade adsortiva?
- O biohíbrido formado (antocianina/Laponita®) mantém a característica de mudança de cor com a variação do pH similar as antocianinas encontradas na casca de berinjela?
- A antocianina pode ser estabilizada pela adsorção na Laponita®?
- Existe a possibilidade de recuperação do pigmento adsorvido, pela dessorção em soluções?
- O biohíbrido demonstra possibilidade de aplicação na indústria de alimentos?

1 INTRODUÇÃO

O uso de corantes de fontes naturais é uma tendência na indústria de alimentos e bebidas, pela possibilidade de aplicação como substitutos de seus equivalentes sintéticos (CORTEZ et al., 2017). Isso se deve principalmente a conscientização sobre os riscos ambientais e aos possíveis efeitos colaterais como urticária, asma, erupções cutâneas e hiperatividade dos produtos químicos utilizados na síntese de corantes alimentares para os consumidores. O corante Tartrazina, por exemplo, foi classificado como aglutinante de DNA, tóxico para linfócitos humanos e contribuinte para a cirrose biliar (CAROCHO et al., 2014).

Os corantes naturais de alimentos incluem antocianinas (ACNs), carotenoides, betalainas e clorofilas. Além da aplicação como corante, as ACNs têm sido associadas à prevenção de doenças cardiovasculares, prevenção de câncer e de diabetes. Apresentam também efeito antiobesidade, anti-inflamatórios, antimicrobianos e antioxidantes (ALVAREZ-SUAREZ et al., 2014; FARIA et al., 2010; HE et al., 2011; KHOO et al., 2017; RODRIGUEZ-AMAYA, 2018; WANG et al., 2009).

As ACNs podem ser obtidas de fontes naturais como de cascas e polpas de frutas, de vegetais e de flores de colorações roxas, vermelhas, azuis, a exemplos da uva, jabuticaba, berinjela, batata doce, tomate e rosélia. Devido à grande quantidade de antocianinas presentes na casca da berinjela já relatadas (45 a 85,7 mg/100g de casca úmida) (TODARO et al., 2009; WU et al., 2006), sua disponibilidade anual na região Sul e como forma de valorização do produto a berinjela foi utilizada nesse estudo.

A berinjela (*Solanum melongena* L.) é um fruto nativo do sudeste da Ásia, mas atualmente disseminado pelo mundo, e com grandes produções na região Sul e Sudeste do Brasil. A obtenção do extrato de antocianinas a partir da casca fresca ou liofilizada da berinjela tem sido estudada principalmente por métodos de extração sólido: líquidos com uso de solventes orgânicos acidificados (SADILOVA; STINTZING; CARLE, 2006; WU et al., 2006).

A obtenção de ACNs em pó garantem a sua aplicabilidade no mercado, assim é fundamental que após o processo de extração seja realizado a concentração das ACNs presentes.

Estudos prévios têm focado na separação da ACN dos extratos líquidos usando resinas macroporosas como as XAD-4, X-5, AB-8, LS-305 (obtidas por estireno-divinilbenzeno). Nessa separação, a ACN é adsorvida na superfície da resina, produzindo

sistemas com alta concentração de ACN denominados biohíbridos (BURAN et al., 2014; CHANG et al., 2012; CHEN et al., 2016; DONG et al., 2015; YANG; ZHAO; LIN, 2016).

Argilas e silicatos também estão sendo estudados na adsorção de corantes e são citados como bons adsorventes devido as cargas negativas na sua estrutura mineral, alta área superficial e a presença de poros (KAUSAR et al., 2018). Ainda a eficiência da adsorção em silicatos pode ser aumentada devido a mudanças estruturais promovidas por ativação ácida, por exemplo. Neste tratamento, a estrutura cristalina do silicato é modificada na presença de ácidos, dando-o uma característica amorfa (KOMADEL, 2016; LI et al., 2009). Alguns autores tem estudado a adsorção de corantes em argilas ou silicatos, como o azul de metileno adsorvido em illita (WANG; WANG; WANG, 2013) e zeolita (ZHU et al., 2014), congo vermelho adsorvido por argila calcinada e cal (VIMONSES; JIN; CHOW, 2010), ou montmorilonita (WANG; WANG, 2008) e antocianinas adsorvidas em esmectita, saponita sintética e montmorilonita (OGAWA et al., 2017).

Outro silicato com potencial uso como adsorvente é a Laponita® (Lap). A Lap é um silicato em camadas sintético com partículas em formato de discos, com aproximadamente 25 nm de diâmetro e 1 nm de espessura (CUMMINS, 2007; SHICHI; TAKAGI, 2000). Estudos prévios indicaram que a Lap pode ser aplicada em produtos alimentícios e medicamentos devido a sua biocompatibilidade, não toxicidade e composição química livre de metais pesados e contaminantes orgânicos (GHADIRI et al., 2013; OLIVERA et al., 2019; VALENCIA et al., 2019).

Até o presente momento nenhum estudo explorou as capacidades adsorptivas e dessorptivas da ACN usando Lap como uma forma de valorização da casca da berinjela.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar um biohíbrido à base de Laponita® e extrato de antocianinas da casca da berinjela com possíveis aplicações na indústria alimentícia.

1.1.2 Objetivos específicos

- Extrair e estudar a cinética de extração de ACN da casca de berinjela, pela técnica de extração sólido-líquido;
- Estudar a cinética e a isoterma de adsorção da ACN na Lap;
- Estudar o efeito do tempo, temperatura e pH na adsorção da ACN;

- Entender o processo de dessorção da ACN presente no biohíbrido em soluções aquosas acidificadas;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas e morfológicas do biohíbrido;
- Avaliar a capacidade de obtenção de filmes inteligentes a partir do biohíbrido como aplicação.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BERINJELA

A berinjela (*Solanum melongena* L.), pertencente à família Solanaceae é um fruto oriundo de uma hortaliça arbustiva nativo do sudeste asiático e atualmente disseminado pelo mundo. No Brasil, o cultivo se dá principalmente nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Paraná (HENZ; MORETTI; MATTOS, 2006).

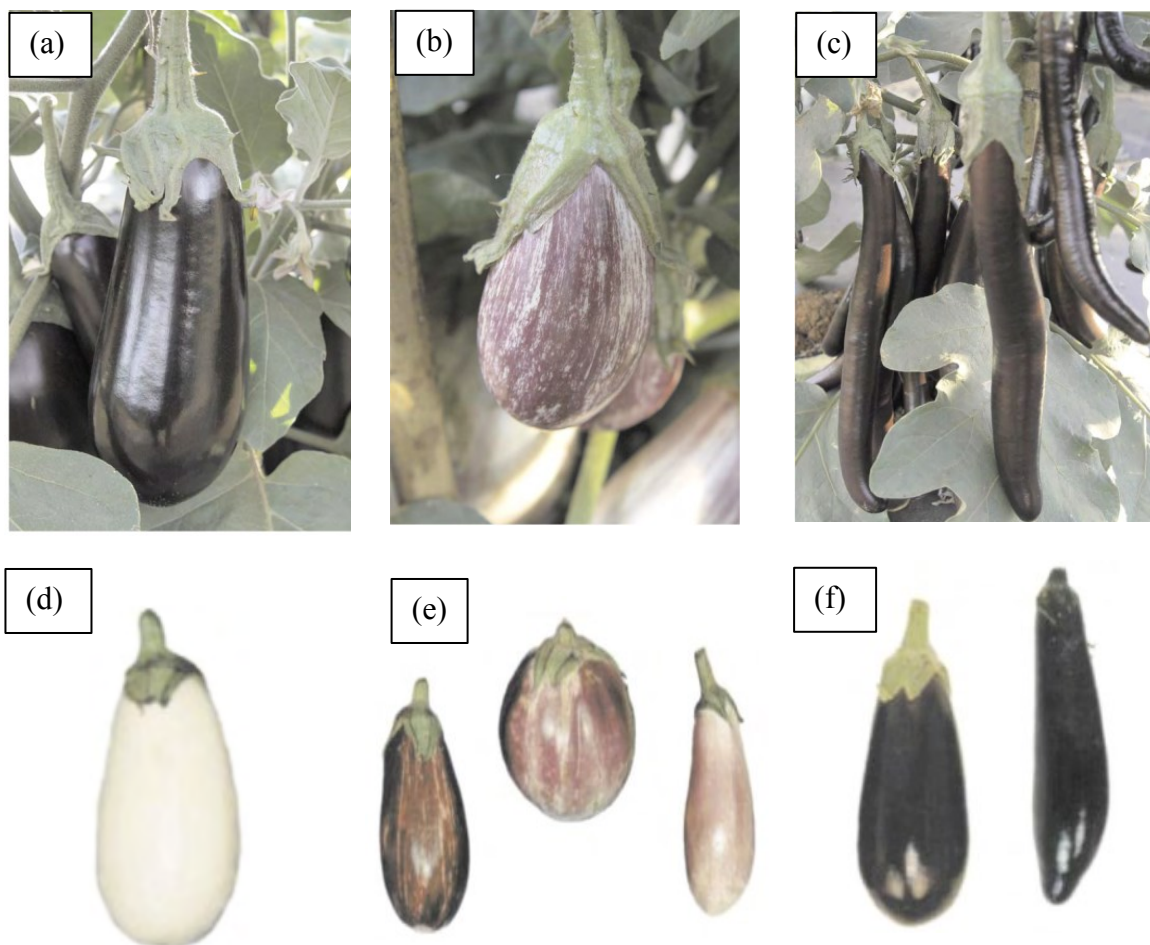
No ano de 2017 a produção mundial de berinjela foi de aproximadamente 52 milhões de toneladas em uma área de produção de 1 milhão de hectares. Em 10 anos a produção apresentou um aumento de 15 milhões de toneladas (FAO, 2019).

Encontram-se no mercado brasileiro cerca de vinte cultivares de berinjela, estas cultivares diferem entre si em produtividade, formato, coloração, brilho dos frutos e resistência a doenças. As berinjelas podem apresentar-se nos formatos oblongo, cilíndrico alongado, alongado, oblongo alongado e nas colorações roxo, vinho-escuro-brilhante, roxo-escuro-brilhante e preto. O tipo mais comum de berinjela é a de formato oblongo, de coloração roxo-escuro, brilhante e pedúnculo verde com peso médio variando entre 180-250g (RIBEIRO; BRUNE; REIFSCHNEIDER, 1998; SADILOVA; STINTZING; CARLE, 2006; WU et al., 2006).

Para comercialização no Brasil, a Portaria n° 854 de 27 de novembro de 1975 é seguida para classificação e padronização dos frutos. Os frutos são separados em grupos pela cor da casca -claras, rajadas e escuras-, em classes, pelo comprimento dos frutos, em graúda (comprimento >190 mm e diâmetro >70 mm), média (comprimento entre 160 e 190 mm e diâmetro >60 mm) e miúda (comprimento entre 140 e 160 mm e diâmetro > 50 mm) e em subclasses, pelo diâmetro dos frutos -<5cm até >9cm-. Também podem ser classificados em tipos, relacionando aos defeitos encontrados nos frutos - danos por doença ou pragas, manchas ou queimaduras por exposição ao sol, mal formados, passados e deteriorados- (HENZ; MORETTI; MATTOS, 2006; LUENGO et al., 1999). Na Figura 1 são apresentados os formatos e cores mais comuns de berinjela no Brasil. Para o nosso estudo a berinjela da figura 1(a) foi utilizada.

Frutos de berinjela são conhecidos por serem baixos em calorias e ter uma composição mineral benéfica para a saúde humana. Eles também são uma rica fonte de potássio, magnésio, cálcio e ferro e apresentam características de alimentos funcionais (MICHALOJÉ; BUCZKOWSKA, 2008).

Figura 1- Formatos e classificação por coloração da casca de berinjela comum no Brasil (a) formato alongado, (b) formato oblongo, (c) formato cilíndrico alongado, (d) coloração clara, (e) rajadas (f) escuras.



Fonte: Adaptado de Henz; Moretti; Mattos (2006).

2.2 ANTOCIANINA

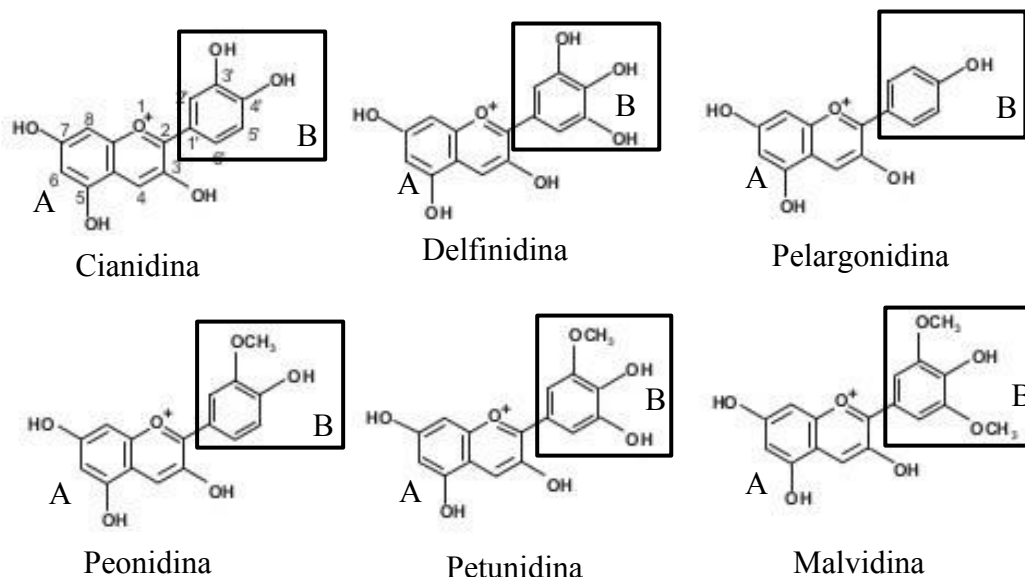
As antocianinas foram nomeadas pela primeira vez em 1835 pelo botânico alemão Ludwig Marquart, a partir das palavras gregas *anthos* (flor) e *kyanos* (azul). São o constituinte de maior importância de um grupo de substâncias conhecidas como flavonóides, que são pigmentos de plantas bioativos solúveis em água (GIUSTI; WROLSTAD, 2001; SUI et al., 2018) e são responsáveis pelas cores azuis, vermelho, roxo e estão presentes em frutas, flores e vegetais (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

Boulekbache-Makhlouf et al. (2013) extraíram antocianinas da casca da berinjela usando soluções de etanol, metanol e acetona. Spagna et al. (2003) utilizaram a casca da uva

para extração com soluções de ácido cítrico e tartárico. Outras fontes de obtenção de antocianinas foram repolho roxo (TORSKANGERPOLL; ANDERSEN, 2005), romã (SANTIAGO et al., 2014), açaí e fruto do palmitero juçara (INÁCIO et al., 2013), batata doce roxa (FAN et al., 2008), acerola, jambolão, juçara e guajuri (SOUSA DE BRITO et al., 2007).

A estrutura básica das antocianinas é composta por um núcleo chamado de antocianidina ligado a diversos açúcares e ácidos orgânicos. As antocianidinas são estruturas de íon flavílico (2-fenilbenzopirílio) (Figura 2- A) sendo caracterizado pela ausência de oxigênio cetônico na posição do C1 (KHOO et al., 2017), com substituintes hidroxila e metoxila variáveis que consistem em dois anéis aromáticos e um anel heterocíclico (Figura 2 -B) apresentando um esqueleto básico C6-C3-C6 com um total de 15 carbonos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008; SUI et al., 2018). As seis antocianidinas mais encontradas são cianidina que estão presentes em jabuticaba, figo, cereja, uva, cacau, ameixa, jambolão, amora; delphinidina presente na berinjela, romã e maracujá; pelargonidina em morango, amora vermelha e bananeira; peonidina em uva e cereja; malvidina encontradas na uva e feijão e petunidina presentes em frutas diversas (Figura 2). A distribuição dessas antocianidinas em frutas e vegetais é respectivamente 50%, 12%, 12%, 12%, 7% e 7% (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; RODRIGUEZ-AMAYA, 2016).

Figura 2- Antocianidinas encontradas em alimentos.



Fonte: Adaptado de Rodriguez-Amaya (2016a).

As antocianinas estão presentes nas plantas predominantemente em forma de glicosídeo. Os glicosídeos são compostos orgânicos formados por duas partes, uma glicona

e uma aglicona, que por hidrólise fornecem um ou mais açúcares (ANANGA et al., 2013). Uma antocianidina pode produzir diferentes tipos de antocianinas através da glicosilação ou acilação de diferentes porções de açúcar e ácidos fenólicos ou alifáticos (RODRIGUEZ-AMAYA, 2018). O principal açúcar é a D-glicose, mas as antocianidinas também podem ser conjugadas com L-ramnose, D-xilose, D-galactose, arabinose e frutose (ANANGA et al., 2013).

2.2.1 Estabilidade da antocianina

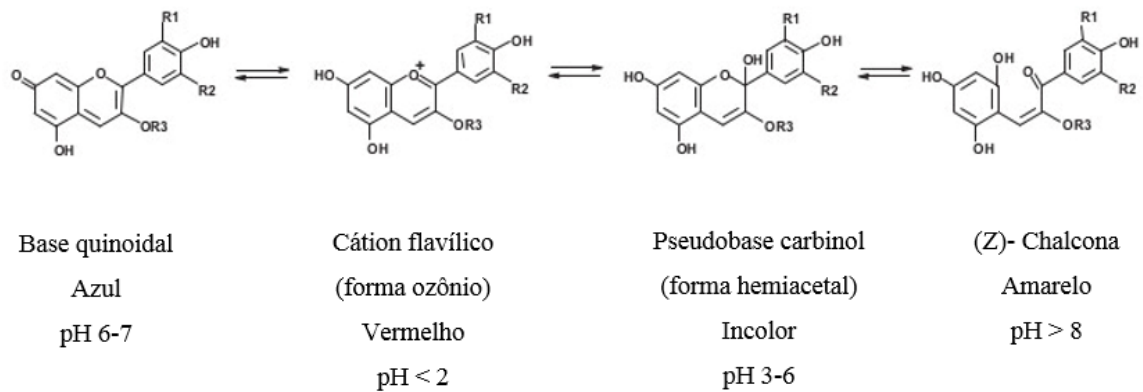
A utilização de antocianinas como corantes alimentares e ingredientes funcionais é limitada por sua baixa estabilidade e interação com outros compostos na matriz alimentar (RODRIGUEZ-AMAYA, 2018). A estabilidade da antocianina depende de diversos fatores, como a estrutura química, pH, temperatura, intensidade da luz, presença de oxigênio (ANANGA et al., 2013; KHOO et al., 2017; SUI et al., 2018). Também é influenciada pela estrutura da antocianidina, pelo anel heterocíclico e pela presença de grupos hidroxila ou metoxila (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

2.2.1.1 Influência do pH

Em meios aquosos, as antocianinas sofrem transformações estruturais reversíveis com pH, o que leva a alterações de cores, isso ocorre devido à estrutura molecular das antocianinas ser de natureza iônica (KHOO et al., 2017).

O cátion flavílico vermelho predomina em valores de pH abaixo de 2, nessa condição as antocianinas apresentam uma maior estabilidade que em condições alcalinas, a cianidina e a delphinidina são exemplos de antocianidinas estáveis. Em valores de pH 3-6, a hidratação rápida do cátion flavílico ocorre no C-2 para formar a pseudobase de carbinol incolor. O carbinol por tautomerização de abertura do anel dá origem à (Z) -chalcona, que pode isomerizar-se à (E) -chalcona. Em condições levemente ácidas a neutras, a desprotonação do cátion flavílico gera a base quinoidal azul (Figura 3). O pKa previsto de um cátion flavílico em uma solução tamponada é 1-3, o pKa da base quinoidal e chalcona é 4-5 e o pKa dos monoânions quinonoidais e chalconas é 7,5-8,0 (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009; RODRIGUEZ-AMAYA, 2016).

Figura 3- Representação esquemática da mudança estrutural da antocianina na mudança de pH.



R1 e R2 = H, OH, ou OCH₃, R3= Açúcar

Fonte: Adaptado de Mónica Giusti; Wrolstad (2001); Rodriguez-Amaya (2016a).

2.2.1.2 Influência da temperatura

O efeito da temperatura tem sido relatado como influência negativa na estabilidade das antocianinas. Güneşer (2016) ao estudar a degradação de betalaínas em leite de vaca sob a variação de temperatura (70, 80 e 90°C), indicou que a taxa de degradação aumentou com o aumento da temperatura e do tempo. Em outra pesquisa, Sui; Bary; Zhou (2016), relataram que soluções aquosas de antocianina com ou sem tratamento térmico mostraram excelente cor na temperatura de armazenamento de 4°C, no entanto, as soluções aquosas de antocianina tratadas termicamente a temperaturas mais altas perderam a cor mais facilmente do que aquelas aquecidas a temperaturas mais baixas durante o armazenamento. Ainda estudando a degradação de antocianina, Hellström; Mattila; Karjalainen (2013) relataram que a degradação de sucos de mirtilo, groselha e sucos mistos de frutas foi mais rápida a temperatura de 21°C, quando comparada as temperaturas testadas de 9°C e 4°C. Armazenar a temperatura de 9°C deu um aumento de mais de três vezes no tempo de meia-vida em comparação com a temperatura ambiente.

2.2.2 Funções e aplicações da antocianina

A adição de antocianinas nos alimentos tem sido amplamente estudada com o intuito de produzir alimentos com menos compostos sintéticos ou alimentos funcionais melhorando suas funcionalidades existentes e/ou criando novas, beneficiando a saúde dos consumidores (SUI et al., 2018). A aplicação de ACN em alimentos já foi estudada em produtos lácteos,

como cream cheese, leite fermentado, milkshakes, em bebidas com pH baixo, e também em alimentos sólidas, como panquecas e omeletes (CORTEZ et al., 2017). Um corante alimentar natural e já consolidado no mercado é E163. O E163 confere coloração roxa a alimentos e é obtido a partir da casca da uva (KHOO et al., 2017).

Estudos estão sendo realizados também na aplicação de antocianinas em embalagens, com objetivo de obtenção de embalagens inteligentes indicadoras de frescor. Essa forma de aplicação se baseia no fato de a antocianina ter a capacidade de mudança de cor com alterações de pH. É o caso do estudo de Choi et al. (2017) que produziram filmes indicadores de pH a partir de ágar e amido de batata com antocianinas extraídas da casca da batata doce roxa pela técnica de casting. Os resultados apontaram que o filme quando aplicado em carne de porco como sensor de deterioração apresentou alterações de pH e ponto de deterioração das amostras, passando da cor vermelha para verde. As análises de infravermelho e raio-x apontaram compatibilidade entre a matriz polimérica e a ACN.

Outro estudo também em embalagens foi desenvolvido por Halász; Csóka (2018) que produziram filmes inteligentes a partir do extrato do bagaço de arônia e quitosana como matriz polimérica pela técnica de casting, apontaram que o filme apresentou uma boa resposta de mudança de cor (de vermelho a azul) na faixa de pH 1,0-10,0 e a integridade do filme foi mantida durante a variações de pH devido a compatibilidade entre os componentes.

Aplicações também foram realizadas em encapsulação, com objetivo de estabilizar a ACN frente a ambientes externos como luz e temperatura e mantê-la disponível e com atividade para ser aplicada em alimentos e fármacos por exemplo. Em estudo realizado por Stoll et al. (2016) o bagaço de uva derivado do processamento de vinho foi utilizado como fonte de ACN para obtenção de microcápsulas de goma arábica e maltodextrina pela técnica de liofilização. Os resultados apontaram que até 91,5% da ACN ficou retida na cápsula e a formada por goma arábica apresentou maior atividade antioxidante.

Ainda em aplicações as antocianinas são potenciais ingredientes para a indústria farmacêutica por oferecerem efeitos benéficos à saúde. Estudos na área farmacêutica mostraram que antocianidinas e antocianinas possuem atividades antioxidantes e antimicrobianas, melhoram a saúde visual e neurológica e protegem contra várias doenças não transmissíveis, como câncer e diabetes. Diferentes mecanismos e vias estão envolvidos nesses efeitos, incluindo a via de eliminação de radicais livres, via de ciclo-oxigenase, via de proteína-quinase ativada por mitogênio e sinalização de citocinas inflamatórias (ALVAREZ-SUAREZ et al., 2014; FARIA et al., 2010; WANG et al., 2009).

Outro estudo realizado na aplicação farmacêutica, pela primeira vez em homens pré-hipertensos e não dislipidêmicos, evidenciou que as antocianinas aumentam os níveis de

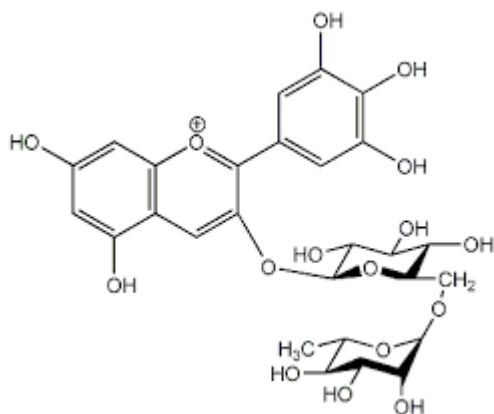
colesterol HDL, mas não observaram nenhum outro efeito benéfico a curto prazo em relação a doenças cardiovasculares (HASSELLUND et al., 2013).

2.2.3 Antocianinas da casca da berinjela

A casca da berinjela é uma boa fonte de antocianina, de baixo custo e disponível em mercados em todo o mundo. Estudos apontam que a quantidade de antocianinas totais presentes na casca variam de 45 à 85,7 mg/100g de casca úmida (NIÑO-MEDINA et al., 2017; SADILOVA; STINTZING; CARLE, 2006; TODARO et al., 2009; WU et al., 2006).

Diferentes tipos de antocianinas foram identificadas na casca da berinjela. Wu et al. (2006) identificaram a delfinidina-3-rutinosídeo (Figura 4) como a antocianina majoritária na casca, em estudo realizado nos mercados dos Estados Unidos da América (EUA). Identificaram também delfinidina-3-glucosídeo e pela primeira vez a delfinidina-3-rutinosídeo-5-galactosídeo. Outro estudo de Sadilova; Stintzing; Carle (2006) realizado com berinjelas de mercados na Alemanha encontraram também como predominante a delfinidina-3-rutinosídeo, seguida da delfinidina-3-rutinosídeo-5-glucosídeo e outras de menor quantidade.

Figura 4- Estrutura da antocianina delfinidina-3-rutinosídeo.



Fonte: Adaptado de Niño-Medina et al. (2017).

2.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

A técnica de extração de antocianinas mais utilizada até hoje é técnica de extração sólido-líquido, por necessitar de baixos custos de operação, pequeno espaço físico e sem a necessidade equipamentos sofisticados, uso de solventes como a água e a condições de

temperatura e pressão ambientes. Essa técnica também chamada de lavagem ou lixiviação se baseia no princípio da dissolução da parte solúvel do sólido a ser estudado em um solvente específico (FOUST et al., 1982).

Os solventes mais comuns são os solventes orgânicos como acetona, metanol e etanol, devido a solubilidade das ACNs nessas soluções. Porém apresentam pontos negativos por apresentarem altas toxicidades. A extração a base de água é considerada a mais ecológica (KHOO et al., 2017). Vários estudos de extração de antocianinas com a técnica de extração sólido-líquido com uso de solventes foram realizados e alguns deles estão relatados na Tabela 1.

Outras técnicas emergentes têm sido estudadas para extração sem uso de solventes orgânicos ou com métodos combinados, como o uso de processos a alta pressão, com fluidos a temperatura supercríticas ou subcríticas, ultrassom, campo elétrico pulsado, uso de solventes eutéticos.

Como é o caso do estudo de Agcam; Akyildiz; Balasubramaniam (2017) que relataram a extração de antocianinas da polpa de cenoura preta pré-tratadas com água por termossonicação a 102,4 W e 24 kHz por 1-20 min, 20.5-409.6 J/g de energia e temperatura entre 5-50°C e mostraram que houve sinergia entre a combinação de ultrassom e temperatura para a extração de pigmentos de antocianina, conseguindo bons resultados de extração variando entre 178,96 – 206,76 mg de ACN totais/L nas condições citadas.

E de Wang et al. (2018) que desenvolveram um método para extração de antocianinas do goji berry preto (*Lycium ruthenicum*) com uso de água subcrítica. Obtendo na melhor condição (55 min a um flux de 3,0 mL/min a 170°C e 6,8 MPa) quantidade de antocianina de 26,33%. Relataram ainda que uma quantidade mais de antocianinas e atividade antioxidante foi obtida quando comparada o método de extração com água aquecida ou metanol.

As vantagens do uso dessas técnicas quando comparadas a extração sólido-líquida são o uso de solventes menos agressivos e não tóxicos, maior possibilidade de variáveis no processo, redução de tempo, temperaturas mais baixas e altas capacidades extrativas, mas apresentam maiores custos de operação principalmente na obtenção de equipamentos (ONGKOWIJOYO; LUNA-VITAL; MEJIA, 2018).

Tabela 1- Extração de antocianinas de diversas fontes pela técnica sólido-líquido.

Fonte de antocianina	Metodologia de extração	Condições de extração	Resultados principais	Referência
Casca de uva (<i>Vitis vinifera</i>)	10 g em 25 mL de solução aquosa de ácido tartárico e cítrico em concentrações entre 0,25 e 2%	25°C/ 20 min	O decréscimo no valor de pH de 2,90 para 2,30 aumentou a quantidade de antocianinas extraídas. A concentração de 0,75% de ácido tartárico foi a mais eficiente	Spagna et al. (2003)
Milho roxo seco (<i>Zea mays</i> L.)	1 g de pó seco adicionada de 50 mL de solução aquosa de etanol de 0-100%; metanol; água e uma solução aquosa de acetona 70%. Todos acidificados com 0,01% de HCl 6N	Temperatura ambiente a 100 rpm/ 120 min	O maior rendimento foi entre 40-60% de etanol de 13,5 mg de ACN/g de milho seco em 45 min. A presença de acidez afetou positivamente a extração	Lao; Giusti (2018)
Cereja (<i>Prunus avium</i>)	Soluções aquosas acidificadas com 0,1 % de HCl 12 N de etanol e metanol de nas concentrações de 0-100%	Temperatura entre 4 e 70°C/ 30 min e 24 h	Melhor condição foi a 90 min e 37°C e a razão solvente/sólido de 10 mL/g com 100% etanol acidificado. Não teve diferença entre o uso de etanol e metanol	Blackhall et al. (2018)
Casca da berinjela (<i>Solanum melongena</i>)	Soluções de ácido málico e ácido tartárico variando o pH de 2,30 a 2,90, além de solução aquosa de etanol acidificado com pH de 1,60.	40°C/ concentração de solvente 1,25%	Extrações de (mg de ACN/100g de casca úmida) 76,44±3,82, 69,40±3,47, 65,79±3,26 para etanol, ácido málico e tartárico respectivamente	Todaro et al. (2009)
Casca de berinjela (<i>Solanum melongena</i>)	10 mL de solvente (70% etanol, 70% metanol e 70% acetona acidificados com 0,2% de ácido fórmico) foram adicionados a 1 g de casca seca	40 min em agitação	Extrações de (mg de ACN /100g de casca seca) 51,56±4,87, 82,83±1,07, 62,92±0,15 para acetona, metanol e etanol respectivamente	Boulekbache-Makhlouf et al., (2013)

Fonte: A autora (2020).

2.4 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE PIGMENTOS

A separação de antocianinas de extratos é realizada por vários métodos cromatográficos. Isso inclui cromatografia de camada fina, cromatografia de contracorrente de alta velocidade (HSCCC), cromatografia líquida de alto desempenho, cromatografia em coluna de celulose e cromatografia de pares de íons de fase reversa, bem como cromatografia em fase gasosa e separação por membranas (KHOO et al., 2017; LU et al., 2011; SCHWARZ et al., 2003). No entanto, estes métodos apresentam desvantagens, por despendarem maior tempo e trabalho, maiores custos de processo, má recuperação de compostos e inadequado para a produção industrial em larga escala (CHEN et al., 2016; SCHWARZ et al., 2003).

Alguns autores têm investigado com outra forma de recuperação de antocianinas e pigmentos em geral, pelo uso das resinas macroporosas e argilominerais, através do processo de adsorção (CHEN et al., 2016).

A adsorção é um fenômeno de superfície em que ocorre a concentração de materiais que estão presentes em uma fase fluida, líquida ou gasosa na superfície de corpos sólidos espontaneamente (BAJPAI; RAJPOOT, 1999). O material a ser adsorvido é o adsorbato e o material sólido o adsorvente. A adsorção é amplamente aplicável para remoção de corantes (CORDA; KINI, 2018).

A adsorção pode ser classificada como química ou física, dependendo da natureza das forças envolvidas. A adsorção física envolve forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio, e trocas iônicas e ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Enquanto a adsorção química ou quimissorção ocorre pela interação química entre o fluido e o sólido adsorvente, envolvendo forças eletrostáticas e ligações covalentes. A troca iônica é outra operação similar a adsorção química e ocorre quando na estrutura da resina sólida existe um íon que tem a capacidade de ser substituído por um outro íon específico da fase fluida (BAJPAI; RAJPOOT, 1999; FOUST et al., 1982).

2.4.1 Efeitos dos parâmetros da adsorção

Alguns parâmetros de processo influenciam na adsorção, como a temperatura, tempo de contato, pH, concentração inicial de corante, tipo e tamanho de partícula do adsorvente e a agitação (CORDA; KINI, 2018)

Um processo de adsorção é de natureza endotérmica se na sorção de corante no adsorvente for observado um aumento devido ao aumento da temperatura, isso se explica pelo aumento da molhabilidade das moléculas de corante e do número de locais ativos para a adsorção. Exotérmica se houver uma queda na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura (CORDA; KINI, 2018; SALLEH et al., 2011).

O tempo de contato da solução com o adsorvente irá depender do tipo de adsorvente usado e da porcentagem de remoção esperada do adsorvente, o tempo ideal de contato pode variar de alguns minutos a algumas horas. Rápidas adsorções sugerem alta afinidade entre o corante e o adsorvente (CORDA; KINI, 2018).

A concentração inicial de corante e a porcentagem de remoção estão inversamente relacionados, pois os locais ativos são saturados na presença de maior concentração inicial. Estudos indicaram que alcançar o equilíbrio com menor concentração do corante era muito mais fácil em comparação aos níveis mais altos de concentração (SALLEH et al., 2011).

Para a influência do adsorvente se observa que, com o aumento da dosagem de adsorvente, a eficiência do processo melhora, pois aumenta os sítios ativos disponíveis para adsorção do corante, mas, o aumento da dose de adsorvente encarece o custo e se torna um fator limitante e, portanto, é necessário considerar uma dosagem ideal para qualquer processo de adsorção (SALLEH et al., 2011). (El Qada; Allen; Walker (2008) estudaram o processo de adsorção de azul de metileno em carvão ativado por vapor e observaram que a capacidade de adsorção do adsorvente aumentou com um tamanho de partícula menor.

2.4.2 Modelagem matemática do processo de adsorção

Os dados de adsorção podem ser apresentados em curvas características e em seguida modelados através de modelos empíricos. As isotermas de adsorção descreveram a relação entre a capacidade de adsorção de equilíbrio do adsorbato adsorvido no adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorbato no líquido a uma temperatura constante (CHEN et al., 2016).

Os Modelos de Langmuir (Eq. 1) e Freundlich (Eq. 2) têm sido os mais estudados em processos de adsorção de pigmentos em materiais inorgânicos (CHANG et al., 2012; CHEN et al., 2016; SAITO et al., 2005; WANG; WANG; WANG, 2013).

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde C_e ($C_{t=15\text{ min}} = C_e$) é a isoterma de adsorção no equilíbrio para o conteúdo total de ACN no extrato no equilíbrio (mg/L); Q_e é o conteúdo total de ACN adsorvido na Lap no equilíbrio (mg/g); Q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g); K_L é a constante de Langmuir (L/mg); K_F ($L^{1/n} \text{ mg}^{(1-1/n)}/\text{g}$) e n (adimensional) são as constantes de Freundlich.

O modelo isotérmico de Langmuir descreve a adsorção em monocamada em uma superfície homogênea sem interação entre moléculas adsorvidas adjacentes. O modelo isotérmico de Freundlich reflete o processo de adsorção em uma superfície heterogênea e é adequado para descrever a adsorção em uma faixa estreita de concentração de soluto (KARIMI; TAVAKKOLI, 2019).

Outra possível modelagem aos dados de adsorção é através da cinética de adsorção. A cinética de adsorção é essencial para decidir o tipo ou o adsorvente mais adequado para um processo, sendo governado por duas propriedades principais do adsorvente, a capacidade de adsorção e a taxa de adsorção (CORDA; KINI, 2018).

Dois modelos têm sido muito utilizados em estudos para modelagem dos dados de cinética, são eles Pseudo-primeira-ordem (Eq. 3) e Pseudo-segunda-ordem (Eq. 4) (CHANG et al., 2012; CHEN et al., 2016; WANG; WANG; WANG, 2013; ZHOU et al., 2012).

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t} \quad (3)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (4)$$

Onde Q_t é a quantidade de ACN adsorvida na Lap (mg/g) no tempo de contato t (min) ($Q_t = C_t/\text{concentração de Lap em g/L}$); k_1 (1/min) e k_2 (g/mg min) são constantes dos modelos associados com a taxa de adsorção.

2.4.3 Aplicações e usos da adsorção

Além de ser uma forma de separação, a complexação de componentes biológicos pode gerar um novo material com propriedades melhoradas e com maiores possibilidades de aplicação, chamado de biohíbrido. O biohíbrido é um híbrido composto por espécies (macro) moleculares produzidos biologicamente (RUIZ-HITZKY; DARDER; ARANDA, 2008). A incorporação de corantes naturais e sintéticos em materiais inorgânicos está sendo

reconhecido como um método promissor para melhorar estabilidade aliado a produção de compósitos não tóxicos e amigáveis ao meio ambiente (TAGUCHI et al., 2018).

As resinas macroporosas surgem como alternativa para a separação de antocianinas dos materiais vegetais, por apresentarem boa seletividade, alta resistência mecânica e alta velocidade de adsorção (CHEN et al., 2016). Como no estudo de Chang et al. (2012) em que estudaram nove resinas macroporosas feitas de estireno-divinilbenzeno (XAD-4, SP-207, X-5, AB-8, LS-610B, LS-305, LS-305A, HPD-100, DM-21) na separação do extrato de antocianinas presente na flor de rosélia. E Buran et al. (2014) que também adsorveram antocianinas de mirtilo em resinas macroporosas de amberlite (XAD761, XAD4, XAD1180, XAD7HP e FPX66) com capacidade de adsorção variando entre 79,8% e 99,8%.

Argilominerais também têm sido estudados como materiais adsorventes para diferentes substâncias a fim de otimizar ou dar aplicações específicas aos novos compostos (KOHNO et al., 2011a; OGAWA et al., 2017; SAITO et al., 2005).

2.5 ARGILOMINERAIS

Argilominerais são os minerais constituintes das argilas que as conferem suas principais características e propriedades. Os argilominerais, são constituídos essencialmente por partículas com ao menos uma das dimensões abaixo de 2 μm , ainda alguns argilominerais podem apresentar dimensões na escala nanométrica de 1 a 100 nm. Na composição química dos argilominerais aparecem elementos essenciais como a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros, bem como quantidades variáveis de água. Os argilominerais também são chamados de silicatos em camadas e filossilicatos (GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015; KAUSAR et al., 2018).

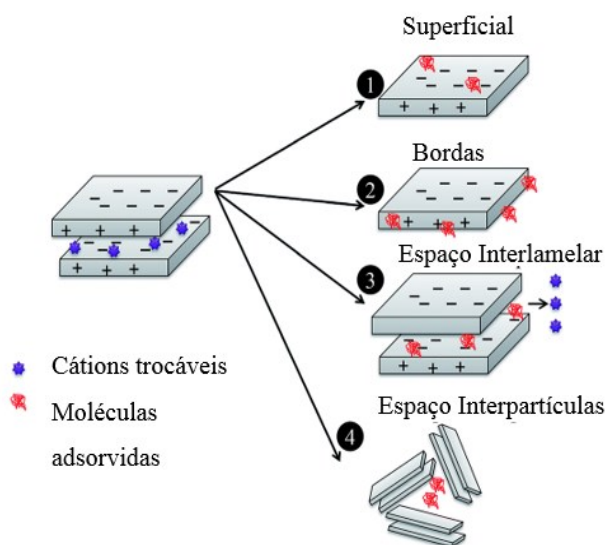
Certos tipos de modificações podem ser feitos com objetivo de aumentar a capacidade de adsorção em argilominerais, pelo aumento da área de contato, dos poros e diminuição do tamanho das partículas. Uma dessas formas que tem sido muito estudada é a ativação ácida (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2006; PÁLKOVÁ et al., 2010; ZIMOWSKA et al., 2013).

A ativação ácida é um tratamento químico utilizado em argilas, normalmente com uso de ácido clorídrico ou sulfúrico, que apresenta efeito de aumento na eficiência de adsorção devido a remoção dos cátions trocáveis entre as camadas, aumentando a carga negativa total dos argilominerais. O processo de ativação ocorre pela penetração dos prótons nas camadas minerais que atacam os grupos estruturais OH. A desidroxilação resultante ocorre devido a liberação sucessiva dos átomos centrais da estrutura octaédrica bem como à

remoção dos íons Al^{+} das folhas tetraédricas. O sólido resultante contém camadas inalteradas e sílica amorfa (KOMADEL, 2016).

O adsorbato pode ser adsorvido nos argilominerais de diferentes formas. Na superfície, pelas bordas ou pelos espaços entre as camadas e entre as partículas de argila (Figura 5) (GHADIRI; CHRZANOWSKI; ROHANIZADEH, 2015).

Figura 5- Diferentes formas de adsorção em argilominerais.



Fonte: Adaptado de Ghadiri, Chrzanowski, Rohanizadeh (2015).

Existem estudos de produção de materiais híbridos à base de pigmentos e argilas. O pigmento Maya blue (azul Maia) por exemplo comercializado a muito tempo, é um pigmento híbrido produzido a partir do pigmento de origem biológica índigo e um argilomineral natural (paligorskita ou sepiolita) (VAN OLPHEN, 1966).

Estudos de separação de compostos com silicatos e argilas foram aplicados para adsorção de contaminantes, pigmentos e na obtenção de materiais biohíbridos. A seguir são listados alguns estudos de separação de compostos pelo uso de silicatos/argilominerais:

Zhu et al. (2014) relatou a adsorção de azul de metileno e verde malaquita em argila zeolita modificada na presença de óxido de grafeno e Wang; Wang; Wang (2013) também adsorveram azul de metileno em materiais argilosos.

Ogawa et al. (2017) complexou antocianinas extraídas da batata doce roxa com argilominerais em camadas do grupo esmectita, uma saponita sintética e uma montmorilonita natural. O biohíbrido obtido é composto por componentes quimicamente estáveis, não tóxicos e que não agredem o meio ambiente. Outro estudo também obteve um híbrido de

antocianinas e argilominerais com objetivo de estabilizar o pigmento, utilizando antocianinas extraídas do açaí adsorvidos em montmorilonita e saponita (TEIXEIRA-NETO et al., 2012).

Kohno et al. (2009) e Kohno et al. (2011b) estabilizaram antocianinas e corante urucum respectivamente por intercalação em montmorilonita para avaliar o efeito da adsorção na estabilidade do pigmento. O corante de urucum adsorvido na montmorilonita apresentou maior fotoestabilidade quando comparado ao corante urucum puro, porque as moléculas do corante foram protegidas do oxigênio pela estrutura em camadas da montmorilonita.

Saito et al. (2005) estudaram a formação de um bio-conjugado entre o pigmento biliverdina e um mineral argiloso a esmectita, com o objetivo de aumentar a fotoestabilidade do pigmento. Para isso utilizaram uma solução de benzeno e álcool metílico (7:3 v/v), por 1 h em shaker a 25°C.

Recentemente o interesse em nanopartículas apresentou um aumento devido suas propriedades como a reatividade superficial (BIPPUS; JABER; LEBEAU, 2009). Um argilomineral sintético que apresenta essas propriedades é a Laponita®. Existem vários tipos de Laponita® disponíveis para diferentes aplicações comerciais. A RD e a XLG estão sendo usadas em produtos de limpeza, revestimentos de superfície e esmaltes de cerâmica, para remoção de impurezas, metais pesados, produtos de higiene pessoal e cosméticos. Estudos também estão sendo realizados na produção de hidrogéis e filmes (CUMMINS, 2007; VALENCIA et al., 2019).

2.5.1 Laponita®

A Laponita® é um filossilicato trioctaédrico sintético do grupo das heceterotitas, tem como fórmula química $\text{Na}_{0,7}^{+}((\text{Si}_{8}\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_{4})^{-0,7}$ (CUMMINS, 2007; DANIEL; FROST; ZHU, 2008). Por ser um silicato sintético a Lap apresenta uma maior pureza química e não contém íons metálicos oxidantes como Fe^{3+} e Mn^{4+} comumente encontrados em argilas naturais (BERNARDINO; CONSTANTINO; FARIA, 2018).

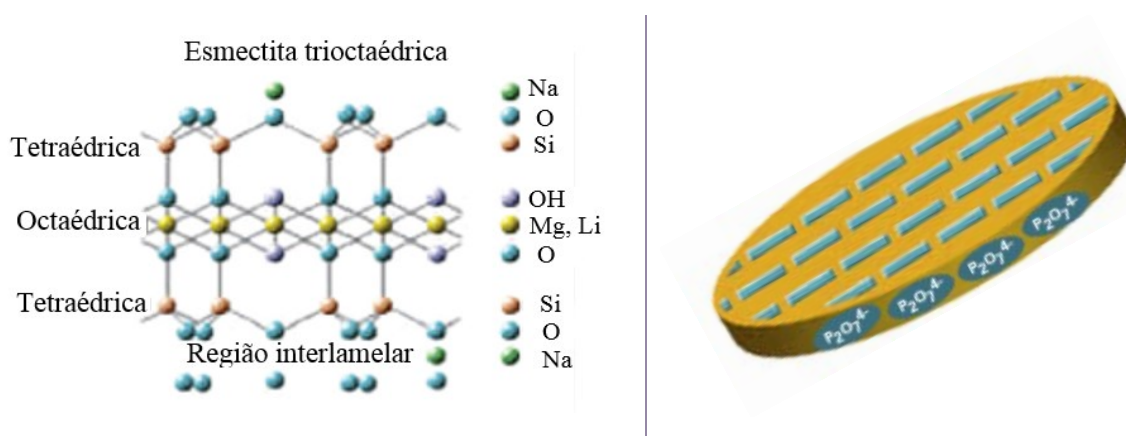
Em um único cristal duas camadas coordenadas tetraédricamente preenchidas por átomos de Si (Silício) ligados por O (Oxigênios) formam as camadas externas da estrutura. A camada interna é coordenada octaédricamente e é constituída por átomos de Mg (Magnésio) e Li (Lítio) ligados por grupos de O e OH (hidroxila). No espaço entre as camadas se encontram os cátions de Na^{+} (Sódio) (BIPPUS; JABER; LEBEAU, 2009). A Lap possui grupos hidroxila reativos e disponíveis para ligação de hidrogênio presentes nas bordas na forma de grupos silanol (Si-OH) e no interior da folha de argila na forma de grupos Mg – OH ou Li – OH (BERNARDINO; CONSTANTINO; FARIA, 2018; DANIEL; FROST;

ZHU, 2008). As faces do cristal apresentam carga negativa e a bordas cargas positivas (CUMMINS, 2007). Os cristais de Lap se apresentam em forma de disco quase uniformes, com tamanho da célula unitária de 0,53 x 0,92 x 1 nm, sendo muito menores que argilas naturais. Quando em pó seco os cristais da Lap se agrupam em pilhas através dos íons de sódio da região interlamelar (CUMMINS, 2007; KOMADEL; MADEJOVÁ, 2006).

A Laponita® S-482, que foi utilizada nesse estudo, é uma variedade da Laponita® quimicamente coordenada com (1-hidroxietilideno)bisfosfonato (BRUNIER et al., 2016).

Na Figura 6 é apresentado a estrutura de um cristal de Lap e sua forma de disco.

Figura 6- Estrutura de uma partícula de Laponita®.



Fonte: Adaptado de Cummins (2007).

O desenvolvimento de materiais mesoporosos tem sido muito estudado devido a potencial aplicação como catalisador e adsorventes. Essas modificações promovem uma maior área superficial resultante da combinação de micro e mesoporosidade e alta estabilidade térmica (PÁLKOVÁ et al., 2010)

A estabilidade da dispersão de Lap é sensível ao pH. Em pH 10,0 não ocorre dissolução de partículas devido à baixa concentração de íons de hidrogênio, proibindo assim a liberação dos compostos da estrutura. A dissolução ocorre em soluções aquosas com pH menor que 9,0. Relatou-se também uma precipitação de sílica coloidal entre valores de pH 7,0 e 8,0. A reação da Lap na presença de pH ácidos resultam em sílica amorfa com alta área superficial específica, aumento de volume de poros, e de densidade de carga superficial (AU; LEONG, 2015; LI et al., 2009).

Bernardino; Constantino; Faria (2018) investigaram a interação entre o dehidroindigo (DHI) e a Lap pelo processo de adsorção. Observaram que DHI apresenta um aumento na estabilidade fotoquímica ao interagir com a Lap. Indicam também que a ligação

de hidrogênio entre um átomo de nitrogênio DHI e os grupos Si-OH ou M-OH é a principal responsável pelo comportamento presente no sistema DHI + Lap.

Na Tabela 2 são apresentados em resumo estudos realizados em adsorção envolvendo resinas macroporosas e argilominerais incluindo a Laponita®.

Tabela 2- Estudos realizados em adsorção e na obtenção de materiais híbridos.

Matriz adsorvente	Composto adsorvido	Referência
Argilas Ilita/ smectita	Azul de metileno	Wang, Wang, Wang (2013)
Argila Zeolita	Azul de metileno e verde malaquita	Zhu et al. (2014)
Argila montmorilonita	Corante urucum	Khono et al. (2011)
Resinas macroporosas (XAD-7HP, AB-8, HP-20, D-101 e X-5)	Antocianina da amora	Chen et al. (2016)
Resinas macroporosas de amberlite (XAD761, XAD4, XAD1180, XAD7HP e FPX66)	Antocianinas e polifenóis de mirtilos	Buran et al (2014)
Argilas montmorilonita/saponita	Antocianina do açaí	Teixeira-Neto et al. (2012)
Argilas montmorilonita/saponita	Antocianina da batata doce	Ogawa et al. (2017)
Laponita	Indigo	Bernardino; Constantino; Faria (2018)

Fonte: a autora (2020).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A berinjela comercial (*Solanum melongena* L.) foi comprada em um mercado local em Florianópolis, SC, Brasil. Laponita® (S-482, BYK, Alemanha) com área superficial específica de 370 m²/g; capacidade de troca catiônica de 0,75 meq/g de argila e densidade de 2,53 gm/cm³ (CUMMINS, 2007; DANIEL; FROST; ZHU, 2008; BRUNIER et al., 2016) e umidade de 9,70 ± 0,04 bu% foi usada como adsorvente. Água destilada e ácido clorídrico (HCl 37 bu%, Neon, Brasil) foram usados como solventes.

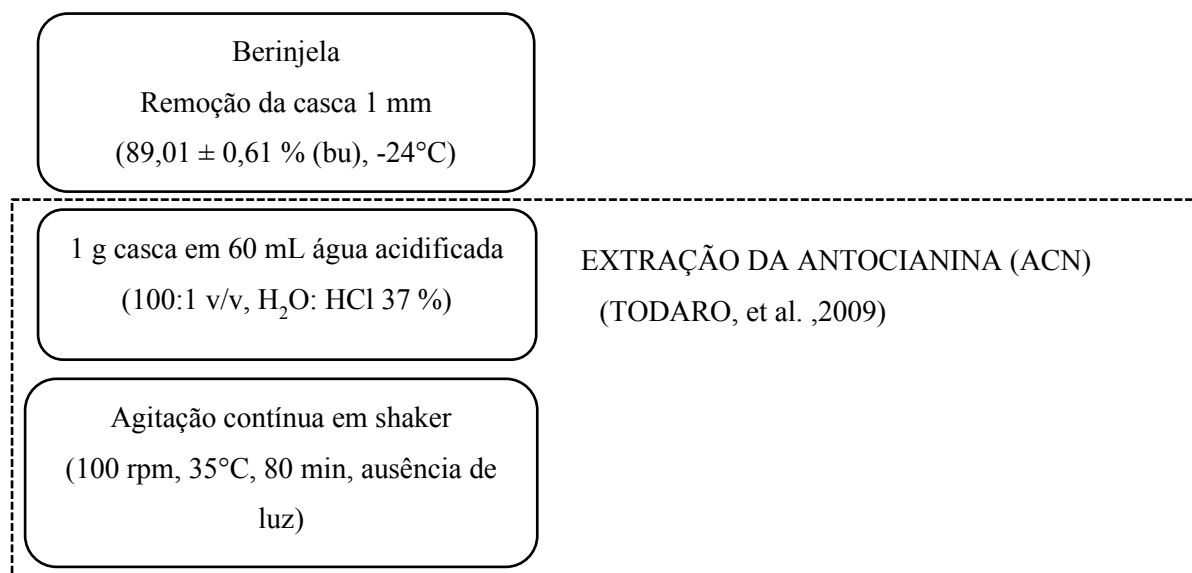
Acetato de sódio anidro P.A (C₂H₃NaO₂) e cloreto de potássio P.A (KCl) (Neon, SP, Brasil), ácido cítrico anidro P.A (C₆H₈O₇–Synth, SP, Brasil), hidróxido de sódio perolado P.A (NaOH) e carbonato de sódio anidro P.A (Na₂CO₃) (Lafan, SP, Brasil), hidróxido de amônio P.A (NH₄OH), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e fosfato dissódico (Na₂HPO₄) (Sigma Aldrich, Brasil), foram usados na obtenção de soluções tampão de pH 1-13.

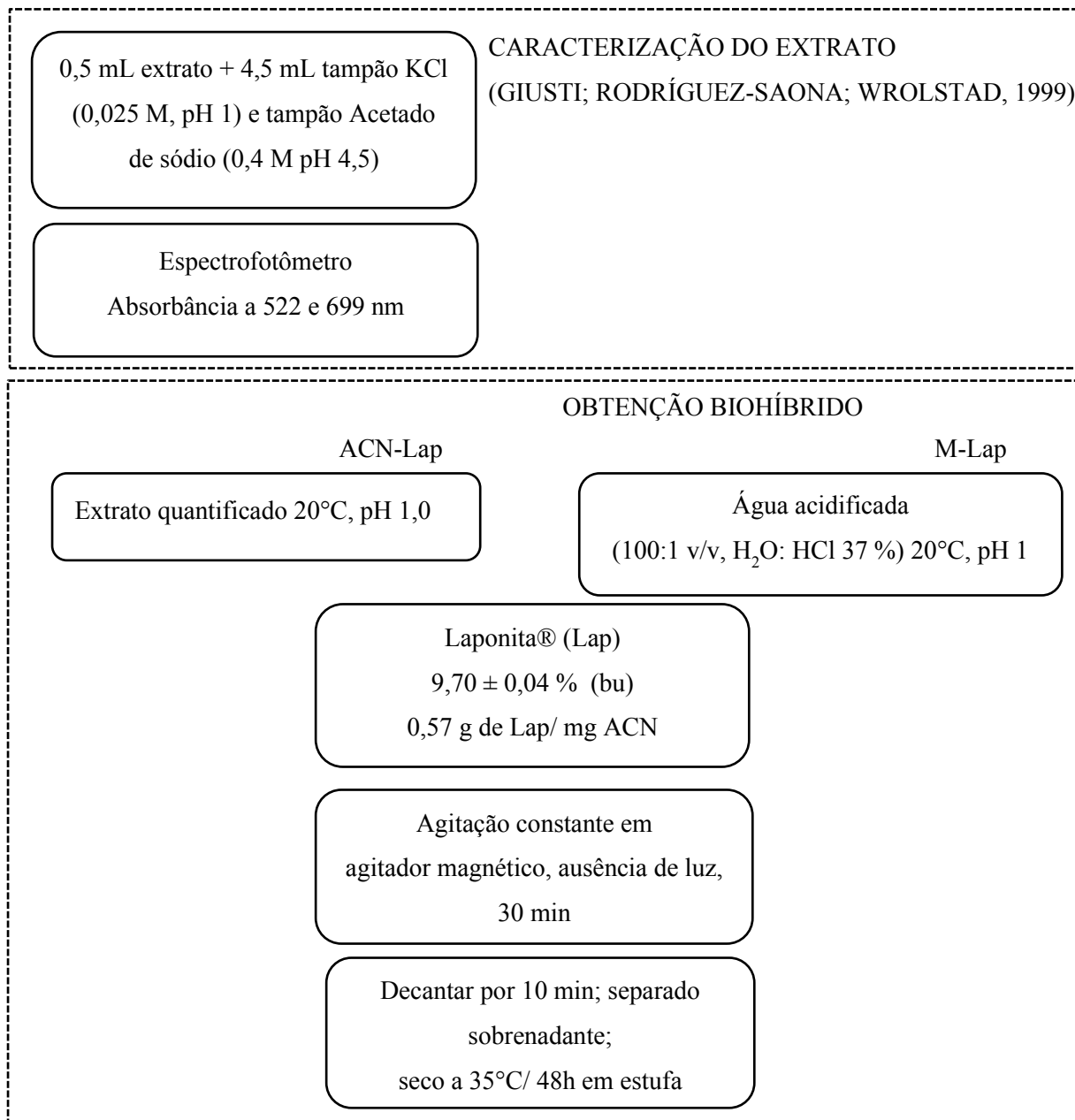
O biohíbrido foi aplicado na obtenção de um filme inteligente indicador de frescor. A quitosana com grau de desacetilação de 85% (Polymar, CE, Brasil) foi utilizada como matriz polimérica. Água e ácido acético glacial P.A (CH₃CO₂H, Sigma Aldrich, RJ, Brasil) foram utilizados para solubilização do filme.

3.2 FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Na Figura 7 é apresentado um fluxograma resumido do processo de obtenção do biohíbrido.

Figura 7- Fluxograma de obtenção do biohíbrido ACN-Lap.





Fonte: a autora (2020).

3.3 EXTRAÇÃO DA ANTOCIANINA

A extração da ACN foi realizada em batelada de acordo com o método de Todaro et al. (2009), com algumas modificações. Para isso a casca da berinjela foi removida do fruto usando um descascador com uma espessura de casca de aproximadamente 1 mm. A umidade inicial da casca da berinjela foi determinada em $89,01 \pm 0,61$ bu% (base úmida).

Então, um grama (1 g) de casca de berinjela foi adicionado em 60 mL de uma solução de água acidificada (100:1 v/v, H₂O: HCl 37 bu%) e mantido sob agitação contínua (100 rpm) em um shaker (TE-424, Tecnal, São Paulo, Brasil) em ausência de luz, a 35 °C

por 80 min. O extrato obtido foi filtrado e transferido para um frasco âmbar e armazenado a 4°C.

A casca não utilizada nessa batelada foi envolvida em folhas de alumínio e armazenada a -24°C até o uso.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DE ANTOCIANINA

A concentração total de ACN em cada extrato foi determinada pelo método de pH diferencial proposto por Giusti; Rodríguez-Saona; Wrolstad (1999), usando o espectrofotômetro UV-vis (U-2900, Hitachi). O método é baseado nas transformações estruturais reversíveis das antocianinas com a variação do pH observadas por espectros de absorbância diferentes. Essa reação permite a medição precisa e rápida das antocianinas manoméricas totais, mesmo na presença de pigmentos degradados e outros compostos interferentes em espectrofotômetro (GIUSTI; WROLSTAD, 2001). Alíquotas do extrato de ACN (0,5 mL) foram dissolvidas em 4,5 mL de uma solução tampão de cloreto de potássio 0,025 M (pH = 1,0) e em 4,5 mL de uma solução tampão de acetato de sódio 0,4 M (pH = 4,5), em tubos de ensaio separados. Para ensaios de absorbância no extrato, cada amostra foi medida a 522 nm (máxima absorção) e 699 nm (absorção da amostra não acontece, a leitura serve para correção da possível turbidez causada pela presença de sedimentos).

A concentração total de ACN foi então estimada no tempo zero. ($C_{t=0 \text{ min}} = C_0$, mg/L) como segue a Eq. 5,

$$C_t = \frac{A M_\omega FD}{\varepsilon L} \quad (5)$$

Onde $A = [(A_{522 \text{ nm}} - A_{699 \text{ nm}})_{pH=1,0} - (A_{522 \text{ nm}} - A_{699 \text{ nm}})_{pH=4,5}]$, M_ω é o peso molecular da cianidina-3-glicosídeo (449,2 g/mol), FD é o fator de diluição (10), ε é o coeficiente de extinção molar (29.600 L/(cm. mol)) e L é o comprimento ótico da cubeta (1 cm). Água destilada foi usada como branco. Valores de pH foram mensurados usando um pHmetro (MB10, Marte, Brasil).

3.5 ADSORÇÃO

3.5.1 Isotermas de adsorção

Lap foi adicionada no extrato obtido de ACN resultando em relações entre 0,03 e 0,73 g de Lap por mg de ACN. A adsorção foi conduzida baseado no estudo de Chen et al. (2016) com alterações. Temperaturas de 20, 30 e 40 °C foram testadas sob constante agitação a 100 rpm usando um agitador magnético (DI-03, Dist, Brasil) em ausência de luz. Sete valores de pH foram avaliados (1, 2, 3, 4, 5, 6, e 7) ajustado por adição de solução de uma solução de NaOH (1 M).

As equações de Langmuir (Eq. 1) e Freundlich (Eq. 2) apresentadas na seção 2.4.2 foram ajustadas nos valores das isotermas de adsorção.

Após o equilíbrio da adsorção alcançado na melhor condição de estudo (pH 1,0 e 20°C, apresentado na seção 4.2.1) o precipitado foi separado do sobrenadante e seco em estufa a 35°C por 24 h. O biohíbrido em pó obtido ACN-Lap foi condicionado em dessecador contendo sílica gel a temperatura ambiente (25°C) por 7 dias na ausência de luz.

3.5.1.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção da ACN foi estudada seguindo a metodologia proposta por Chen et al. (2016) com modificações, pela adição de uma quantidade previamente pesada de Lap (0,03, 0,15, 0,57 e 0,73 g de Lap/mg de ACN) ao extrato de ACN. O sistema foi mantido sob agitação com um agitador magnético (100 rpm) em ausência de luz a 20 °C por 30 min e pH 1,0 (a melhor condição de adsorção, ver seção 4.2.1).

ACN adsorvida em Lap foi estimada experimentalmente (Q_{exp} , mg/g) através da diferença entre C_0 e C_e (Eq. 6),

$$Q_{exp} = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (6)$$

Onde V é o volume do extrato de ACN (L), W é o peso seco de Lap (g).

A concentração de ACN na solução de adsorção foi determinada por amostragem da fase líquida em diferentes tempos e usando a Eq. 5 para estimar C_t . Os modelos cinéticos de Pseudo-primeira-ordem (Eq. 3) e Pseudo-segunda-ordem (Eq. 4) apresentados na seção 2.4.2 foram ajustados aos valores experimentais.

3.5.2 Estudo de Dessorção

O estudo de dessorção foi realizado nas mesmas condições de extração acidificada para simulação. O biohíbrido ACN-Lap em pó foi então adicionado a uma solução de 50 mL de H₂O:HCl 37 bu% 100:1 (v/v) e mantido sobre agitação em um agitador (100 rpm) na ausência de luz a 20°C por 30 min. A taxa de dessorção (D , %) e a capacidade de dessorção (Q_d , mg/g) da Lap foi calculada usando a Eq. 7 e Eq. 8, respectivamente, como o estudo de Chang et al. (2012),

$$D = \frac{C_d V_d}{(C_o - C_e) V_i} 100 \quad (7)$$

$$Q_d = \frac{C_d V_d}{W_d} \quad (8)$$

Onde C_d é a concentração de ACN na solução de dessorção depois de 1 min (mg/L); V_i é o volume da solução de adsorção do biohíbrido (L), V_d é o volume da solução de dessorção (L), e W_d é a massa seca do biohíbrido ACN-Lap (g).

3.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOHÍBRIDO ACN-LAP

A caracterização físico-química foi feita usando o biohíbrido ACN-Lap. A Lap foi usada como referência e um pó obtido depois da sua precipitação em água acidificada (pH 1,0), que foi denominado Lap modificada (M-Lap) também foi usado como controle. As amostras foram acondicionadas em dessecador com sílica gel (UR= 20%), à temperatura ambiente (25°C) por até 15 dias para que a caracterização fosse realizada.

3.6.1 Cor

A cor do biohíbrido em pó e também após a imersão do pó em diferentes soluções tampões (pH 1,0 até 13,0) foi avaliada visualmente. As fotos foram obtidas com uma câmera digital de alta resolução (Nikon AF-S DX Nikkor 18-55mm 1:3,5-5,6G VR II, 0,28 m/0,92 ft ø 52) todas em mesma condição de iluminação e posição.

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva no Raio-X

A morfologia das amostras biohíbrido ACN-Lap, M-Lap e Lap foram analisadas usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JSM-6390LV, JEOL, Japão) com voltagem de aceleração de 10 kV. Precedendo as análises, as amostras foram fixadas em stubs de alumínio com fita de carbono e então recobertas com uma fina camada de ouro. Cinco micrografias foram realizadas em postos aleatórios de cada amostra com 1.000× e 5.000× de magnificação. Simultaneamente as análises de espectroscopia de energia dispersiva no raio-X (EDS) foram realizadas.

3.6.3 Difração de Raio-X e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A difração de raio-X (DRX, Xpert, Panalytical, US) das amostras ACN-Lap, M-Lap e Lap foram realizadas com radiação de Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm), 45 kV, e 40 mA. Os difratogramas foram gravados a temperatura ambiente (25°C) usando um detector sensível a posição (Xcelerator) em ângulos de dispersão entre 2,5° e 70° (2θ). A distância interplanar d (nm) foi determinada pelo ângulo de difração na intensidade máxima dos picos/halos encontrados no difratograma usando a lei de Bragg (Eq. 9):

$$N \lambda = 2 d \sin (\theta) \quad (9)$$

Onde λ é o comprimento de onda (nm), N é a ordem de reflexão ($N = 1$, adimensional). A linha de base e as posições dos picos no difratograma DRX foram ajustadas pelo software Fityk, versão 0.9.8 (WOJDYR, 2010).

A análise de Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR, Cary 600, Agilent, US) das amostras ACN-Lap, M-Lap e Lap foi realizada na região do infravermelho entre os comprimentos de onda de 4000 e 400 cm^{-1} , usando uma resolução de 4 cm^{-1} com 20 digitalizações em pellets de KBr.

3.6.4 Análise Térmica Termogravimétrica e Diferencial

As análises térmicas termogravimétricas e diferenciais simultâneas (TGA/DTA STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, Alemanha) das amostras ACN-Lap, M-Lap e Lap em ar seco simulado sob um fluxo de 20 mL/min de N₂ seco foi utilizado. Os cadinhos de platina

contendo as amostras (cerca de 10 a 12 mg) foram aquecidos na faixa de 25°C a 700°C a 10 °C/min.

3.7 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES CONTENDO BIOHÍBRIDO

Testes preliminares foram realizados para a aplicação do biohíbrido em filmes inteligentes do tipo indicadora de frescor. Os filmes foram obtidos pela técnica de *Casting*, a partir de uma matriz polimérica biodegradável, a quitosana. A solução formadora de filme (SFF) foi obtida através de adaptação ao método proposto por Halász; Csóka (2018) em que a dissolução de 1% em massa de quitosana foi feita em uma solução de ácido acético (1 mg/mL), em agitação constante a 300 rpm, temperatura ambiente por 2h. A SFF foi então filtrada em bomba a vácuo. Obtiveram-se filmes controles (CHI) em placas de Petri de 8 cm de diâmetro, secas a temperatura ambiente em capela com circulação de ar por 24 h. Ao restante de solução foram adicionados M-Lap e ACN-Lap na relação 1:1 biohíbrido:quitosana para obtenção de outro controle (CHI/M-Lap) e o filme indicador desejado (CHI/ACN-Lap), respectivamente. Os filmes foram obtidos da mesma forma que o controle (CHI).

Após secagem, os filmes foram acondicionados em dessecador contendo uma solução saturada de NaBr (UR = 58%) a temperatura ambiente por no mínimo 7 dias antes de prosseguir as avaliações. Os filmes foram avaliados previamente para esse estudo quanto a capacidade de formar filme, cor inicial e capacidade de mudança de cor na presença de diferentes soluções tampão de pH (1,0-13,0). Todas as fotos dos filmes foram realizadas em uma câmara com fundo branco, com lâmpada fluorescente conectada ao difusor de iluminação que gera luz homogênea na amostra, e a mesma câmara de alta resolução informada na seção 3.4.1 foi usada. A câmara foi configurada no modo automático, com zoom (55 ×) e sem flash.

3.8 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todas as análises foram realizadas pelo menos duas vezes para cada amostra e os resultados foram expressos como média ± desvio padrão. Análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com comparações múltiplas foram realizados com nível de significância de 5%. Todas as análises estatísticas e ajustes dos modelos aos dados foram realizadas com software dedicado (OriginPro, versão 8.5, OriginLab, US).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONCENTRAÇÃO DE ACN NA CASCA DA BERINJELA

A concentração de ACN na casca da berinjela foi $64,28 \pm 17,49$ mg/100 g de casca úmida, o que está em concordância com os valores obtidos por Todaro et al. (2009) ($76,44 \pm 3,82$ mg/100 g de casca úmida) e Wu et al. (2006) (85,7 mg/100 g de casca úmida).

O extrato de ACN apresentou uma coloração vermelha intensa (Figura 8a) e valor de pH igual a 1,0. De acordo com Torskangerpoll; Andersen (2005) a ACN é mais estável em pH ácido pois nessas condições se tem a prevalência do cátion flavílico em sua forma protonada na estrutura da antocianidina.

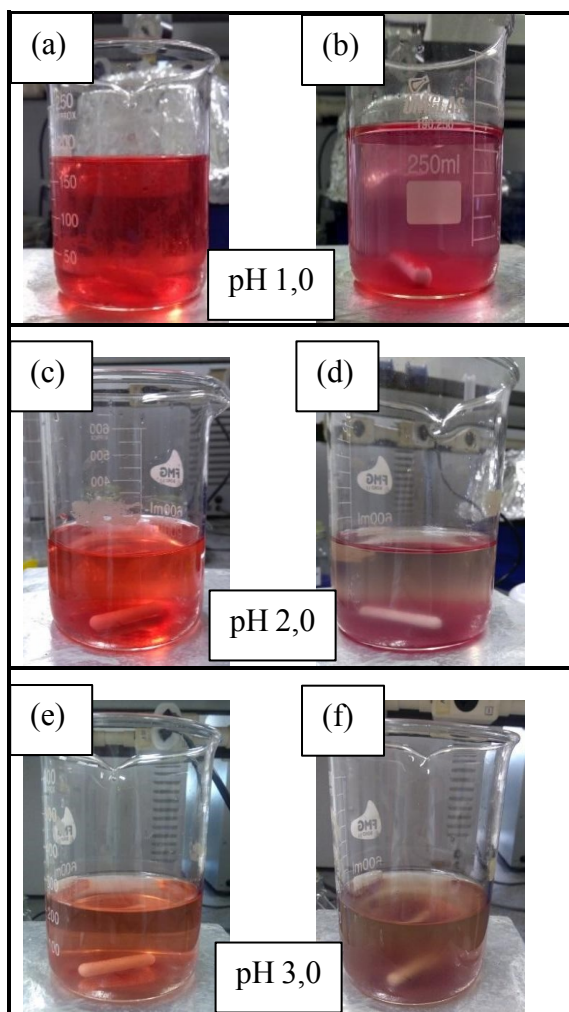
4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

4.2.1 Isoterma de adsorção

Após a etapa de extração, a Lap foi adicionada ao extrato bruto de ACN (pH 1,0). Então, nos minutos iniciais, um material decantado de cor vermelha foi observado no fundo do béquer (Figura 8b). Este resultado deve-se à adsorção da ACN na superfície da Lap, seguida da precipitação do ACN-Lap. Com o intuito de avaliar o efeito do pH no processo de adsorção, as amostras do extrato bruto de ACN tiveram o pH ajustado para 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 pela adição da solução de NaOH (1 M), seguida pela adição de Lap. O material decantado foi observado apenas nos extratos de ACN em valores de pH menores que 3,0 (Figura 8d e 8f). Nos demais pH foram observados aglomerados com formação de gel, devido a capacidade da Lap de formar gel em pH alcalinos. Outro fator a ser observado é que a quantidade decantada diminuiu com a elevação do pH e isso se dá pois a precipitação de ACN-Lap é favorecida pela diferença de cargas eletrostáticas entre ACN e a Lap (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017; CUMMINS, 2007; TORSKANGERPOLL; ANDERSEN, 2005).

As isotermas de adsorção de equilíbrio foram obtidas combinando diferentes valores de temperatura (20, 30 e 40°C) e pH (1,0, 2,0 e 3,0). Inicialmente as isotermas foram estudadas a 20°C e em pH 1,0, 2,0 e 3,0 (Figura 9), assim foi possível entender que a adsorção da ACN diminuiu com o aumento do pH. Em seguida estudos foram realizados com pH 1,0 e temperaturas de 30 e 40°C (Figura 10), e então foi possível concluir também que a adsorção da ACN diminuiu com o aumento da temperatura.

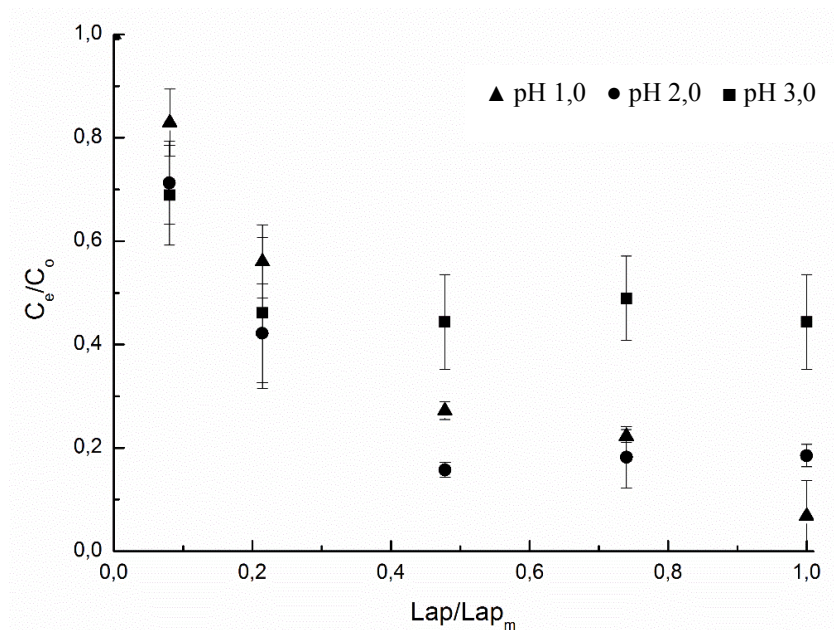
Figura 8- (a) Extrato de antocianina (ACN) pH 1,0; (b) precipitado da adsorção da antocianina na Laponita® (Lap) (ACN-Lap) pH 1,0; (c) Extrato de ACN pH 2,0; (d) ACN-Lap pH 2,0; (e) Extrato de ACN pH 3,0; (f) ACN-Lap pH 3,0.



Fonte: A autora (2019).

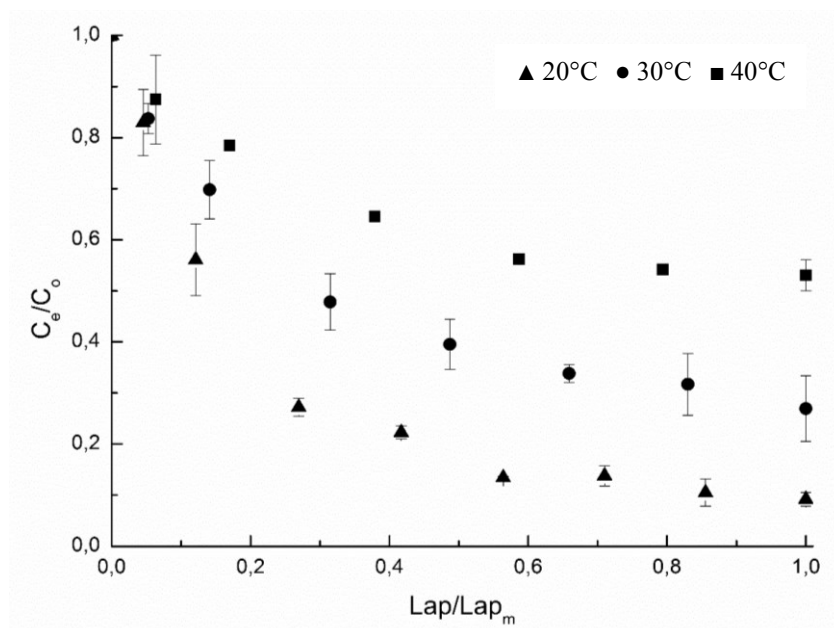
Assim, as melhores condições de adsorção foram 20°C e pH 1,0, em que aproximadamente $90,70 \pm 1,30\%$ da ACN foi adsorvida na superfície da Lap. Frequentemente, a temperatura tem um efeito negativo no processo de adsorção atribuído à quebra da ligação de hidrogênio intermolecular existente entre adsorbato e adsorvente (LI et al., 2013). Por outro lado, a maior adsorção de ACN em pH 1,0 pode ser explicada pelo potencial Zeta na Lap em função do pH. O potencial zeta é usado como uma indicação da força da interação repulsiva entre partículas ou uma medida da estabilidade coloidal. A Lap apresenta potencial zeta mais negativo em pH mais ácidos. Isso significa que as partículas são carregadas negativamente. Devido a essa maior diferença de carga eletrostática (negativa na Lap e positiva- forma de cátion flavílico da ACN) a adsorção é favorecida (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017; AU et al., 2015; CUMMINS, 2007; TORSKANGERPOLL; ANDERSEN, 2005).

Figura 9- Isoterma de adsorção (quantidade de antocianina [ACN] estimada no equilíbrio $[C_e]$ / quantidade de ACN estimada no tempo zero $[C_0]$ vs. Concentração de Laponita® no tempo t $[Lap]$ / concentração máxima de Laponita® $[Lap_m]$), a diferentes valores de pH (1,0 [\blacktriangle], 2,0 [\bullet] e 3,0 [\blacksquare]) e $T = 20^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora (2019).

Figura 10- Isoterma de adsorção (quantidade de antocianina [ACN] estimada no equilíbrio $[C_e]$ / quantidade de ACN estimada no tempo zero $[C_0]$ vs. Concentração de Laponita® no tempo t $[Lap]$ / máxima concentração de Laponita® $[Lap_m]$), a diferentes temperaturas (20°C [\blacktriangle], 30°C [\bullet], e 40°C [\blacksquare]) e $\text{pH} = 1,0$.

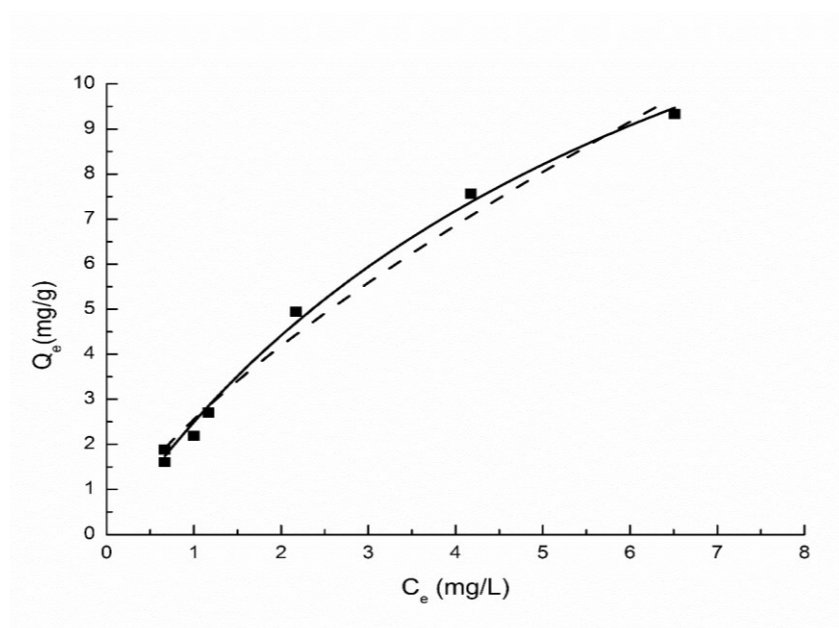


Fonte: A autora (2019).

As equações de Langmuir (Eq. 1) e Freundlich (Eq. 2) foram ajustadas aos valores de C_e (Figura 11). Os valores de Q_m , K_l e R^2 para a equação de Langmuir ajustados foram $14,65 \pm 4,55$ mg/g, $0,24 \pm 0,09$ L/mg e 0,9328, respectivamente, e para n , K_f e R^2 na equação de Freundlich ajustados foram $1,51 \pm 0,11$, $2,52 \pm 0,03$ L^{1/n}mg^{(1-1/n)/g} e 0,8969, respectivamente. Baseado nos resultados de R^2 , a equação da isoterma de Langmuir foi escolhido como o melhor modelo para explicar a adsorção da ACN na Lap, sugerindo que a ACN é adsorvida na superfície da Lap em monocamada (CHEN et al., 2016). E de acordo com o valor de K_l obtido na Eq. 1, a adsorção da ACN na Lap também pode ser classificada como favorável ($0 < K_l < 1$) (CHEN et al., 2016). Na figura 11 ainda se observa uma curvatura descendente devido a uma diminuição na disponibilidade dos locais ativos (GILES et al., 1960).

Esses resultados são similares ao encontrado por Chang et al. (2012) em seu estudo de adsorção de antocianinas em resinas macroporosas de estireno-divinilbenzeno, em que na melhor condição de pH 2,0 e 25°C para a resina LS-305, os valores de Q_m e K_l para a equação de Langmuir foram 32,2581 mg/g e 0,1195 L/mg, respectivamente, e para n e K_f na equação de Freundlich ajustados foram 3,5423 e 7,8037 L^{1/n}mg^{(1-1/n)/g}, respectivamente. A resina LS-305 foi previamente tratada e é comercialmente utilizada para esse fim. Assim a Lap se mostra promissora para aplicação em adsorção.

Figura 11- Equações de Langmuir (—) e Freundlich (- - -) ajustada à curva isotérmica típica de adsorção.



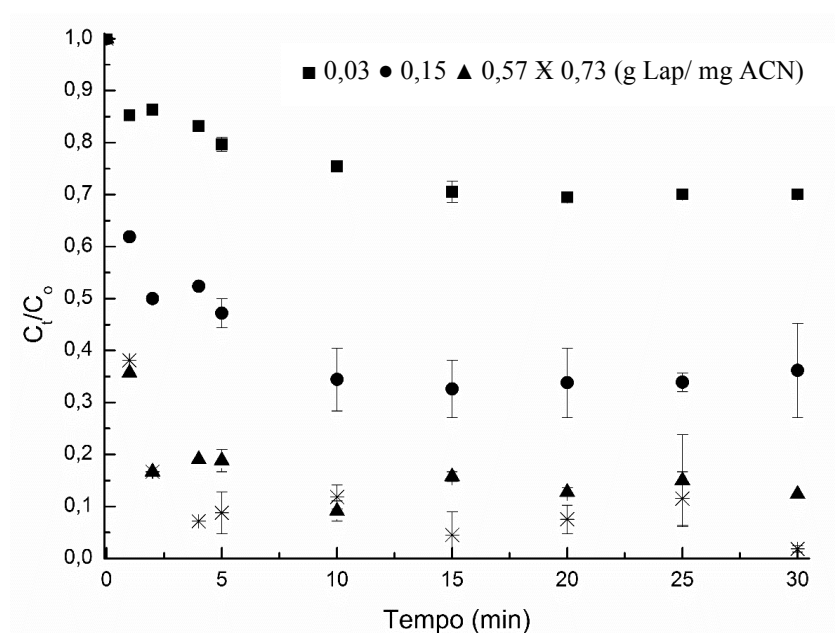
Fonte: A autora (2019).

4.2.2 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a taxa de adsorção do adsorbato em um adsorvente desde o início do processo de adsorção até o equilíbrio (CHEN et al., 2016). A maior adsorção de ACN na Lap ocorreu nos primeiros 5 min, aproximando-se do equilíbrio em aproximadamente 15 min, independentemente da concentração da Lap (Figura 12). A adsorção de ACN entre 85% e 90% foi obtida usando 0,57 e 0,73 g de Lap/mg ACN, respectivamente.

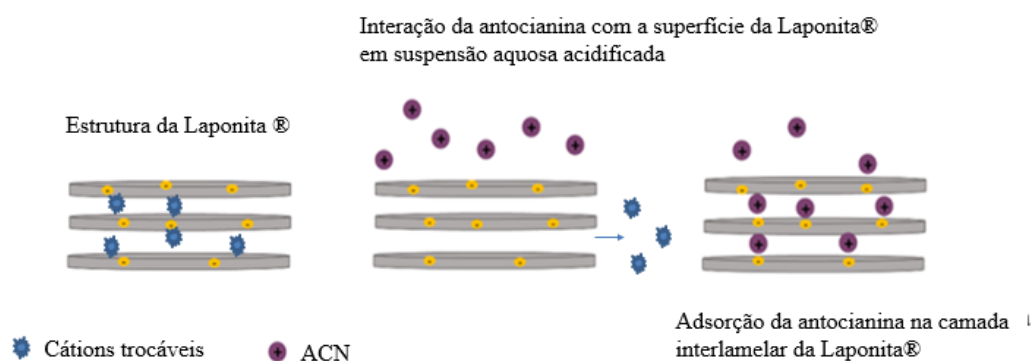
A adsorção da ACN na Lap pode ser devida à modificação cristalina da Lap quando adicionado ao extrato de ACN (pH 1,0). Em água pura, a Lap possui uma estrutura cristalina, típica dos materiais octaédricos (CUMMINS, 2007). No entanto, em valores baixos de pH, os íons H^+ do ácido (por exemplo, HCl) presentes no extrato de ACN podem promover a substituição dos cátions permutáveis (Na^+) na estrutura octaédrica da Lap. Esta modificação produziu sílica amorfa com alta área superficial, maior volume de poros e maior densidade de carga superficial (LI et al., 2009; MADEJOVA, 2003). Na Figura 13 é apresentado o processo de adsorção interlamelar da ACN na Lap devido as cargas positivas e negativas das substâncias.

Figura 12- Cinética de adsorção (quantidade de ACN estimada no tempo t $[C_t]/C_0$ vs. Tempo), a diferentes concentrações de Lap (0,03 [■], 0,15 [●], 0,57 [▲], e 0,73 [X] g de Lap/mg de ACN), a 20°C e pH = 1,0.



Fonte: A autora (2019).

Figura 13- Esquema do processo de adsorção da antocianina na Laponita®.



Fonte: A autora (2019).

Modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (Eq. 3) e pseudo-segunda-ordem (Eq. 4) descreveram o processo de adsorção adequadamente. Em comparação, as capacidades teóricas de adsorção (Q_e) da Lap determinadas usando modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem foram muito próximas dos valores experimentais (Q_{exp}) (Tabela 3).

No entanto, o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem apresentou maiores valores de R^2 e foi escolhido como o modelo mais favorável para exibir a adsorção de ACN na Lap (Tabela 3). Nesse estudo o valor de Q_e foi similar ao encontrado em outros estudos calculados com as resinas macroporosas FPX66 e XAD-7HP (BURAN et al., 2014; CHEN et al., 2016), apesar de o processo de adsorção ser muito mais rápido que o reportado.

4.3 EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO

Soluções ácidas podem promover a dessorção de ACN devido à manutenção de sua forma de cátion flavílico. Neste estudo, o processo de dessorção em água acidificada ocorreu nos primeiros 2 min (Figura 14), sugerindo que as forças de adsorção intermoleculares são fracas quando comparadas às forças de dissolução no solvente (CHANG et al., 2012).

A razão de dessorção (D) e a capacidade de dessorção (Q_d) foram $84,86 \pm 7,44 \%$ e $1,15 \pm 0,12$ mg/g, respectivamente. Resultados similares foram obtidos por Chen et al. (2016), que dessorveu ACN de resinas macroporosas XAD-7HP e AB-8 e obteve valores de D de 80,81 % e 86,45 %, respectivamente. Alta taxa de dessorção é necessária para encontrar possíveis aplicações industriais de adsorção de ACN em Lap (BURAN et al., 2014), uma vez que uma recuperação efetiva facilita a aplicação do corante e reuso da Lap.

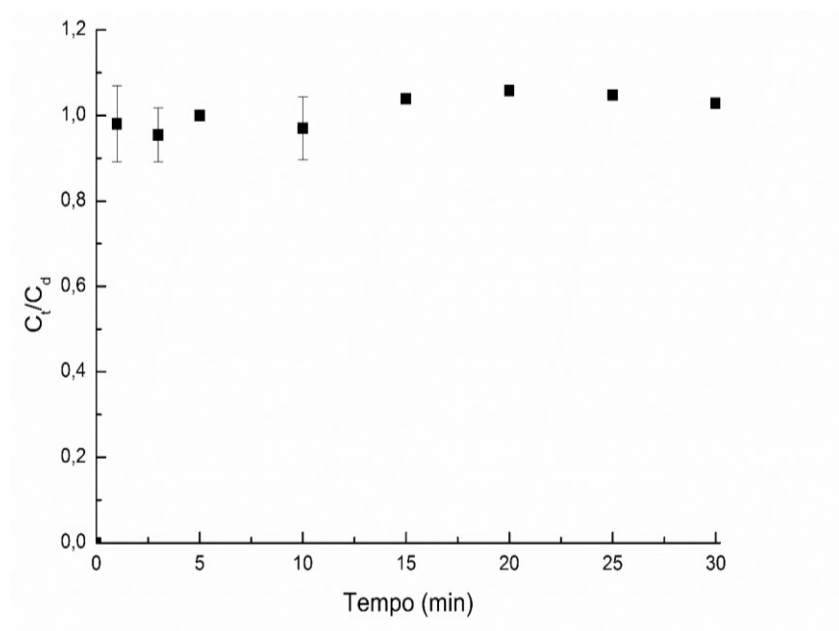
Tabela 3- Parâmetros cinéticos da antocianina (ACN) adsorvida na Laponita® (Lap) à 20°C e pH = 1,0.

Lap/ACN (g/mg)	Q_{exp} (mg/g)	Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem			Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem		
		Q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
0,03	10,73 ± 1,08 ^A	10,58 ± 0,71 ^A	0,28 ± 0,01	0,9694	11,70 ± 0,62 ^A	0,04 ± 0,00 ^C	0,9736
0,15	4,63 ± 0,03 ^B	4,60 ± 0,11 ^B	0,38 ± 0,01	0,9844	4,79 ± 0,12 ^B	0,23 ± 0,00 ^C	0,9750
0,57	1,37 ± 0,07 ^C	1,40 ± 0,07 ^C	1,29 ± 0,67	0,9713	1,41 ± 0,07 ^C	4,70 ± 0,49 ^A	0,9668
0,73	1,16 ± 0,04 ^C	1,18 ± 0,01 ^C	1,34 ± 0,04	0,9878	1,21 ± 0,01 ^C	2,96 ± 0,32 ^B	0,9633

Fonte: A autora (2019). ACN: Antocianina; Lap: Laponita®. Todos os valores são expressos como média ± desvio padrão.

Médias na mesma coluna seguidos da mesma letra maiúscula não são significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Figura 14- Curva de cinética de dessorção (C_t/C_d / concentração de ACN estimada no equilíbrio na dessorção [C_d] vs. Tempo).



Fonte: A autora (2019).

4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOHÍBRIDO ACN-LAP

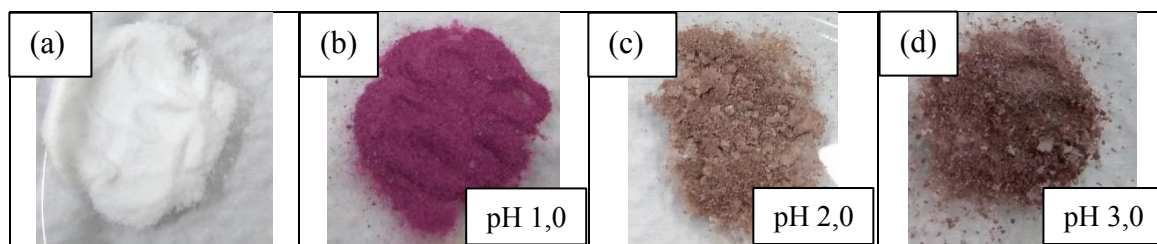
4.4.1 Cor

O biohíbrido ACN-Lap roxo foi obtido após secagem (Figura 15 b). A cor roxa é típica de ACN em pH ácido (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997). Na Figura 15 (a) é apresentado a Lap em pó antes do processo de adsorção, em que mostra sua coloração branca. Nas figuras 15 (c) e 15 (d) são apresentados os biohíbridos que foram possíveis de se obter em pH 2,0 e 3,0 respectivamente. Pode-se observar que a cor é característica do aumento de pH, visto que a Lap aumentou ainda mais o valor do pH da solução inicial, pois, segundo Cummins (2007), a Lap apresenta pH 9,8 quando dissolvido em água.

As amostras de ACN-Lap em pH 1,0 imersas em diferentes soluções tampão apresentaram cores diferentes. A cor do biohíbrido ACN-Lap mudou de vermelho para amarelo, enquanto o pH aumentou de 1,0 para 13,0 (Figura 16). Este resultado sugere que a ACN adsorvida na Lap manteve sua atividade de cor (CHOI et al., 2017). A típica cor vermelha da ACN (pH 1,0-3,0) está associada com a presença do cátion flavílico. Depois de aumentar o pH de 4,0 para 6,0, formam-se bases quinoidais e o extrato de ACN torna-se roxo.

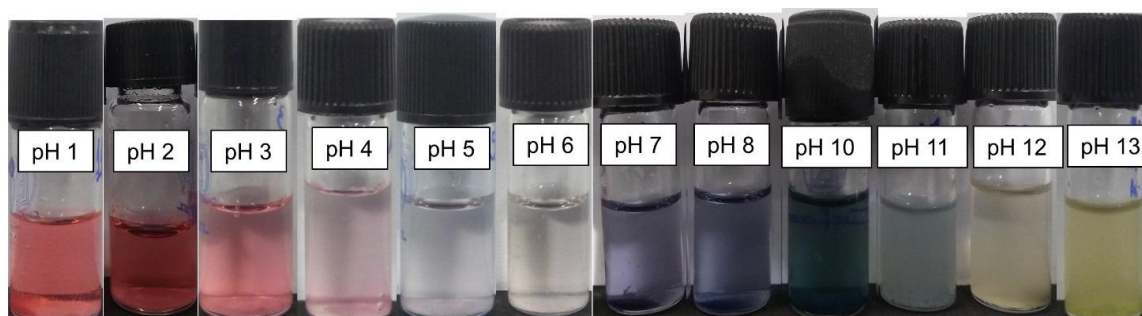
Extratos de ACN com pH acima de 7,0 alteram gradualmente a coloração de roxo para verde e, finalmente, para amarelo como resultado indireto da formação de chalcona (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997; KHOO et al., 2017).

Figura 15- (a) Lap; (b) biohíbrido antocianina-Laponita® (ACN-Lap) a 20°C e pH 1,0, (c) pH 2,0 e (d) pH 3,0.



Fonte: A autora (2019).

Figura 16- Mudança visual de cor do pó ACN-Lap (pH 1,0 e T=20°C) em função da variação no pH.



Fonte: A autora (2019).

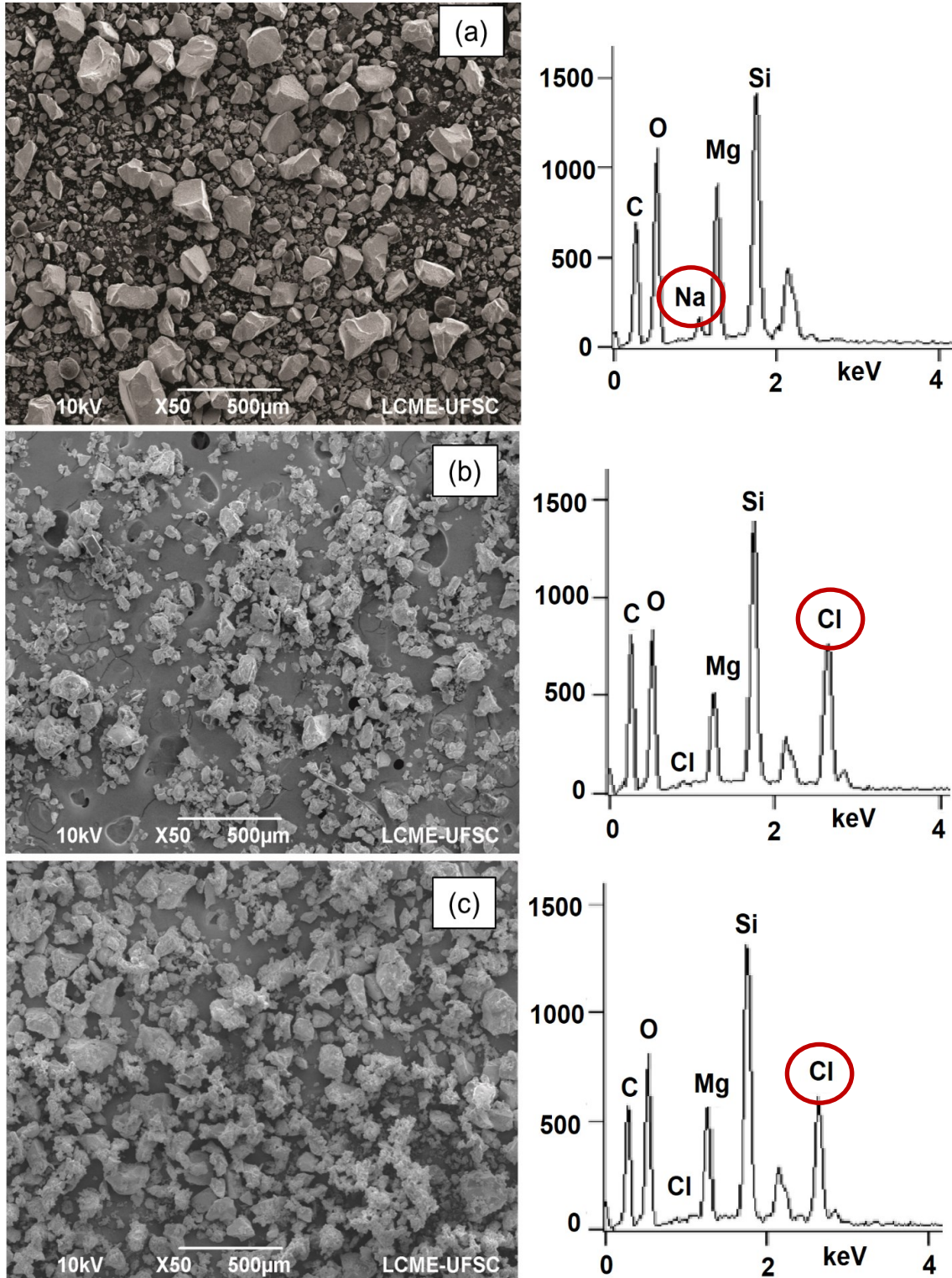
4.4.2 Caracterização Estrutural

A micrografia eletrônica de varredura na Figura 17 (a) mostra que a Lap é formada por grandes aglomerados micrométricos com tamanho e forma irregulares, semelhantes aos observados por Bippus; Jaber; Lebeau (2009) e Valencia et al. (2018). A presença de íons de Sódio (Na), Oxigênio (O), Magnésio (Mg), Silício (Si) detectados no EDS (Figura 17 a) estão em concordância com a estrutura da Lap ($\text{Si}_8[\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4}\text{H}_{4.0}\text{O}_{24.0}]^{0.7-}[\text{Na}_{0.7}]^{0.7+}$) (BRUNIER et al., 2016; CUMMINS, 2007; VALENCIA et al., 2019).

A Lap modificada (M-Lap) exibiu aglomerados geralmente irregulares com um tamanho menor que a Lap (Figura 17 b). Modificações na superfície e no tamanho de partícula da M-Lap podem ser associadas ao aumento da área superficial e do volume de poros nesse material. Os íons Na^+ em M-Lap desapareceram após a modificação devido à substituição dos cátions trocáveis (Figura 17 b). Finalmente, os resultados de micrografias e

EDS para amostras de ACN-Lap (Figura 17 c) são semelhantes aos observados para o M-Lap.

Figura 17- Micrografias no MEV e imagens no EDS dos pós: (a) Laponita® (Lap), (b) Laponita® modificada (M-Lap), e (c) antocianina-Laponita® (ACN-Lap).



Fonte: A autora (2019).

4.4.3 Caracterização composicional

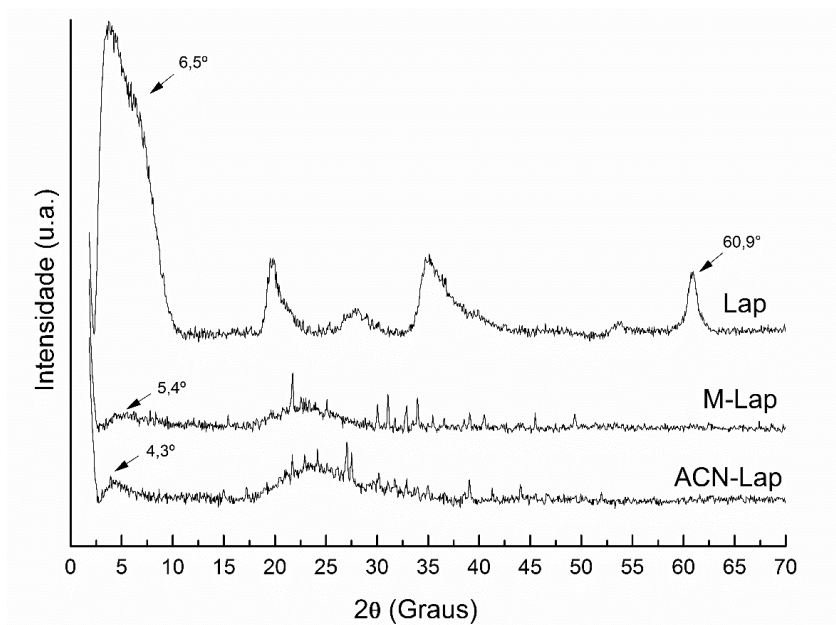
A Lap exibiu um padrão de DRX típico de argilas lamelares (Figura 18) com as duas reflexões mais importantes em $2\theta = 6,5^\circ$ ($d = 13,6 \text{ \AA}$) e $60,9^\circ$ ($d = 1,52 \text{ \AA}$), resultante do espaço interlâmelar e do caráter trioctaédrico da Lap, respectivamente (BIPPUS; JABER; LEBEAU, 2009). Em contraste, M-Lap e ACN-Lap exibem espectros de DRX de materiais amorfos com uma banda larga centrada em $2\theta \approx 22,5^\circ$ (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2006). Resultados similares foram observados por Li et al. (2009) em Lap XLS modificada com soluções de ácido sulfúrico. Pequenas reflexões em $2\theta = 5,4^\circ$ ($d = 16,3 \text{ \AA}$) e $2\theta = 4,3^\circ$ ($d = 20,5 \text{ \AA}$) foram observadas em M-Lap e ACN-Lap, respectivamente. O aumento no espaçamento d ($d = 16,3\text{-}20,5 \text{ \AA}$) sugerem que água e antocianina foram adsorvidas nas lamelas da Lap (RIBEIRO et al., 2018).

A espectroscopia de FTIR confirmou a modificação estrutural da Lap na presença de HCl e ACN, mudando da estrutura cristalina para a amorfa (Figura 19). Análises de FTIR da Lap mostraram várias bandas associadas ao alongamento de Mg_3OH (3684 cm^{-1}), alongamento OH (3450 e 1630 cm^{-1}) de moléculas de H_2O adsorvidas na Lap e alongamento de Si-O (1012 e 652 cm^{-1}) (BERNARDINO; CONSTANTINO; FARIA, 2018; HERRERA et al., 2004). M-Lap e ACN-Lap apresentaram modificações nos espectros de FTIR. Bandas observadas na Lap em 3684 , 1012 , e 652 cm^{-1} desaparecem depois da ativação ácida na M-Lap e ACN-Lap (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2006).

A banda inicialmente centrada em 3450 cm^{-1} na Lap foi deslocada para a direita na M-Lap e ACN-Lap. A banda centrada em 1630 cm^{-1} tornou-se mais intensa, sugerindo a presença de mais moléculas de água na M-Lap e ACN-Lap. As vibrações de Si-O-Mg e Si-O-Si se apresentaram sobrepostas, dando origem a um pico centrado entre 466 e 450 cm^{-1} na M-Lap e ACN-Lap (PÁLKOVÁ et al., 2010). Bandas características de sílica amorfa foram observadas em 1095 e 805 cm^{-1} na M-Lap e ACN-Lap, correspondendo ao alongamento antissimétrico e simétrico de Si-O, respectivamente (ZIMOWSKA et al., 2013). A banda larga a 960 cm^{-1} foi associada à vibração dos grupos Si-OH de sílica amorfa (MADEJOVA, 2003). Picos típicos de antocianinas não foram observados na espectroscopia do FTIR devido à sobreposição com os picos de sílica amorfa (PEREIRA JR; ARRUDA; STEFANI, 2015; VANKAR; SHUKLA, 2011).

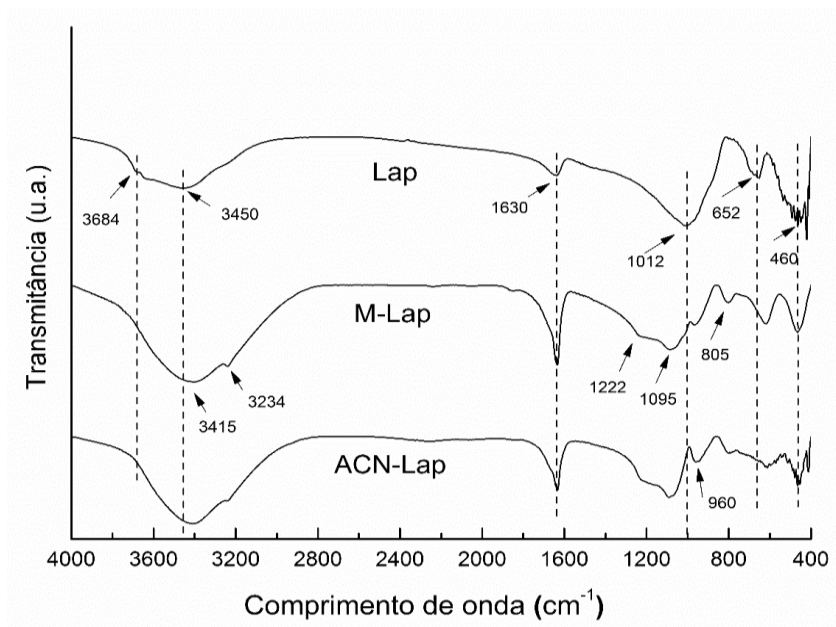
DRX e FTIR foram essenciais para o entendimento sobre as alterações composicionais químicas que aconteceram no processo de obtenção do biohíbrido, mostrando de fato que houve interação entre a Lap e a ACN na presença de HCl e que a estrutura da Lap sofreu alterações (forma cristalina para amorfa).

Figura 18- Difratomogramas de raio-X dos pós de Laponita® (Lap), Laponita® modificada (M-Lap) e antocianina-Laponita® (ACN-Lap).



Fonte: A autora (2019).

Figura 19- Espectro no FTIR dos pós de Laponita® (Lap), Laponita® modificada (M-Lap) e antocianina-Laponita® (ACN-Lap).



Fonte: A autora (2019).

4.4.4 Comportamento térmico

As curvas TGA e DTA da Lap (Figura 20 a) revelaram perda de peso a 71°C, associada à remoção de água e a aproximadamente 300°C, perda atribuída à decomposição térmica de (1-hidroxietilideno)bisfosfonato ($C_2H_8O_7-P_2 4Na$) que é utilizado como agente peptizante na Laponita S-482 (PÁLKOVÁ et al. 2010). Outros picos não facilmente observados na Figura 20 (a) mas relatado pelo mesmo autor, a 483 e 760°C correspondem a perda de peso, devido ao processo de desidroxilação dos grupos hidroxila presentes nas bordas das plaquetas e na massa das partículas, respectivamente.

Em contraste, as curvas M-Lap e ACN-Lap mostraram dois grupos de eventos de perda de peso, a 79-81°C e 125-138°C (Figura 20 b e c), associados à remoção de água em M-Lap e remoção de água/degradação de antocianinas em ACN-Lap (SADILOVA; STINTZING; CARLE, 2006; TEIXEIRA-NETO et al., 2012), respectivamente. A Lap teve uma perda de peso de aproximadamente 7,5% a 200°C, enquanto a M-Lap e a ACN-Lap tiveram uma perda de peso de 27–37% à mesma temperatura. Estes resultados confirmam a diferença no teor de água entre os pós previamente observados nos espectros de FTIR, os quais podem estar associados à alteração estrutural de Lap após ativação ácida. Abaixo de 200°C, as perdas de peso observadas são devidas apenas à água adsorvida/ACN. Acima de 200°C, as perdas de peso podem estar associadas à degradação da Lap, M-Lap e ACN. A perda de peso entre 200°C e 700°C foi de aproximadamente 7,9% e 7,0% para a M-Lap e a ACN-Lap, respectivamente.

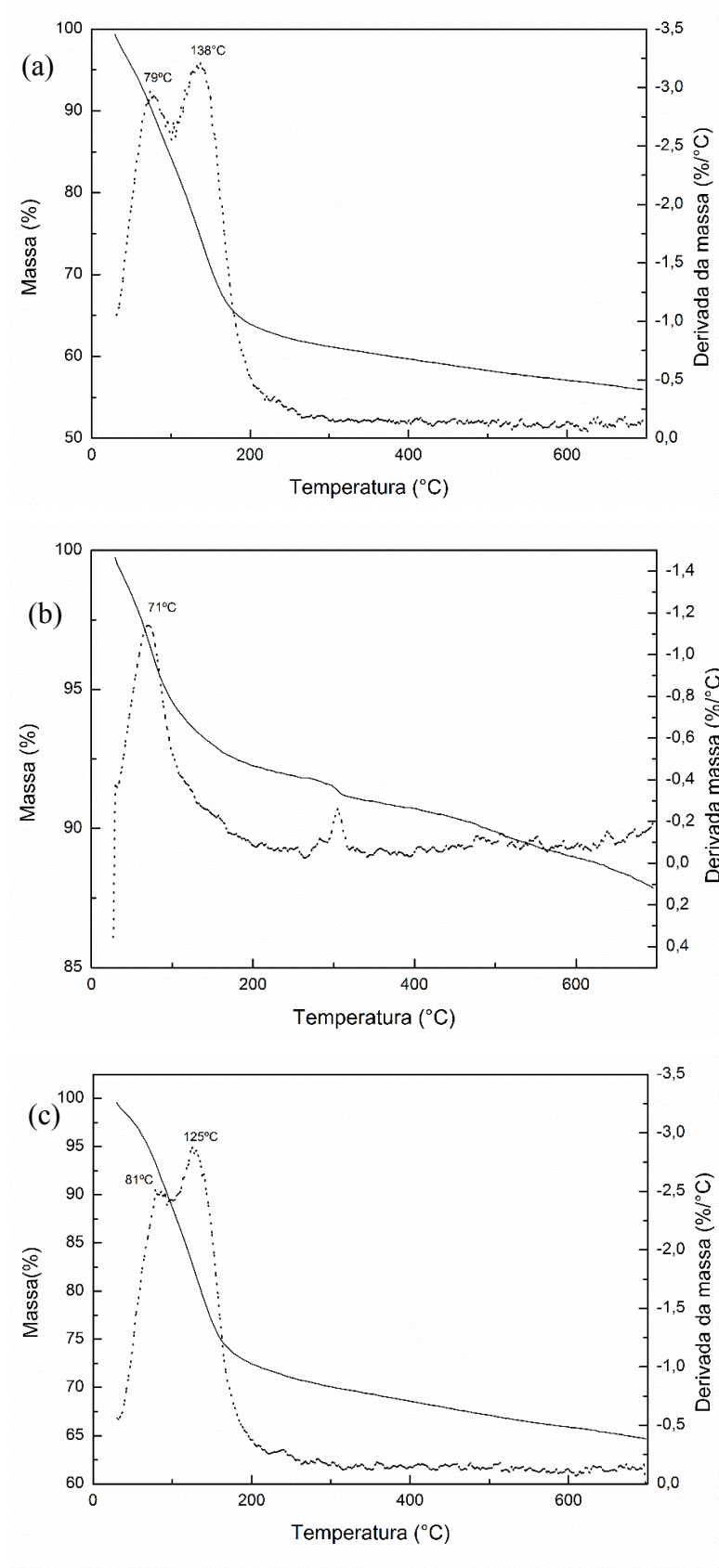
Com esses resultados entendemos que a aplicação do biohíbrido ACN-Lap é ideal a temperaturas inferiores a 81°C, como em embalagens indicadoras de frescor, evitando assim a degradação do mesmo pela ação da temperatura.

4.5 FILMES CONTENDO BIOHÍBRIDO

Os filmes obtidos (Figura 21), foram facilmente removidos das placas de Petri, apresentaram homogeneidade e diferiram entre si devido a presença do biohíbrido variando de transparente (CHI), para uma coloração mais amarela e opaca (CHI/M-Lap) e por fim cinza/roxo e opaco (CHI/ACN-Lap) devido ao pH da SFF ser 4,0, assim a presença de ACN-Lap em pó mudou a coloração do filme.

A mudança visual colorimétrica foi avaliada em teste realizado com soluções tampões de pH de 1,0 a 13,0 sobre o filme CHI/ACN-Lap (Figura 22). A mudança colorimétrica foi observada em valores de pH 1,0, 2,0, 3,0 (vermelho) e 13,0 (amarelo), essas mudanças são características da ACN na presença de ácidos e bases.

Figura 20- Curvas de termogravimetria (TGA) termogravimetria derivada (DTA) da (a) Laponita® (Lap), (b) Laponita® modificada (M-Lap) e (c) antocianina-Laponita® (ACN-Lap).



Fonte: A autora (2019).

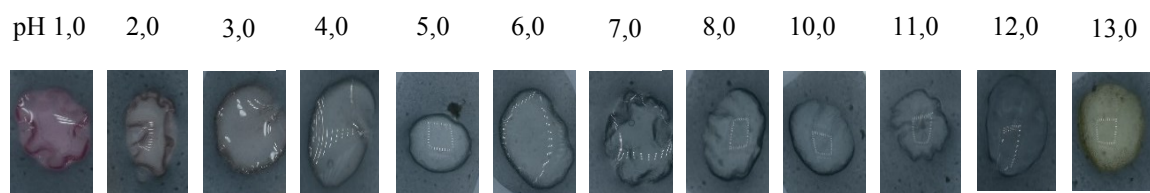
Assim, o biohíbrido ACN-Lap pode ser utilizado na obtenção de filmes inteligentes indicadores de frescor, porém, mais estudos são necessários para que uma mudança maior de coloração possa ser observada em toda a faixa de pH.

Figura 21- Filmes desenvolvidos à base de quitosana, M-Lap e ACN-Lap (foto em fundo branco).



Fonte: A autora (2019).

Figura 22- Mudança colorimétrica no filme CHI/ ACN-Lap com a mudança de pH (1,0-13,0).



Fonte: A autora (2019).

5 CONCLUSÃO

Este estudo forneceu informações sobre a separação e purificação de antocianinas (ACN) do extrato de casca de berinjela usando a Laponita® (Lap) como adsorvente. A Lap mostrou maiores capacidades e proporções de adsorção/dessorção do que outros adsorventes reportados na literatura. Além disso, os processos de adsorção e dessorção da ACN na Lap foram esgotadas em poucos minutos, 5 e 2 min, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção foi de 14,65 mg de ACN/ grama de Lap, enquanto a razão de adsorção e dessorção foi de 90,70% e 84,86%, respectivamente. A adsorção da ACN na Lap é exotérmica e apresenta aumento em pH ácido.

Os modelos de Langmuir e pseudo-primeira-ordem foram os modelos que apresentaram melhores ajustes para o estudo do equilíbrio de adsorção e a cinética de ACN na Lap, respectivamente. Assim, a adsorção da ACN na Lap é classificada como uma adsorção em monocamada e influenciada pelas interações físicas do extrato e da Lap.

O biohíbrido ACN-Lap em pó apresentou coloração visivelmente roxa e manteve a característica de mudança de cor com alterações do pH, variando de vermelho a incolor, seguido de azul, verde e por fim o pigmento degradado amarelo. Os resultados apontam que houve a incorporação da ACN nas lamelas da Lap, resultando assim em alterações estruturais e composicionais. A estrutura do ACN-Lap é amorfa, apresenta aglomerados e tamanho de partícula menor quando comparado a Lap pura que é cristalina com menores aglomerações e maiores tamanhos de partícula. A estabilidade térmica do ACN-Lap foi superior as da Lap e M-Lap observado pois, temperaturas maiores foram necessárias para remoção da água incorporada.

Quando aplicado na obtenção de filme inteligente indicador de frescor, o biohíbrido apresentou boa capacidade de incorporação na matriz polimérica. O filme obtido foi homogêneo e apresentou a característica desejada de mudança de cor na faixa de pH (1,0-13,0). Por esses resultados o biohíbrido ACN-Lap se mostra uma alternativa para diversas aplicações como materiais inteligentes na indústria alimentícia.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se para trabalhos futuros a aplicação do biohíbrido no desenvolvimento de embalagens inteligentes indicadoras de frescor com uso de diferentes matrizes poliméricas para avaliação da formação de filme e suas características como a parte

estrutural, morfológica, térmica e capacidade de mudança de cor frente a diferentes valores de pH;

- Utilizar a técnica de plasma a frio para o desenvolvimento de embalagens com mais de um polímero para aliar características de ambos;
- Obter materiais híbridos a partir de outras fontes de antocianina e diferentes argilominerais como a montmorilonita.
- Estudar o mecanismo de adsorção de outros pigmentos como clorofilas e carotenóides na superfície da Lap.

REFERÊNCIAS

- AGCAM, E.; AKYILDIZ, A.; BALASUBRAMANIAM, V. M. Optimization of anthocyanins extraction from black carrot pomace with thermosonication. **Food Chemistry**, v. 237, p. 461–470, 2017.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381–S3393, 2017.
- ALVAREZ-SUAREZ, J. M. et al. One-month strawberry-rich anthocyanin supplementation ameliorates cardiovascular risk, oxidative stress markers and platelet activation in humans☆. **Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 25, n. 3, p. 289–294, 2014.
- ANANGA, A. et al. Production of Anthocyanins in Grape Cell Cultures : A Potential Source of Raw Material for Pharmaceutical , Food , and Cosmetic Industries. In: **The Mediterranean Genetic Code - Grapevine and Olive**. [s.l.] IntechOpen, 2013. p. 247–288.
- AU, P.-I.; LEONG, Y.-K. Surface chemistry and rheology of Laponite dispersions - Zeta potential, yield stress, ageing, fractal dimension and pyrophosphate. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 36–45, 2015.
- AU, P. I. et al. Behaviour of laponite gels: Rheology, ageing, pH effect and phase state in the presence of dispersant. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 101, p. 65–73, 2015.
- BAJPAI, A. K.; RAJPOOT, M. Adsorption Techniques - A Review. **Journal of Scientific E Industrial Research**, v. 58, p. 844–860, 1999.
- BERNARDINO, N. D.; CONSTANTINO, V. R. L.; FARIA, D. L. A. DE. Probing the chemical reactivity of interfaces: Investigation on the interaction of dehydroindigo with Laponite by UV–vis, Raman and infrared spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 94, p. 83–88, 2018.
- BIPPUS, L.; JABER, M.; LEBEAU, B. Laponite and hybrid surfactant/laponite particles processed as spheres by spray-drying. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 1116–1126, 2009.
- BLACKHALL, M. L. et al. Optimized extraction of anthocyanins from Reid Fruits' *Prunus avium* ' Lapins' cherries. **Food Chemistry**, 2018.
- BOULEKBACHE-MAKHLOUF, L. et al. Effect of solvents extraction on phenolic content and antioxidant activity of the byproduct of eggplant. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 668–674, 2013.

- BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as Natural Food Colour Selected Aspects. **Food Chem**, v. 58, n. 1, p. 103–109, 1997.
- BRUNIER, B. et al. Investigation of Four Different Laponite Clays as Stabilizers in Pickering Emulsion Polymerization. **Langmuir**, v. 32, n. 24, p. 6046–6057, 2016.
- BURAN, T. J. et al. Adsorption / desorption characteristics and separation of anthocyanins and polyphenols from blueberries using macroporous adsorbent resins. **Journal of Food Engineering**, v. 128, p. 167–173, 2014.
- CAROCHO, M. et al. Adding molecules to food, pros and cons: A review on synthetic and natural food additives. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 13, n. 4, p. 377–399, 2014.
- CASTAÑEDA-OVANDO, A. et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009.
- CHANG, X. L. et al. Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of roselle (*Hibiscus sabdariffa* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 9, p. 2368–2376, 2012.
- CHEN, Y. et al. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. **FOOD CHEMISTRY**, v. 194, p. 712–722, 2016.
- CHOI, I. et al. Intelligent pH indicator film composed of agar / potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, v. 218, p. 122–128, 2017.
- CORDA, N. C.; KINI, M. S. A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon. v. 02022, p. 1–16, 2018.
- CORTEZ, R. et al. Natural Pigments: Stabilization Methods of Anthocyanins for Food Applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, n. 1, p. 180–198, 2017.
- CUMMINS, H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 41–43, p. 3891–3905, 2007.
- DAMODARAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4. ed. London: Taylor & Francis Group, LLC, 2008.
- DANIEL, L. M.; FROST, R. L.; ZHU, H. Y. Edge-modification of laponite with dimethyloctylmethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 302–309, 2008.
- DONG, Y. et al. Absorption and desorption behaviour of the flavonoids from *Glycyrrhiza glabra* L. leaf on macroporous adsorption resins. **FOOD CHEMISTRY**, v. 168, p. 538–545, 2015.
- EL QADA, E. N.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 135, n. 3, p. 174–184, 2008.

FAN, G. et al. Optimizing conditions for anthocyanins extraction from purple sweet potato using response surface methodology (RSM). **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 1, p. 155–160, 2008.

FAO. 2019. FAOSTAT. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#compare> >. Acesso em: 10/12/2019

FARIA, A. et al. Blueberry Anthocyanins and Pyruvic Acid Adducts : Anticancer Properties in Breast Cancer Cell Lines. **Phytotherapy Research**, v. 24, n. June, p. 1862–1869, 2010.

FOUST, A. S. et al. **Princípios de operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1982.

GHADIRI, M. et al. Physico-chemical, mechanical and cytotoxicity characterizations of Laponite®/alginate nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 85, n. 1, p. 64–73, 2013.

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; ROHANIZADEH, R. Biomedical applications of cationic clay minerals. **RSC Advances**, v. 5, n. 37, p. 29467–29481, 2015.

GILES, C. H. et al. Studies in Adsorption. Part XI. * A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **J. Chem. Soc.**, v. 786, p. 3973–3993, 1960.

GIUSTI, M. M.; RODRÍGUEZ-SAONA, L. E.; WROLSTAD, R. E. Molar absorptivity and color characteristics of acylated and non- acylated pelargonidin-based anthocyanins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 4631–4637, 1999.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy. In: **Handbook of Food Analytical Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, INC, 2001. v. 2p. 19–31.

GÜNEŞER, O. Pigment and color stability of beetroot betalains in cow milk during thermal treatment. **Food Chemistry**, v. 196, p. 220–227, 2016.

HALÁSZ, K.; CSÓKA, L. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, n. September 2017, p. 185–193, 2018.

HASSELLUND, S. S. et al. Effects of anthocyanins on cardiovascular risk factors and inflammation in pre-hypertensive men : a double-blind randomized placebo-controlled crossover study. **Journal of Human Hypertension**, n. December 2011, p. 100–106, 2013.

HE, K. et al. Evaluation of antidiabetic potential of selected traditional Chinese medicines in STZ-induced diabetic mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 137, n. 3, p. 1135–1142, 2011.

HELLSTRÖM, J.; MATTILA, P.; KARJALAINEN, R. Stability of anthocyanins in berry juices stored at different temperatures. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 31, n. 1, p. 12–19, 2013.

HENZ, G. P.; MORETTI, C. L.; MATTOS, L. M. **Manuseio Pós-Colheita de Berinjela**. Brasília, DF. Embrapa Hortaliças, 2006.

HERRERA, N. N. et al. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1564–1571, 2004.

INÁCIO, M. R. C. et al. Total anthocyanin content determination in intact açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and palmitero-juçara (*Euterpe edulis* Mart.) fruit using near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate calibration. **Food Chemistry**, v. 136, n. 3–4, p. 1160–1164, 2013.

KARIMI, S.; TAVAKKOLI, M. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. July 2018, p. 535–553, 2019.

KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KHOO, H. E. et al. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & Nutrition Research**, v. 61, n. 1, p. 1–21, 2017.

KOHNO, Y. et al. Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 519–523, 2009.

KOHNO, Y. et al. Stabilization of flavylum dye by incorporation into Fe-containing mesoporous silicate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1–3, p. 77–80, 2011a.

KOHNO, Y. et al. Stabilization of a hydrophobic natural dye by intercalation into organo-montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 54, n. 3–4, p. 202–205, 2011b.

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84–99, 2016.

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Acid activation of clay minerals. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). **Developments in Clay Science**. [s.l: s.n.]. v. 1p. 263–287.

LAO, F.; GIUSTI, M. M. Extraction of purple corn (*Zea mays* L.) cob pigments and phenolic compounds using food-friendly solvents. **Journal of Cereal Science**, 2018.

LI, P. et al. Improved mechanical and swelling behavior of the composite hydrogels prepared by ionic monomer and acid-activated Laponite. **Applied Clay Science**, v. 46, n. 4, p. 414–417, 2009.

- LU, Y. et al. Preparative separation of anthocyanins from purple sweet potatoes by high-speed counter-current chromatography. **Fenxi Huaxue/ Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 851–856, 2011.
- LUENGO, R. F. A. et al. **Classificação de hortaliças** Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Brasília, DF. Embrapa Hortaliças, 1999.
- MADEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1–10, 2003.
- MICHALOJÉ, Z.; BUCZKOWSKA, H. Content of macroelements in eggplant fruits depending on nitrogen fertilization and plant training method. **j. elementol**, v. 13, n. 2, p. 269–274, 2008.
- NIÑO-MEDINA, G. et al. Structure and content of phenolics in eggplant (*Solanum melongena*) - a review. **South African Journal of Botany**, v. 111, p. 161–169, 2017.
- OGAWA, M. et al. Dyes and Pigments Bio-geo hybrid pigment ; clay-anthocyanin complex which changes color depending on the atmosphere. **Dyes and Pigments**, v. 139, p. 561–565, 2017.
- OLIVERA, N. et al. Effect of LAPONITE® addition on the mechanical, barrier and surface properties of novel biodegradable kafirin nanocomposite films. **Journal of Food Engineering**, v. 245, n. September 2018, p. 24–32, 2019.
- ONGKOWIJOYO, P.; LUNA-VITAL, D. A.; MEJIA, E. G. DE. Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry : An update. **Food Chemistry**, 2018.
- PÁLKOVÁ, H. et al. Laponite-derived porous clay heterostructures : II . FTIR study of the structure evolution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, n. 3, p. 237–244, 2010.
- PEREIRA JR, V. A.; ARRUDA, I. N. Q. DE; STEFANI, R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as Time e Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. **Food hydrocolloids**, v. 43, p. 180–188, 2015.
- RIBEIRO, C. S. DA C.; BRUNE, S.; REIFSCHNEIDER, F. J. B. **Cultivo de Berinjela (*Solanum melongena* L.)**, 1998.
- RIBEIRO, H. L. et al. Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 245, n. July 2017, p. 966–973, 2018.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Natural food pigments and colorants. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, p. 20–26, 2016.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Natural food pigments and colorants. In: MÉRILLON JM.,

R. K. (Ed.). . **Bioactive Molecules in Food**. [s.l.] Springer International Publishing, 2018. v. 7p. 20–26.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; ARANDA, P. An Introduction to Bio-nanohybrid Materials. In: RUIZ-HITZKY, E.; ARIGA, K.; LVOV, Y. (Eds.). . **Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials: Strategies, Syntheses, Characterization and Application**. [s.l.] Wiley-VCH, 2008. p. 503.

SADILOVA, E.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Anthocyanins, colour and antioxidant properties of eggplant (*Solanum melongena* L.) and violet pepper (*Capsicum annuum* L.) peel extracts. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences**, v. 61, n. 7–8, p. 527–535, 2006.

SAITO, T. et al. Photostability of biliverdin bound to smectite , clay mineral. **Dyes and Pigments**, v. 65, p. 21–24, 2005.

SALLEH, M. A. M. et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, n. 1–3, p. 1–13, 2011.

SANTIAGO, M. C. P. DE A. et al. Analytical standards production for the analysis of pomegranate anthocyanins by HPLC. **Braz. J. Food Technol**, v. 17, p. 51–57, 2014.

SCHWARZ, M. et al. Application of high-speed countercurrent chromatography to the large-scale isolation of anthocyanins. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, n. 3, p. 179–189, 2003.

SHICHI, T.; TAKAGI, K. Clay minerals as photochemical reaction fields. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 1, n. September, p. 113–130, 2000.

SOUSA DE BRITO, E. et al. Anthocyanins present in selected tropical fruits: Acerola, jambolão, jussara, and guajiru. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 23, p. 9389–9394, 2007.

SPAGNA, G. et al. A method for anthocyanin extraction from fresh grape skin. **Italian Journal of Food Science**, v. 15, n. 3, p. 337–346, 2003.

STOLL, L. et al. Microencapsulation of Anthocyanins with Different Wall Materials and Its Application in Active Biodegradable Films. **Food Bioprocess Technol**, v. 9, p. 172–181, 2016.

SUI, X. et al. Anthocyanins in Food. In: **Encyclopedia of Food Chemistry**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 1–8.

SUI, X.; BARY, S.; ZHOU, W. Changes in the color , chemical stability and antioxidant capacity of thermally treated anthocyanin aqueous solution over storage. **Food Chemistry**, v. 192, p. 516–524, 2016.

TAGUCHI, T. et al. An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, n. August 2017, p. 168–173, 2018.

- TEIXEIRA-NETO, Â. A. et al. Hybrid Materials Based on Smectite Clays and Nutraceutical Anthocyanins from the Açai Fruit. **European Journal of inorganic chemistry**, p. 5411–5420, 2012.
- TODARO, A. et al. Recovery of anthocyanins from eggplant peel. **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 434–439, 2009.
- TORSKANGERPOLL, K.; ANDERSEN, Ø. M. Colour stability of anthocyanins in aqueous solutions at various pH values. **Food Chemistry**, v. 89, n. 3, p. 427–440, 2005.
- VALENCIA, G. A. et al. Novel Insights on Swelling and Dehydration of Laponite. **Colloid and Interface Science Communications**, v. 23, n. September 2017, p. 1–5, 2018.
- VALENCIA, G. A. et al. Morphological and physical properties of nano-biocomposite films based on collagen loaded with laponite ®. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, n. May 2018, p. 24–30, 2019.
- VAN OLPHEN, H. Maya Blue : A Clay-Organic Pigment ? **Science**, v. 154, n. 741, p. 645–646, 1966.
- VANKAR, P. S.; SHUKLA, D. Natural Dyeing with Anthocyanins from *Hibiscus rosa sinensis* Flowers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 3361–3368, 2011.
- VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, C. W. K. Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 420–427, 2010.
- WANG, L. et al. Anthocyanins in Black Raspberries Prevent Esophageal Tumors in Rats. **Cancer Prevention Research**, v. 2, n. January, p. 84–94, 2009.
- WANG, L.; WANG, A. Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 1, p. 173–180, 2008.
- WANG, Y. et al. Subcritical water extraction, UPLC-Triple-TOF/MS analysis and antioxidant activity of anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. **Food Chemistry**, v. 249, p. 119–126, 2018.
- WANG, Y.; WANG, W.; WANG, A. Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 132–139, 2013.
- WOJDYR, M. Fityk: A general-purpose peak fitting program. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, n. 5 PART 1, p. 1126–1128, 2010.
- WU, X. et al. Concentrations of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 4069–4075, 2006.

YANG, Q.; ZHAO, M.; LIN, L. Adsorption and desorption characteristics of adlay bran free phenolics on macroporous resins. **Food Chemistry**, v. 194, p. 900–907, 2016.

ZHOU, Z. et al. Adsorption and desorption properties of macroporous resins for flavonoids from the extract of Chinese wolfberry (*Lycium barbarum* L.). **Journal of Food Engineering**, v. 194, n. November 2013, p. 133–141, 2012.

ZHU, J. et al. Facile one-pot synthesis of novel spherical zeolite-reduced graphene oxide composites for cationic dye adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 35, p. 13711–13717, 2014.

ZIMOWSKA, M. et al. Laponite-derived porous clay heterostructures : III . The effect of alumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 175, p. 67–75, 2013.

APÊNDICE A – Artigo 1, referente a presente dissertação publicado na Journal of Food Engineering

Journal of Food Engineering 262 (2019) 162–169



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Food Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jfoodeng



Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate



Cristiane Capello^a, Gabriel Coelho Leandro^a, Carlos Eduardo Maduro Campos^b, Dachamir Hotza^a, Bruno Augusto Mattar Carciofi^a, Germán Ayala Valencia^{a,*}

^a Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil

^b Department of Physics, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Eggplant residue
Food pigment
Food residue valorization
Natural pigments
Layered silicates

ABSTRACT

This work reports for the first-time the adsorption of anthocyanins (ACN) on the surface of Iaponite®(Lap), as well the physicochemical characterization of ACN-Lap powders after the adsorption process. ACN were extracted from eggplant peel by using an acidified water solution. The adsorption/desorption tests were carried out at different temperature and pH values. The best adsorption conditions were at 20 °C and pH 1.0. The adsorption mechanism of ACN on Lap was better explained by Langmuir and pseudo-first-order kinetic models, therefore, the ACN adsorption on Lap can be classified as monolayer adsorption, influenced by physical interactions. Lap has a high ratio of adsorption/desorption. After adsorption, the ACN-Lap powder presents an amorphous structure with a purple color, which changes with pH modification. Lap can be used to valorize food residues rich in ACN such as eggplant peel. The ACN-Lap powder has potential application as dye or pigment in the food industry.

1. Introduction

Approximately 1.3 billion tons of food produced for human consumption is wasted in the world every year, resulting in a loss of a large amount of resources as well as a production of greenhouse gas emissions (Gustavsson et al., 2011). Most of the food waste is fruit and vegetable peels. Particularly, vegetable peels have important amounts of macronutrients, vitamins, minerals, and anthocyanins. The last can be used as additives in the food industry due to their color and antioxidant properties (Prior, 2003; Chen et al., 2016; Cortez et al., 2017).

Eggplant (*Solanum melongena* L.) is a natural source for obtaining anthocyanins (ACN). It is a fruit native of Southeast Asia, characterized by having peel with a dark purple color (Sadilova et al., 2006; Wu et al., 2006). Eggplant peel is considered food residues and have a high anthocyanin content, ranging between 66 and 86 mg/100 g of wet peel (Todaro et al., 2009; Wu et al., 2006). There are little applications for the eggplant residues; commonly, these materials are used in animal feeds or as fertilizers (Kumar et al., 2017).

Previous studies have focused on the separation of ACN from liquid extracts using macroporous resins. In this separation, ACN have been absorbed on the surface of macroporous resins, producing high

concentrated ACN systems. Also, ACN can be released from macromolecules resins using ethanolic solutions as a solvent (Buran et al., 2014; Chang et al., 2012; Chen et al., 2016; Dong et al., 2015; Yang et al., 2016).

Clays and silicate-like materials also are cited as suitable adsorbents due to their negative charges on their silicate mineral structure, large surface area, and the presence of pores (Kausar et al., 2018). Also, the adsorption efficiency of silicates can be increased through structural modifications using activation. In this treatment, the crystalline structure of silicates is modified by the presence of acids (Komadel, 2016; Li et al., 2009). Some authors have studied the adsorption of dyes by clays or silicate materials, such as methylene blue adsorbed by illite (Wang et al., 2013) and zeolite (Zhu et al., 2014), congo red adsorbed by calcined clay and lime (Vimonses et al., 2010), or montmorillonite (Wang and Wang, 2008). However, no study explored the desorption (recovery) process of those dyes.

Another silicate material with potential use as adsorbent is the Laponite®(Lap), a synthetic layered silicate with disk-shaped particles, usually around 25 nm and 1 nm of diameter and thickness, respectively (Cummins, 2007; Shichi and Takagi, 2000). Previous studies have indicated that Lap could be used in the food and medical applications due

*Corresponding author. Federal University of Santa Catarina, Campus João David Ferreira Lima, PO Box 476, Rua Roberto Sampaio Gonzaga, s/n, CEP: 88040-970, Santa Catarina, Brazil.

E-mail address: g.ayala.valencia@ufsc.br (G.A. Valencia).

<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>

Received 25 February 2019; Received in revised form 23 May 2019; Accepted 13 June 2019

Available online 17 June 2019

0260-8774/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

APÊNDICE B – Resumo publicado em Congresso, referente a presente dissertação apresentado no ENAAL- Encontro Nacional de Analistas de Alimentos



DESENVOLVIMENTOS DE BIO-HÍBRIDOS PARA O MONITORAMENTO DO PH NA INDUSTRIA DE ALIMENTOS

Cristiane Capello; Gabriel Coelho Leandro; Germán Ayala Valencia.
Ufsc, Florianópolis - SC - Brasil.

Introdução

Aproximadamente 1,3 bilhão de toneladas por ano de alimentos produzidos para consumo humano são perdidos ou desperdiçados no mundo (GUSTAVSSON et al., 2011). Entre esses resíduos estão as cascas de frutas e legumes. As cascas possuem importantes quantidades de nutrientes, vitaminas, minerais e antocianinas. As antocianinas (Ant) são pigmentos de cores vermelha, azul e roxa, amplamente utilizadas como corantes naturais (DRANCA; OROIAN, 2017).

Recentemente, Ogawa et al. (2017), produziram bio-híbridos (BH) pela adsorção de Ant na superfície de nanoargilas (saponita e montmorilonita). Esses autores concluíram que os BH apresentaram mudança de cor quando expostos a diferentes valores de pH, podendo ser aplicados na tecnologia de embalagens inteligentes. A laponita® (Lap) é outra nanoargila, pouco estudada na engenharia de alimentos. A Lap é um material sintético, cristalino, biocompatível, não tóxico e livre de contaminantes orgânicos e de metais pesados, que apresenta formato de placa com diâmetro de 25 nm e espessura de 1 nm (CUMMINS, 2007).

Nenhuma informação sobre o efeito da Lap na adsorção de Ant foi relatada até o momento. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi estudar o efeito da Lap no processo de adsorção de Ant extraídas de casca de berinjela, visando a aplicação como indicador de pH na indústria de alimentos.

Material e Métodos

A casca de berinjela (*Solanun melongena* L.), adquirida no mercado local na cidade de Florianópolis (Brasil) foi utilizada como fonte de Ant. A Laponita® S-482 (BYK Additives & Instruments) foi utilizada como adsorvente. Para o preparo do solvente foram utilizados água destilada e ácido clorídrico (Neon Comercial Ltda., São Paulo, Brasil) a 37%.

Primeiramente foram obtidos extratos contendo Ant, para isso, um grama (1 g) de casca de berinjela com 1 mm de espessura e 2 cm de comprimento foi adicionada em 60 mL de uma solução aquosa acidificada (H₂O:HCl, 100:1, v/v). O sistema foi disposto a agitação constante (100 rpm), a 35 °C, por 80 min, em ausência de luz. Após o processo de extração, foi obtido um extrato contendo Ant de cor vermelho intenso. O pH do extrato foi determinado com um pH-