

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE ALIMENTOS  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Gabriel Coelho Leandro

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE JAMBOLÃO (*SYZYGIUM  
CUMINI*) EM DISCOS DE LAPONITA:  
MODELOS CINÉTICOS, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES  
FUNCIONAIS DO BIOHÍBRIDO**

Florianópolis

2021

GABRIEL COELHO LEANDRO

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE JAMBOLÃO (*SYZYGIUM  
CUMINI*) EM DISCOS DE LAPONITA:  
MODELOS CINÉTICOS, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES  
FUNCIONAIS DO BIOHÍBRIDO**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em  
Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da  
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito  
para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de  
Alimentos  
Orientador: Prof., Dr. Germán Ayala Valencia

Florianópolis

2021

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

Leandro, Gabriel Coelho  
Adsorção e Dessorção de Antocianinas de Jambolão  
(*Syzygium cumini*) em Discos de Laponita: : Modelos  
Cinéticos, Caracterização Físico-Química e Propriedades  
Funcionais do Biohíbrido / Gabriel Coelho Leandro ;  
orientador, Germán Ayala Valencia, 2021.  
73 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico,  
Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Corantes alimentares. 3.  
Pigmentos naturais. 4. Materiais inteligentes. 5.  
Nanopartículas. I. Valencia, Germán Ayala. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de  
Alimentos. III. Título.

Gabriel Coelho Leandro

**Adsorção e Dessorção de Antocianinas de Jambolão (*Syzygium cumini*) em Discos de Laponita:**

Modelos Cinéticos, Caracterização Físico-Química e Propriedades Funcionais do Biohíbrido

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel em Engenharia de Alimentos” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Alimentos

Local, 17 de maio de 2021.

---

Prof. João Borges Laurindo, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Germán Ayala Valencia, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Alan Ambrosi, Dr.  
Avaliador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Ana Paula Fagundes, MsC.  
Avaliadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Germán Ayala Valencia, pela dedicação e pelas oportunidades que ele me proporcionou.

À minha mãe, Joceline Coelho, por sempre me apoiar em minhas decisões.

Aos meus amigos, principalmente à Fernanda Brum, por sempre estar presente para me escutar.

A todos professores que já tive, sem eles eu não estaria aqui.

## RESUMO

Corantes artificiais são muito utilizados na indústria de alimentos devido à sua alta estabilidade frente à temperatura, oxigênio e luz. Entretanto, alguns estudos relacionam seu uso ao desenvolvimento de alergias e doenças, como o transtorno de déficit de atenção e hiperatividade. Uma alternativa ao uso destes corantes é o uso de pigmentos naturais, porém sua estabilidade é o que atualmente impede seu uso extensivo em produtos alimentícios. Com o objetivo de tornar o uso de pigmentos naturais mais viável, este estudo tem como objetivo desenvolver e caracterizar biohíbridos (BH) à base de antocianinas (ACNs) do fruto do jambolão (*Syzygium cumini*) e uma nanoargila (laponita, Lap) visando aumentar a estabilidade deste pigmento natural. As ACNs do fruto do jambolão foram extraídas utilizando uma solução de água acidificada (100:1 v/v, H<sub>2</sub>O:HCl) com pH 1 a 35 °C sob agitação de 100 RPM com auxílio de um shaker por 80 min na ausência de luz. As ACNs foram recuperadas do extrato com o auxílio de Lap como adsorvente, com ensaios de adsorção entre 5 e 40 °C. Os resultados mostraram que não houve efeito significativo ( $p > 0,05$ ) da temperatura no processo de adsorção das ACNs. Sendo assim, a temperatura de 20 °C foi escolhida como ideal para o processo por minimizar gastos energéticos com aquecimento ou resfriamento. Realizou-se testes de cinética de adsorção (0,57 g de Lap por mg de ACNs) e isoterma de adsorção (0,082 e 0,595 g de Lap por mg de ACNs) a 20 °C com 250 RPM de agitação na ausência de luz. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados cinéticos experimentais, sendo o modelo de pseudo-primeira ordem o que se melhor ajustou. Além disso, o processo de adsorção foi completo rapidamente dentro de 5 minutos, recuperando  $93,15 \pm 2,55$  % do pigmento. Ademais, quatro modelos isotermas de adsorção foram ajustados aos dados experimentais das isotermas: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e Temkin. Baseado no R<sup>2</sup>, os modelos de Langmuir e Freundlich melhor representaram a adsorção de ACNs de jambolão em Lap, com o último possuindo um R<sup>2</sup> superior. Portanto, o processo foi classificado como adsorção física em sítios heterogêneos onde as ACNs foram estabilizados por meio de forças de van der Waals, forças  $\pi - \pi$  e ligações de hidrogênio na superfície da Lap. Após a adsorção, o pó de BH foi separado do extrato de ACNs por decantação e remoção do sobrenadante e seco a 35 °C por 48 h. Após seco, o BH apresentou estrutura amorfa, em contraste a estrutura cristalina de Lap, e cor vermelha, sugerindo a presença de ACNs em sua estrutura. Quando exposto a diferentes pHs na faixa de 1 a 13, o BH apresentou estabilidade colorífica até pH 7, com ACNs permanecendo na forma de cátion flavilium com coloração avermelhada. Entre pH 8 a 12, as ACNs sofreram alteração estrutural para base quinoidal, adquirindo coloração azulada e por fim adquirindo coloração amarelada quando exposto a pH 13 devido à outra alteração estrutural para chalcona. Os testes de dessorção mostraram que não há dessorção em água acidificada, sendo necessário o uso de etanol acidificado (70:30:1 v/v/v, etanol:H<sub>2</sub>O:HCl) para realizar a dessorção. Foi possível dessorver cerca de  $47,88 \pm 5,41$  % do total de pigmento adsorvido. Além disso, o BH obtido apresentou propriedades antioxidantes, neutralizando 70 % dos radicais DPPH durante teste, e não apresentou mudanças em sua coloração quando exposto à luz visível durante 14 dias. O BH é um composto que poderia ser empregado tanto na indústria alimentícia quanto na indústria de cosméticos devido à sua estabilidade e capacidade antioxidante.

**Palavras-chave:** Corantes alimentares. Pigmentos naturais. Materiais inteligentes. Recuperação de pigmentos. Nanopartículas.

## ABSTRACT

Artificial dyes are widely used in the food industry due to their high stability against temperature, oxygen and light. However, some studies relate its use to the development of allergies and diseases, such as attention deficit hyperactivity disorder. An alternative to the use of these dyes is the use of natural pigments, however their stability is what currently prevents their extensive use in food products. In order to make the use of natural pigments more viable, this study aims to develop and characterize biohybrids (BH) based on anthocyanins (ACNs) from the fruit of the jambolan (*Syzygium cumini*) and a nano clay (laponite, Lap) aiming to increase the stability of this natural pigment. The ACNs of the jambolan fruit were extracted using a solution of acidified water (100:1, H<sub>2</sub>O:HCl) with pH 1 at 35 °C under agitation of 100 RPM with the aid of a shaker. For 80 min The ACNs were recovered from the extract with the aid of Lap as an adsorbent, with adsorption tests between 5 and 40 °C. The results showed that there was no significant effect ( $p > 0.05$ ) of the temperature on the ACN adsorption process. Thus, the temperature of 20 °C was chosen as ideal for the process as it minimizes energy costs with heating or cooling. Adsorption kinetics tests (0.57 g Lap per mg ACNs) and adsorption isotherm (0.082 and 0.595 g Lap per mg ACNs) were performed at 20 °C with 250 RPM of agitation in the absence of light. The pseudo-first and pseudo-second order kinetic models were adjusted to experimental kinetic data, with the pseudo-first order model being the best fit. In addition, the adsorption process was completed quickly within 5 minutes recovering  $93.15 \pm 2.55$  % of the pigment. Additionally, four isothermal adsorption models were adjusted to the experimental data of the isotherms: Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and Temkin. Based on the R<sup>2</sup>, the Langmuir and Freundlich models best represented the adsorption of jambolan ACNs in Lap, with the latter having a higher R<sup>2</sup>. Therefore, the process was classified as physical adsorption in heterogeneous sites where ACNs were stabilized by means of van der Waals forces,  $\pi - \pi$  forces and hydrogen bonds on the Lap's surface. After adsorption, the BH powder was separated from the ACNs extract by decantation and removal of the supernatant and dried at 35 °C for 48 h. Lap adsorbed. After drying, the BH showed an amorphous structure, in contrast to the crystalline structure of Lap, and a red color, suggesting the presence of ACNs in its structure. When exposed to different pHs in the range from 1 to 13, BH showed color stability up to pH 7, with ACNs remaining in the form of a flavilium cation with a reddish color. Between pH 8 to 12, the ACNs underwent a structural change to a quinoid base, acquiring a bluish color and finally acquiring a yellow color when exposed to pH 13 due to another structural change to chalcone. Desorption tests showed that there is no desorption in acidified water, requiring the use of acidified ethanol (70:30:1, v/v/v ethanol:H<sub>2</sub>O:HCl) to perform the desorption. It was possible to desorb about  $47.88 \pm 5.41$ % of the total pigment adsorbed. In addition, the BH obtained showed antioxidant properties, neutralizing 70 % of DPPH radicals during testing, and did not show changes in color when exposed to visible light for 14 days. The BH could be used in the food and cosmetic industry due to its high stability and antioxidant capacity.

**Keywords:** Food colorants. Natural pigments. Intelligent materials. Pigment recovery. Nanoparticles

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química típica de antocianinas. ....	22
Figura 2 – Estruturas químicas de antocianinas em diferentes pHs. ....	23
Figura 3 – Frutos do jambolão .....	24
Figura 4 – Estrutura química da laponita .....	32
Figura 5 – Laponita antes e após adsorção de antocianinas .....	33
Figura 6 – Cinética de adsorção de antocianinas em laponita.....	42
Figura 7 – Material precipitado após adsorção .....	44
Figura 8 – Isoterma de adsorção de antocianinas em laponita a 20 °C.....	45
Figura 9 – Microscopia de laponita, laponita modificada e biohíbrido.....	48
Figura 10 – Espectro de FTIR das amostras.....	49
Figura 11 – Difractogramas dos materiais analisados.....	50
Figura 12 – Perfil térmico das amostras .....	51
Figura 13 – Parâmetros CIELab durante teste de fotodegradação do biohíbrido .....	52
Figura 14 – Variação da cor do biohíbrido com o pH.....	53



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Metodologias de extração de antocianinas .....	25
Tabela 2 – Parâmetros cinéticos da adsorção de antocianinas em laponita .....	41
Tabela 3 – Parâmetros da adsorção de antocianinas em laponita a 20 °C.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACNs: Antocianinas

$a_t$ : Constante de Temkin (L/g)

$A_\lambda$ : Absorbância em  $\lambda$

BH: Biohíbrido

$b_t$ : Constante de Temkin (J/mol)

$C_{dt}$ : Concentração de antocianinas na solução de dessorção (mg/L) no tempo  $t$  (min)

$C_e$ : Concentração de antocianinas no equilíbrio (mg/L)

$C_m$ : Concentração máxima possível de antocianinas na solução de dessorção (mg/L)

$C_o$ : Concentração de antocianinas (mg/L) no tempo zero

$C_t$ : Concentração de antocianinas (mg/L) no tempo  $t$  (min)

D: Razão de dessorção (%)

DF: Fator de diluição

DTA: Análise Térmica Diferencial

EDS: Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

$e$ : Constante de Dubinin-Radushkevich

$\varepsilon$ : Coeficiente de Extinção Molar (L/cm mol)

FC: Folin-Ciocalteu

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

GAE: Equivalentes em Ácido Gálico

$k_1$ : Constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (1/min)

$k_2$ : Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (g/mg·min)

$K_{ad}$ : Constante de Dubinin-Radushkevich ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

$K_f$ : Constante de Freundlich ( $\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)}/\text{g}$ )

$K_L$ : Constante de Langmuir (L/mg)

L: Comprimento do caminho óptico (cm)

Lap: Laponita

M-Lap: Laponita modificada

M<sub>res</sub>: Massa residual

M<sub>ω</sub>: Massa molecular da cianidina-3-glucosídeo (g/mol)

n: Intensidade da adsorção (adimensional)

N: Ordem de reflexão (adimensional)

Q<sub>d</sub>: Capacidade de dessorção (mg/g)

Q<sub>e</sub>: Quantidade de antocianinas adsorvidas na laponita (mg/g) no equilíbrio

Q<sub>exp</sub>: Quantidade experimental de antocianinas adsorvida na laponita (mg/g) no tempo t (min)

Q<sub>m</sub>: Capacidade máxima de adsorção teórica (mg/g)

Q<sub>s</sub>: Capacidade de saturação teórica (mg/g)

Q<sub>t</sub>: Quantidade de antocianinas adsorvida na laponita (mg/g) no tempo t (min) para os modelos cinéticos

R: Constante universal dos gases (J/mol·K)

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

T: Temperatura (K)

TTA: Teor Total de Antocianinas (mg/L)

TGA: Termogravimetria

TPC: Conteúdo fenólico total (mg de equivalentes de ácido gálico/mL de solução)

V: Volume do extrato de antocianinas (L)

V<sub>d</sub>: Volume da solução de dessorção (L)

W: Massa de laponita seca (g)

W<sub>d</sub>: Massa seca de pó de biohíbrido (g)

XRD: Difração de Raios X

$\lambda$ : Comprimento de onda (nm)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1	Objetivo geral .....	16
2.2	Objetivo específico .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
3.1	Pigmentos .....	18
<b>3.1.1</b>	<b>Pigmentos Artificiais .....</b>	<b>18</b>
<i>3.1.1.1</i>	<i>Azocorantes.....</i>	<i>18</i>
3.1.1.1.1	Vermelho Allura .....	19
3.1.1.1.2	Tartrazina.....	19
3.1.1.1.3	Amarelo Crepúsculo .....	20
<i>3.1.1.2</i>	<i>Triarimetanos .....</i>	<i>20</i>
3.1.1.2.1	Azul Brilhante.....	20
<b>3.1.2</b>	<b>Pigmentos Naturais.....</b>	<b>21</b>
<i>3.1.2.1</i>	<i>Antocianinas .....</i>	<i>21</i>
3.2	Jambolão .....	23
3.3	Extração de Antocianinas .....	24
3.4	Adsorção .....	28
<b>3.4.1</b>	<b>Isoterma de Adsorção de Freundlich.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Isoterma de Adsorção de Langmuir .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Isoterma de Adsorção de Temkin .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Isoterma de Adsorção de Dubinin-Radushkevich .....</b>	<b>30</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem .....</b>	<b>31</b>
<b>3.4.6</b>	<b>Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem.....</b>	<b>31</b>
<b>3.4.7</b>	<b>Laponita.....</b>	<b>32</b>

<b>4</b>	<b> Materiais e Métodos .....</b>	<b>34</b>
4.1	Matéria Prima .....	34
4.2	Extração e Caracterização de Antocianinas.....	34
4.3	Adsorção do Pigmento.....	35
<b>4.3.1</b>	<b> Cinética de Adsorção .....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.2</b>	<b> Isotermas de Adsorção .....</b>	<b>35</b>
4.4	Dessorção do Pigmento .....	36
4.5	Caracterização Físico-Química e Propriedades Funcionais do Biohíbrido .....	37
<b>4.5.1</b>	<b> Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia.....</b>	<b>37</b>
<b>4.5.2</b>	<b> Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5.3</b>	<b> Difração de Raios X .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5.4</b>	<b> Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial.....</b>	<b>38</b>
<b>4.5.5</b>	<b> Estabilidade do Biohíbrido Frente à Luz .....</b>	<b>38</b>
<b>4.5.6</b>	<b> Estabilidade do Biohíbrido Frente ao pH.....</b>	<b>39</b>
<b>4.5.7</b>	<b> Conteúdo Fenólico Total e Capacidade Antioxidante do Biohíbrido .....</b>	<b>39</b>
<b>4.5.8</b>	<b> Análise Estatística.....</b>	<b>39</b>
<b>5</b>	<b> Resultados e Discussão .....</b>	<b>41</b>
5.1	Teor de Antocianinas no Jambolão.....	41
5.2	Estudo do Mecanismo de Adsorção e Dessorção .....	41
<b>5.2.1</b>	<b> Cinética de Adsorção .....</b>	<b>41</b>
<b>5.2.2</b>	<b> Isotermas de Adsorção .....</b>	<b>43</b>
<b>5.2.3</b>	<b> Dessorção do Pigmento.....</b>	<b>47</b>
<b>5.2.4</b>	<b> Caracterização Físico-Química e Propriedades Funcionais do Biohíbrido ...</b>	<b>47</b>
<i>5.2.4.1</i>	<i> Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia</i>	<i>47</i>
<i>5.2.4.2</i>	<i> Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....</i>	<i>48</i>
<i>5.2.4.3</i>	<i> Difração de Raios X.....</i>	<i>49</i>

5.2.4.4	<i>Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial</i> .....	50
5.2.4.5	<i>Estabilidade do Biohíbrido Frente à Luz</i> .....	51
5.2.4.6	<i>Estabilidade do Biohíbrido Frente ao pH</i> .....	52
5.2.4.7	<i>Compostos Funcionais do Biohíbrido</i> .....	53
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>55</b>
	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>57</b>





## 1 INTRODUÇÃO

Os pigmentos sintéticos são largamente utilizados para atribuir cores em produtos alimentícios, sendo mais estáveis e baratos comparados aos pigmentos naturais. Entretanto, há um aumento da busca por produtos mais naturais e causem menos impacto ao meio ambiente pelos consumidores. Estudos recentes também atribuem o uso de pigmentos artificiais ao desenvolvimento de alergias e transtornos psicológicos, como o transtorno de déficit de atenção e hiperatividade (AMCHOVA; KOTLOVA; RUDA-KUCEROVA, 2015; FEKETEVA; TSABOURI, 2017). Nesse contexto, pigmentos naturais, como antocianinas (ACNs), carotenoides e clorofilas podem ser utilizados em substituição aos sintéticos (MORTENSEN, 2006; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017).

As ACNs, particularmente, são pigmentos não tóxicos responsáveis pelas cores vermelha, azul e roxa em frutas e vegetais. Frutas convencionais e não convencionais como a acerola (*Malpighia emarginata*), amora (*Rubus fruticosus* sp), mirtilo (*Vaccinium corybosum* L.), beringela (*Solanum melongena*) e jabolão (*Syzygium cumini*) possuem alto teor de ACN (CABRITA; FOSSEN; ANDERSEN, 2000; CONDURACHE *et al.*, 2019; DO CARMO BRITO *et al.*, 2017; ELISIA *et al.*, 2007; MÓNICA GIUSTI; WROLSTAD, 2005; ROSSI *et al.*, 2003; SIPAHLI; MOHANLALL; MELLEME, 2017; SOUSA DE BRITO *et al.*, 2007; TORSKANGERPOL; ANDERSEN, 2005). Em diferentes valores de pH, ACNs sofrem alterações em suas moléculas e alteram suas colorações, começando no vermelho e passando por roxo, azul, verde e finalmente amarelo com o aumento do pH. Esta capacidade de mudança de cor gerou um grande interesse por esse grupo de pigmentos para aplicações na indústria alimentícia e mais recentemente na indústria de embalagens (ANDRETTA *et al.*, 2019; CAPELLO *et al.*, 2019; JAMPANI; NAIK; RAGHAVARAO, 2014; KOHNO *et al.*, 2009, 2011; MERZ *et al.*, 2020).

O jabolão (*Syzygium cumini*) é uma fruta da família das *Myrtaceae*, originalmente da Ásia tropical, conhecida pelo seu forte gosto adstringente e coloração roxa (FARIA; MARQUES; MERCADANTE, 2011). É considerada uma fruta não convencional sem valor econômico, possuindo aproximadamente 3 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro, e vem sendo recentemente estudada devido à sua alta concentração de ACNs e aplicações promissoras nos ramos alimentícios e médico (KOHNO *et al.*, 2011; MUSSI *et al.*, 2015). Nesse contexto, alguns estudos exploraram a extração de ACNs do jabolão, visando determinar condições ideais de extração, como o solvente a ser utilizado e a temperatura

durante o processo (DO CARMO BRITO *et al.*, 2017; GHOSH *et al.*, 2018; MARAN *et al.*, 2015).

Alguns estudos mostram que a adsorção pode ser empregada como uma alternativa para a recuperação de pigmentos em soluções aquosas. Alguns exemplos incluem o uso de Florisil para a remoção de azul de metileno de soluções aquosas (FERRERO, 2010), RUB-18 para adsorção de *Reactive Black 5* de efluentes aquosos de corantes têxteis (ROYER *et al.*, 2010) e carvão ativado para adsorção de Rodamina B (MANEERUNG *et al.*, 2016). Para ACN, o uso de nano argilas, como a montmorilonita, saponita sintética e laponita (Lap), foi investigado (CAPELLO *et al.*, 2019; KOHNO *et al.*, 2009; OGAWA *et al.*, 2017). Evidenciou-se que o uso de nano argilas pode proteger pigmentos naturais frente ao oxigênio e à temperatura, aumentando sua estabilidade (KOHNO *et al.*, 2011, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2018; TAGUCHI *et al.*, 2018).

A Lap ( $\text{Si}_8[\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4}\text{H}_{4.0}\text{O}_{24}]^{0.7-}\text{Na}_{0.7}^+$ ) é um silicato sintético em formato de disco com aproximadamente 25 nm de diâmetro e 1 nm de espessura, composto por folhas octaédricas entre duas folhas tetraédricas. Cada disco possui uma carga total negativa, a qual é estabilizada por cátions de sódio (AU *et al.*, 2015; VALENCIA *et al.*, 2018). A adsorção de ACN em Lap foi recentemente estudada. Sabe-se que o processo é completado em poucos minutos e possui uma alta taxa de dessorção e maior rendimento em meios ácidos. Entretanto, nenhum estudo avaliou o efeito da temperatura no processo de adsorção de ACNs em Lap nem a foto estabilidade e as propriedades funcionais do biohíbrido (BH, ACN/Lap) formado no processo.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da temperatura no processo de adsorção de antocianinas de jambolão em laponita, assim como verificar a foto estabilidade do composto formado após adsorção e suas propriedades antioxidantes.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Extrair antocianinas da casca e polpa de jambolão utilizando água acidificada;

Estudar a adsorção e dessorção de antocianinas do jambolão na laponita em diferentes temperaturas;

Analisar a estabilidade das antocianinas adsorvidas frente ao pH e à luz;

Analisar a morfologia e estrutura química do biohíbrido gerado a partir da adsorção;

Avaliar a capacidade antioxidante do pigmento adsorvido.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PIGMENTOS

A cor dos alimentos tem um papel crucial na escolha pelo consumidor, sendo normalmente ligada à qualidade e sabor do produto. Algumas frutas, por exemplo, têm cores bem definidas pelo consumidor e normalmente aquelas que fogem do padrão estabelecido são rejeitadas. Em alguns casos, a cor é intrinsecamente ligada ao sabor do produto, como a coloração rósea em alimentos com sabor de morango. Em casos de alimentos com variação de cor devido a fatores externos, podendo eles serem oxigênio, luz, nutrientes na colheita e danos mecânicos, o emprego de pigmentos, sendo naturais ou artificiais, se faz importante para restaurar ou aumentar a intensidade das cores do produto, renovando o padrão esperado pelo consumidor e mantendo a qualidade (DAMANT, 2011).

##### 3.1.1 Pigmentos Artificiais

Os pigmentos artificiais são utilizados por serem mais estáveis e solúveis que os de origem natural, os substituindo parcialmente ou totalmente em formulações alimentícias (SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017). Normalmente são constituídos por anéis aromáticos e grupos azo (-N=N-) que podem ser tóxicos para os humanos, caso seu consumo seja elevado. Alguns estudos também sugerem que seu consumo possa levar ao desenvolvimento de alguns problemas de saúde, como transtorno de déficit de atenção e hiperatividade em crianças, problemas imunológicos e reações alérgicas. Os pigmentos sintéticos mais utilizados são vermelho allura, azul brilhante, tartrazina, e amarelo crepúsculo (AMCHOVA; KOTOLOVA; RUDA-KUCEROVA, 2015; DAMANT, 2011; FEKETEÁ; TSABOURI, 2017; SHEN *et al.*, 2014).

##### 3.1.1.1 Azocorantes

Os azocorantes são corantes sintéticos mais utilizados, caracterizados pela presença de um até três grupos azo (-N=N-), responsáveis pela associação de um ou mais anéis aromáticos, formando o sistema cromóforo, responsável pela cor do material e conseqüentemente do alimento. Este grupo de corantes é sintetizado reagindo aminas

primárias aromáticas diazotadas com aminas aromáticas, grupo hidroxila ou cetona capaz de enolização, em uma reação de substituição aromática eletrofílica. Dos pigmentos mais utilizados atualmente, Vermelho Allura, Tartazina e Amarelo Crepúsculo são azocorantes (DAMANT, 2011).

#### 3.1.1.1.1 Vermelho Allura

O vermelho allura é um azocorante com somente um grupo azo e presente em formulações de refrigerantes, gelatinas, pudins, derivados de leite e condimentos. Seu uso não é recomendado para crianças na Europa e banido em vários países do continente (POURREZA; RASTEGARZADEH; LARKI, 2011). É considerado seguro em níveis de ingestão diária de até 7 mg/kg de massa corpórea, entretanto a ingestão diária da maioria da população não ultrapassa 1 mg/kg (AMCHOVA; KOTOLOVA; RUDA-KUCEROVA, 2015).

Um estudo em ratos observou um aumento da migração de DNA nuclear em diversos órgãos. Todavia, segundo os pesquisadores, a provável causa deste fenômeno não é devido à alguma citotoxicidade do pigmento. Este pigmento pode causar reações alérgicas quando consumido em conjunto com outros pigmentos sintéticos (AMCHOVA; KOTOLOVA; RUDA-KUCEROVA, 2015). Segundo Feketea e Tsabouri (2017), não há registro de desenvolvimento de alergias em crianças pelo consumo deste corante e a reação a ele em adultos é incomum.

#### 3.1.1.1.2 Tartrazina

A tartrazina é um azocorante também com somente um grupo azo e é normalmente utilizado em refrigerantes, bebidas esportivas, *chips*, molhos, sorvetes, geléias e gomas de mascar. Atualmente, a dose máxima diária recomendada é de 7,5 mg/kg de massa corpórea. Este corante pode sofrer reações metabólicas no intestino de animais pela flora intestinal, resultando em metabólitos que podem vir a formar espécies reativas de oxigênio que afetam o fígado e rins. (AMCHOVA; KOTOLOVA; RUDA-KUCEROVA, 2015; KHAYYAT *et al.*, 2017).

Um estudo conduzido por Amin et al (2010) investigou o efeito do consumo de tartrazina por ratos em doses de 15 e 500 mg/kg de massa corpórea e concluiu que mesmo o consumo da dose de 15 mg/kg, considerada baixa pelos autores afetou a bioquímica de órgãos

vitais, como rins e fígado. Outro estudo administrando doses de 7.5 mg/kg também em ratos mostrou que, mesmo com um consumo igual ao máximo recomendado atualmente, houve aumento nos níveis de compostos excretados pelo fígado e rins, como ureia, ácido úrico e creatinina. Ademais o consumo do corante foi associado a uma severa alteração celular e histopatológica dos rins e fígado, assim como dano ao DNA de leucócitos (KHAYYAT *et al.*, 2017). Outras pesquisas sugerem uma ligação entre o consumo de tartrazina e o agravamento de asma (FEKETEÁ; TSABOURI, 2017).

#### 3.1.1.1.3 Amarelo Crepúsculo

O Amarelo crepúsculo, assim como os outros corantes artificiais comentados anteriormente, é um azocorante com somente um grupo azo em sua molécula, normalmente utilizado em formulações de doces, sorvetes, bebidas e suplementos alimentares, possuindo uma dose máxima diária recomendada de 1,0 mg/kg de massa corpórea, sendo que a maior parte da população não excede este limite normalmente (AMCHOVA; KOTOLOVA; RUDAKUCEROVA, 2015; YADAV *et al.*, 2013).

Estudos realizados *in vitro* por Yadav et al. (2013) e Kus e Eroglu (2015) concluíram que o pigmento induz imunossupressão e pode ter citotoxicidade e genotoxicidade. Adicionalmente, o não consumo deste pigmento pode melhorar casos de rinite, urticaria e angioedema (FEKETEÁ; TSABOURI, 2017).

#### 3.1.1.2 Triarilmetanos

Os triarilmetanos são corantes com alta capacidade de pigmentação, porém com baixa estabilidade à luz, formados por um átomo de carbono ligado à três anéis aromáticos contendo grupos hidroxila, amino ou amino substituído na posição *para*. São sintetizados reagindo um composto contendo um carbono central eletrofílico com um composto aromático nucleófilo (DAMANT, 2011).

##### 3.1.1.2.1 Azul Brilhante

O azul brilhante é um pigmento da família dos triarilmetanos, normalmente vendido como um sal de sódio e utilizado em sucos, sorvetes, iogurtes, geleias e doces, possuindo uma

ingestão diária máxima recomendada de 6 mg/kg de massa corpórea, o que corresponde a aproximadamente a ingestão média diária da população atualmente. A absorção do pigmento pelo ser humano é baixa, sendo a maioria eliminada pelas fezes. Estudos *in vitro* demonstraram citotoxicidade e genotoxicidade sobre células linfócitas humanas (AMCHOVA; KOTOLOVA; RUDA-KUCEROVA, 2015; HEYDARI *et al.*, 2017).

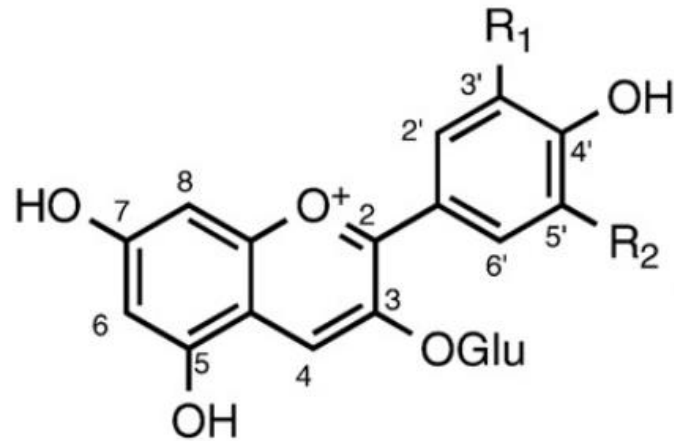
### 3.1.2 Pigmentos Naturais

Os pigmentos naturais são corantes de origem natural, podendo serem de plantas, animais, microrganismos ou minerais. Há um grande interesse em seu uso devido aos possíveis benefícios à saúde e também à um grande interesse por parte dos consumidores por substituir corantes sintéticos por naturais. Os problemas de utilizá-los são seu alto custo quando comparado aos sintéticos, menor estabilidade, maior dificuldade de obtenção e possível gosto residual. Os grandes grupos mais populares de pigmentos naturais são antocianinas, betacianinas, carotenoides e clorofilas (RODRIGUEZ-AMAYA, 2018; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017).

#### 3.1.2.1 Antocianinas

As antocianinas (ACNs) são compostos do grupo dos flavonóides com atividade antioxidante, responsáveis pelas colorações vermelhas, azuis e roxas em frutas e legumes, como acerola (*Malpighia emarginata*), amora (*Rubus fruticosus* sp), mirtilo (*Vaccinium corybosum* L.), beringela (*Solanum melongena*) e jambolão (*Syzygium cumini*). Os pigmentos deste grupo são formados por dois anéis aromáticos ligados por um anel heterocíclico de três carbonos. Seis compostos deste grupo são largamente encontrados na natureza: pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina, sendo a cianidina o mais comum (ELISIA *et al.*, 2007; GUTIÉRREZ; ALVAREZ, 2018; RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SADILOVA; STINTZING; CARLE, 2006; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017; SOUSA DE BRITO *et al.*, 2007). A diferenciação entre estes compostos é feita pelos radicais ligados aos carbonos 3' (R<sub>1</sub>, Figura 1) e 5' (R<sub>2</sub>, Figura 1) de sua estrutura química. Glicose é mais frequentemente encontrada ligada ao anel central (carbono 3, Figura 1) do pigmento, porém outros açúcares também são encontrados, como L-ramnose, D-xylose e D-galactose (RODRIGUEZ-AMAYA, 2018).

Figura 1 – Estrutura química típica de antocianinas.



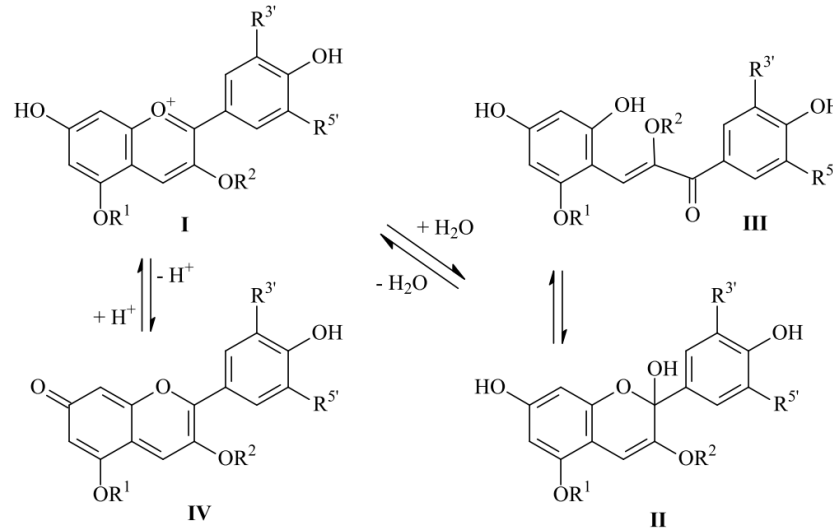
Fonte: Kohno et al. (2009)

Este grupo de pigmentos é conhecido por sofrer alterações reversíveis em sua estrutura química quando inserido em meios aquosos de diferentes pHs. A estrutura explicitada na figura 1 corresponde ao íon flaviilium (figura 2, I), forma típica de antocianinas inseridas em pH inferior à 2 e possui coloração vermelha. Com o aumento do pH, o composto sofre alterações em sua estrutura, passando à base quinoidal (figura 2, IV) com coloração azul, chalcona (figura 2, III) com coloração amarela e pseudobase carbinol (figura 2, II), incolor (RODRIGUEZ-AMAYA, 2018; WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016).

As antocianinas, assim como outros pigmentos naturais, sofrem de uma menor estabilidade quando comparada a pigmentos sintéticos, sendo fatores como pH, exposição à luz, temperatura e oxigênio (CORTEZ *et al.*, 2017; RODRIGUEZ-AMAYA, 2018; WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016). Alguns métodos para aumentar a sua estabilidade incluem o armazenamento em pH baixo, normalmente menor que 2, armazenamento em atmosfera controlada com baixo teor de oxigênio e ausência de luz, encapsulação em polímeros e adsorção em argilas e silicatos (CAPELLO *et al.*, 2019; CORTEZ *et al.*, 2017; KOHNO *et al.*, 2009; WAHYUNINGSIH *et al.*, 2017).



Figura 2 – Estruturas químicas de antocianinas em diferentes pHs.



Fonte: Wrolstad, Giusti e Kalt (2016)

### 3.2 JAMBOLÃO

O jambolão (*Syzygium cumini*), também conhecido como jamelão, jamun, azeitona-roxa entre outras denominações, é uma planta da família das *Myrtaceae* típica de regiões tropicais, particularmente Índia, Tailândia, Filipinas e Madagascar. Entretanto, pode ser encontrada em outras regiões, Flórida, Califórnia, Argélia, Israel e Brasil, onde é encontrada em diversos estados do país (AQIL *et al.*, 2012; MIGLIATO *et al.*, 2006).

Sua árvore é grande, medindo 10 m de altura por até 4,5 m de diâmetro de copa. Seu fruto (Figura 3) possui coloração roxa devido ao alto teor de antocianinas e forte gosto adstringente. Seu tamanho é de aproximadamente 3,5 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro em forma oval. Possui somente uma semente e sua frutescência ocorre, no Brasil, nos meses de dezembro a fevereiro (MIGLIATO *et al.*, 2006).

A planta possui diversas aplicações farmacêuticas e medicinais, sendo inteiramente utilizada para diversos fins. Seus frutos possuem compostos que podem ser utilizados no tratamento de diversos problemas de saúde, entre eles hipoglicemia, úlcera estomacal, diarreia e diabetes, e também possui ação anti-inflamatória e antipirética (AQIL *et al.*, 2012; MIGLIATO *et al.*, 2006).

O jambolão é utilizado na Índia como ingrediente em diversos produtos, além de ser consumido *in natura*. Porém, não há este costume no Brasil. Aqui, uma parte da produção é aproveitada pela população, mas a maior parte é desperdiçada, seja devido à uma alta

produção pela árvore, curta vida de prateleira do fruto ou falta de aproveitamento (LAGO; GOMES; DA SILVA, 2006). Portanto, deve-se explorar meios de aproveitar o fruto e agregar valor a ele.

Este fruto possui altas concentrações de antocianinas, com valores entre 230 até 771 mg/100 g do fruto em base seca. Os compostos antocianínicos de maior concentração são a delphinidina, malvidina e petunidina, constituindo mais de 90 % da quantidade total de antocianinas em massa em base úmida (TAVARES *et al.*, 2016). Como este grupo de pigmentos possui uma alta atividade antioxidante, principalmente nas formas de base quinoidal e chalcona, com capacidade de inibir reações inflamatórias, nota-se a importância de valorizar este fruto (BENHERLAL; ARUMUGHAN, 2007; KHOO *et al.*, 2017).

Figura 3 – Frutos do jambolão



Fonte: Autor.

### 3.3 EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS

A extração de antocianinas é geralmente feita por extração sólido-líquido com imersão em solução alcoólica acidificada contendo etanol ou metanol. Fatores como temperatura, tempo, relação massa de soluto/volume de solução e número de extrações influenciam no rendimento da extração. Na Tabela 1 estão presentes algumas metodologias para extração de antocianinas.

Tabela 1 – Metodologias de extração de antocianinas

Fonte das antocianinas	Solução	Concentração (g de matriz/mL de solução)	Temperatura (°C)	Tempo	Reextração	Teor de ACN (mg/100 g de matriz)	Fonte
Amora	Etanol acidificado (0,01 % v/v de HCl).	0,4	N.D.	30 min sob ultrassom	N.D.	795 ± 15,00 (b.s)	Dai <i>et al.</i> , (2009)
Amora	Etanol 80 % (v/v)	1	N.D.	5 min em liquidificador	Reextração com 0,75 g/mL em shaker a 400 RPM por 1 h	176 ± 10,00 (b.s.)	Elisia <i>et al.</i> (2007)
Açaí e juçara	Cloreto de potássio 0,025 M ou acetato de sódio 0,4 M	N.D.	25	2 h	N.D.	N.D.	Inácio <i>et al.</i> , (2013)
Berinjela (casca)	Água acidificada (1 % v/v de HCl)	0,17	35	80 min em shaker a 100 RPM	N.D.	64,28 ± 17,49 (b.u.)	Capello <i>et al.</i> (2019)
Berinjela (casca)	Metanol, etanol e 2-propanol	0,1	50 a 70	10 a 60 min sob ultrassom (0 a 45 kHz)	N.D.	47 a 105 (b.u.)	Dranca e Oroian (2017)
Berinjela (casca)	Etanol acidificado com HCl (etanol:água:HCl, 70:30:1 v/v/v) Água acidificada com ácido málico ou tartárico (0,5 a 2 % v/v)	0,0125 a 0,5	10 a 60	0 a 150 min	4 extrações	76,44 ± 3,82 (b.u.)	Todaro <i>et al.</i> (2009)
Jambolão	Etanol 75 % (v/v) com 10 mM de HCl	0,33	N.D.	Ultrassom por 15 min seguido de centrifugação a 1000	3 extrações	487,5 (b.s.)	Aqil <i>et al.</i> (2012)

				g por 10 min				
Jambolão	Água acidificada (0,1 % m/v de ácido ascórbico)	0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.		Jampani, Naik e Raghavarao (2014)
Jambolão	Água destilada	0,067 a 0,2	40 a 60	20 a 100 min e centrifugação a 6500 RPM por 15 min	N.D.	6,59 a 10,56 (b.u.)		Maran <i>et al.</i> (2015)
Acerola, jambolão, juçara e guajiru	Metanol acidificado (10 % v/v de ácido fórmico)	0,05	20	Vortex por 1 min seguido de ultrassom por 10 min e centrifugação a 2500 g por 10 min	4 extrações	Acerola: 261 a 528 (b.s) Jambolão: 773 (b.s.) Juçara: 2956 (b.s) Guajiru: 958 (b.s.)		Sousa de Brito <i>et al.</i> (2007)
Jambolão	Metanol acidificado (0,01 % v/v de HCl) Etanol e etanol acidificado (0,02 % v/v) com HCl, ácido cítrico, tartárico, lático ou fosfórico	0,1	20	3 h em shaker a 100 RPM	Repetida até extrato incolor	230 (b.s)		Veigas <i>et al.</i> (2007)
Mirtilo	Água acidificada (0,25 a 2 % v/v) com ácido cítrico, tartárico, lático ou fosfórico	0,1	7,7 a 79	2 h em homogeneizador a 3000 RPM	N.D.	2110 a 2890 (b.s)		Nicoué, Savard e Belkacemi (2007)
Uva (casca)	Água acidificada (0,25 a 2 % v/v) com ácido cítrico ou tartárico	0,4	25	20 min sob leve agitação	0 a 25	2191 (b.u.)		Spagna <i>et al.</i> (2003)

---

N.D.: Não disponível; b.u.: Base úmida; b.s.: Base seca.

Nota-se que a quase totalidade dos estudos envolvendo a extração de antocianinas faz o uso de soluções ácidas. Isso se deve ao fato que a polaridade destes pigmentos facilita a dissolução em solvente polares, onde a acidificação aumenta a polaridade e consequentemente a eficiência da extração. Outras técnicas mais recentes, como o uso de ultrassom, micro-ondas e extração supercrítica, são utilizadas, porém a comparação entre técnicas torna-se difícil devido à variação do teor do pigmento dependendo das condições de cultivo (SILVA *et al.*, 2017).

Apesar de uma parte dos estudos utilizarem metanol e esse possuir maior eficiência (SILVA *et al.*, 2017; TODARO *et al.*, 2009), sua possível ingestão devido à resíduos do solvente presentes no pigmento após extração é preocupante, uma vez que ele é tóxico. Portanto, o uso de solventes menos agressivos, como água, mesmo considerados menos eficientes, deve ser privilegiado.

Um estudo realizado por Capello *et al.* (2019) demonstrou que a extração de antocianinas de berinjela utilizando água acidificada com HCl é viável. Com a metodologia aplicada, chegou-se a teores do pigmento próximos aos de Todaro *et al.* (2009) e Wu *et al.* (2006) que utilizaram etanol e acetona acidificados, respectivamente.

A quantificação de antocianinas em um extrato é feita através da metodologia de Giusti, Rodríguez-Saona e Wrolstad (1999) com a utilização de um espectrofotômetro. Nesta metodologia, amostras do extrato contendo o pigmento são diluídas em soluções tampão de cloreto de potássio 0,025 M (pH 1) e acetato de sódio 0,4 M (pH 4,5) e então analisadas em um espectrofotômetro utilizando água destilada como branco. Por fim, a concentração é calculada utilizando as Equações 1 e 2:

$$TTA = \frac{AM_{\omega}DF}{\varepsilon L} \quad (1)$$

$$A = [(A_a - A_b)_{pH\ 1} - (A_a - A_b)_{pH\ 4,5}] \quad (2)$$

Onde  $TTA$  é a concentração de total antocianinas (mg/L),  $A_a$  e  $A_b$  são a absorbância em determinados comprimento de onda,  $M_{\omega}$  é a massa molar do pigmento (g/mol), normalmente calculado com base em cianidina-3-glicosídeo,  $DF$  é o fator de diluição,  $\varepsilon$  é o coeficiente de extinção molar (L/(cm·mol)) e  $L$  é o comprimento do caminho óptico. Como não há disponível o valor do coeficiente de extinção para todas as antocianinas, pode-se

adotar o valor da cianidina-3-glicosídeo como base quando não se possui o valor específico do pigmento mais abundante na matriz a ser estudada. Recomenda-se também que a leitura da absorbância seja feita pelo menos após 15 min da diluição nas soluções tampão para permitir que as moléculas do pigmento possam sofrer alterações em sua forma molecular, como explicado na seção 3.1.2.1 (MÓNICA GIUSTI; WROLSTAD, 2005).

Mesmo possuindo o extrato do pigmento, ainda é necessário recuperá-lo. Uma possibilidade é realizar a adsorção em silicatos ou argilas, como montmorillonita e laponita. Ribeiro *et al.* (2018) conseguiram aumentar a capacidade colorífica de antocianinas de acerola através da adsorção em montmorillonita, estendendo a estabilidade da cor por mais de 60 dias em armazenamento contra 5 dias do pigmento não adsorvido. Capello *et al.* (2019) também fizeram o uso de adsorção para recuperar antocianinas, porém utilizou-se laponita e obteve-se um pó de coloração roxa que mantinha as propriedades coloríficas do pigmento isolado. Entretanto, o aumento da fotoestabilidade não foi avaliado. Um estudo conduzido por Chandrasekhar, Madhusudhan e Raghavarao (2012) fez o uso de uma sílica nomeada Amberlite para a recuperação de antocianinas de repolho roxo, conseguindo adsorver cerca de 1,3 mg de antocianinas/g de adsorvente, resultado semelhante à  $1,37 \pm 0,07$  mg/g encontrado por Capello *et al.* (2019) utilizando laponita, porém muito abaixo do valor reportado de aproximadamente 25 mg/g reportado por Buran *et al.* (2014). Entretanto, deve-se ressaltar que o último estudo demorou mais de 10 h para atingir dito valor, enquanto os outros 2 estudos levaram 15 e 5 min, respectivamente.

### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é o processo no qual uma substância de um meio líquido ou gasoso adere-se à superfície de um adsorvente. Fatores importantes ao trabalhar com adsorção são a quantidade de adsorbato, molécula que será adsorvida, por unidade de massa de adsorvente e a concentração da solução contendo a molécula de interesse quando o adsorvente está totalmente saturado. É comum também o uso de isotermas de adsorção para descrever o processo de adsorção. Entre elas, as isotermas de Freundlich e Langmuir são as mais utilizadas, porém alguns estudos também fazem o uso das isotermas de Temkin e Dubinin-Radushkevich. Alguns adsorventes populares incluem alumina, sílica gel, carvão ativado e zeólitas (GUPTA; SUHAS, 2009).

Além das isotermas de adsorção, também é importante realizar cinéticas de adsorção, ou seja, observar a concentração do adsorbato em uma solução ao longo do tempo, para saber quão rápida é o processo. Normalmente modelos cinéticos são ajustados aos dados experimentais para poder descrever e prever o comportamento de uma adsorção específica, sendo eles os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (RODRIGUES; SILVA, 2016).

Por vezes, também se realiza a modificação do adsorvente. No caso de argilas, a mais comum é a ativação ácida, que consiste no tratamento do material com uma solução ácida, normalmente HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com o objetivo de aumentar a área específica e porosidade do material. Durante este processo, prótons (H<sup>+</sup>) substituem os cátions de compensação podendo levar a modificações na estrutura cristalina, tal qual sua passagem à uma estrutura amorfa ou semi-amorfa (KOMADEL; MADEJOVÁ, 2006).

### 3.4.1 Isoterma de Adsorção de Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich (Equação 3) é normalmente utilizada para descrever processos de adsorção em multicamada em superfícies heterogêneas, levando em consideração a força do processo de adsorção (A.O, 2012).

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Onde  $Q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g),  $K_f$  é uma constante (L<sup>1/n</sup>.mg<sup>(1-1/n)</sup>/g), referida como constante de Freundlich, relacionada com a capacidade de adsorção,  $C_e$  é a concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L) e  $n$  é a intensidade da adsorção (adimensional).

### 3.4.2 Isoterma de Adsorção de Langmuir

A isoterma de Langmuir (Equação 4) é empregada para descrever a formação da monocamada de adsorbato e assume que não há formação de multicamada, como no caso da isoterma de Freundlich. Ela também considera que todos sítios de adsorção, locais onde pode ocorrer a adsorção, possuem força de atração idêntica (A.O, 2012).

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Onde  $Q_m$  é a capacidade teórica máxima de adsorção (mg/g) e  $K_L$  é uma constante (L/mg), conhecida como constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção.

### 3.4.3 Isoterma de Adsorção de Temkin

Apesar de as isotermas de Langmuir e Freundlich serem as mais utilizadas em estudos, alguns também fazem o uso das isotermas de Temkin e Dubinin-Radushkevich. O modelo de Temkin (Equação 5) leva em consideração interações entre o adsorbato e o adsorbente e assume que o calor de adsorção, energia liberada quando o adsorbato é adsorvido, diminui linearmente (A.O, 2012).

$$Q_e = \frac{RT}{b_t} \ln(a_t C_e) \quad (5)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K),  $T$  é a temperatura (K) e  $b_t$  (J/mol) e  $a_t$  (L/g) são constantes do modelo.

### 3.4.4 Isoterma de Adsorção de Dubinin-Radushkevich

O modelo de Dubinin-Radushkevich (Equações 6 e 7) é empregado para descrever mecanismos de adsorção em superfícies heterogêneas com uma distribuição de energia Gaussiana (A.O, 2012).

$$Q_e = Q_s \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (6)$$

$$e = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (7)$$

Onde  $Q_s$  é a capacidade de saturação teórica (mg/g) e  $K_{ad}$  e  $e$  são constantes do modelo (adimensional).



### 3.4.5 Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem (equação 9) foi desenvolvido por Lagergreen no fim do século 19 e sua simplicidade e correlações fazem com que ele seja muito presente na literatura (RODRIGUES; SILVA, 2016; SIMONIN, 2016). Este tipo de modelo mede reações de segunda ordem usando um dos reagentes em excesso (CORBETT, 1972). O modelo pode ser escrito da seguinte forma:

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t} \quad (9)$$

Podendo ser linearizado (Equação 10) aplicando-se logarítmico de base  $e$  para:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (10)$$

Onde  $Q_t$  é a quantidade de adsorbato adsorvida no tempo  $t$  (min) e  $k_1$  é uma constante relacionada com a velocidade de adsorção (1/min).

### 3.4.6 Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 11) foi proposto por Ho e McKay (1999):

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (11)$$

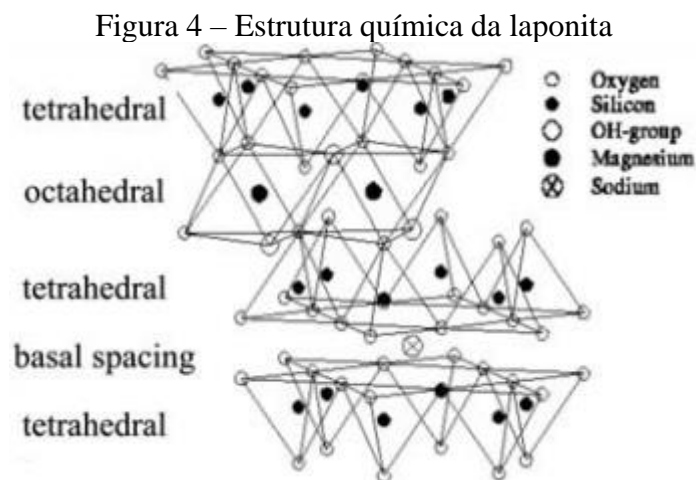
Podendo ser linearizada, obtendo-se a Equação 12:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (12)$$

Onde  $k_2$  é uma constante relacionada com a velocidade da reação (g/mg min).

### 3.4.7 Laponita

A laponita (Lap) é um silicato sintético de composição molecular  $\text{Si}_8[\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.4}\text{H}_{4.0}\text{O}_{24}]^{0.7-}\text{Na}_{0.7}^+$ , similar à esmectitas, composto de folhas em forma de disco em formações octaédricas e tetraédricas com espessura de aproximadamente 1 nm e diâmetro aproximado de 25 nm (Figura 4). Este adsorvente possui uma carga total negativa em seus discos que são estabilizados por íons de sódio presentes entre 2 discos. Seus usos incluem adsorção de pigmentos, transportador de drogas e reforçador de filmes de biopolímeros (CAPELLO *et al.*, 2019; CHRISTIDIS *et al.*, 2018; VALENCIA *et al.*, 2018).



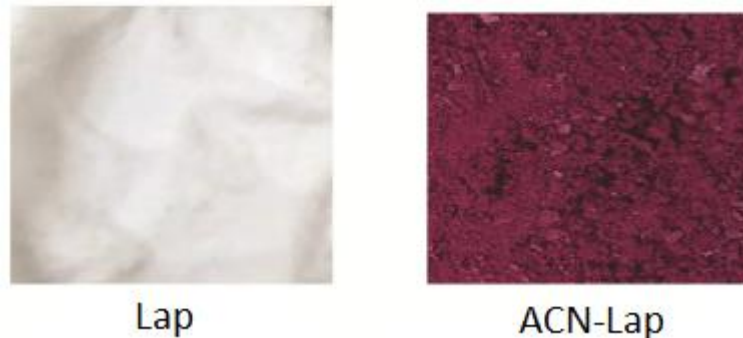
Fonte: Adaptado de Zulian *et al.* (2014).

Um estudo sobre a citotoxicidade de nanocompostos formados por Lap e alginato conduzido por Ghadiri *et al.* (2013) concluiu que não houveram indícios de toxicidade às células estudadas. Adicionalmente, o uso de deste adsorvente melhorou a capacidade de dilatação, viscosidade e resistência à compressão, sem alterar a capacidade de injeção do material, ainda permitindo seu uso em medicamentos. Tomás, Alves e Rodrigues (2018) também destacam o uso de Lap na medicina, principalmente como transportador de drogas, diagnósticos por imagem e medicina regenerativa.

Capello *et al.* (2019) realizaram o único estudo, até o momento, sobre a adsorção de antocianinas em Lap. Neste estudo, antocianinas de berinjela foram adsorvidas neste nanosilicato, variando o pH do extrato de antocianinas, temperatura de adsorção e a quantidade de adsorvente adicionada ao extrato a fim de encontrar as condições ideais. Segundo os autores, as condições ideais encontradas foram pH 1, o mesmo do extrato obtido,

20 °C e 0,57 g de Lap/mg de ACNs. A adsorção mostrou-se rápida, sendo completa em menos de 5 minutos. Concluiu-se também que o processo é bem descrito pela isoterma de Langmuir, sugerindo uma adsorção em monocamada e que o adsorvente sofre mudanças em sua estrutura química, passando de material cristalino para amorfo. Entretanto, o estudo não realizou teste de fotoestabilidade do composto laponita/antocianina obtido após adsorção (Figura 5).

Figura 5 – Laponita antes e após adsorção de antocianinas



Fonte: Adaptado de Capello *et al.* (2019).

A rápida adsorção de antocianinas em laponita torna o adsorvente interessante para o uso na recuperação de antocianinas. Até o momento, pouco se sabe sobre a adsorção de antocianinas em laponita e sobre o composto antocianina/laponita formado após o processo. Assim, mais estudos são necessários para melhorar as condições de adsorção e as propriedades do composto formado.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATÉRIA PRIMA

Os frutos do jambolão foram coletados em janeiro de 2019 na Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil. Laponita (S-482, BYK, Alemanha) foi o adsorvente utilizado contendo umidade de  $9,70 \pm 0,04$  % em base úmida (b.u.). Água destilada, ácido clorídrico (37 % b.u., Neon, Brasil) e etanol (Êxodo Científica, Brasil) foram utilizados como solvente.

### 4.2 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ANTOCIANINAS

Os frutos coletados foram lavados com água destilada e secados a  $25$  °C por 4 h. Em seguida, separou-se a polpa e a casca das sementes manualmente. A polpa e a casca foram então congeladas até  $-24$  °C e então liofilizados (Liotop L 101). O material seco foi então moído com o auxílio de um moinho de facas (Tecnal TE-631/2, São Paulo, Brasil) e armazenados sob  $4$  °C em embalagens de polietileno, na ausência de luz, até o uso. A umidade final do material seco foi de  $17,40 \pm 0,85$  % (b.u.).

A extração das antocianinas foi executada seguindo a metodologia de Capello *et al.* (2019), com ligeiras modificações. Jambolão liofilizado (0,28 g) foi adicionado em 60 mL de água acidificada (100:1 v/v, H<sub>2</sub>O:HCl, pH = 1,0) e mantido sob agitação (100 RPM) com o auxílio de um shaker (TE-424, Tecnal, São Paulo, Brasil) na ausência de luz durante 80 min. Em seguida, o extrato contendo o pigmento foi filtrado para separar o material seco do extrato. O teor total de antocianinas (TTA, mg/L) foi medido utilizando a metodologia de Giusti, Rodríguez-Saona e Wrolstad (1999). Alíquotas (0,5 mL) foram diluídas em 4,5 mL de soluções tampão de cloreto de potássio 0,020 M e acetato de sódio 0,4 M, em tubos de ensaio separados. A absorbância do extrato foi analisada em 520 ( $A_{520}$ ) e 699 nm ( $A_{699}$ ) utilizando um espectrofotometro UV-vis (U-2900, Hitachi). Em seguida, os valores encontrados foram inseridos nas Equações 13 e 14.

$$TTA = \frac{AM_{\omega}DF}{\epsilon L} \quad (13)$$

$$A = [(A_{520} - A_{699})_{pH 1} - (A_{520} - A_{699})_{pH 4,5}] \quad (14)$$

Onde  $M_w$  é a massa molecular da cianidina-3-glucosídeo (449,2 g/mol),  $DF$  é o fator de diluição (10),  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar (26900 L/cm·mol) e  $L$  é comprimento do caminho ótico (1 cm). Como branco, utilizou-se água destilada (CAPELLO *et al.*, 2019).

### 4.3 ADSORÇÃO DO PIGMENTO

#### 4.3.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi realizada em diferentes temperaturas (5, 10, 15, 20, 30 e 40 °C) sob agitação (250 RPM) com o auxílio de um agitador mecânico e de um banho termostático, na ausência de luz. Adicionou-se Lap ao extrato do pigmento numa razão de 0,57 g por mg de antocianina (CAPELLO *et al.*, 2019). O  $TTA$  foi calculado em diferentes tempos durante o experimento (1, 2, 3, 4, 5, 15 e 30 min) utilizando a metodologia descrita na seção 4.2. A quantidade de pigmentos adsorvida no tempo foi calculada utilizando a equação 15:

$$Q_{exp} = \frac{(C_i - C_t)V}{W} \quad (15)$$

Onde  $Q_{exp}$  é a quantidade de antocianinas adsorvida na Lap (mg/g) no tempo  $t$  (min),  $C_i$  e  $C_t$  são a concentração de antocianinas no extrato no tempo zero e no tempo  $t$ , respectivamente,  $V$  é o volume do extrato de antocianinas (L) e  $W$  é a massa de Lap adicionada ao extrato (g).

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (equação 9) e pseudo-segunda ordem (equação 11) foram ajustados aos dados experimentais.

#### 4.3.2 Isotermas de Adsorção

Isotermas de adsorção foram realizadas a 20 °C (mais informações na seção 5.2.1) a 250 RPM, com o auxílio de um agitador magnético, na ausência de luz. Lap foi adicionada ao extrato com razões entre 0,082 e 0,595 g por mg de antocianinas. As isotermas de Freundlich

(equação 3), Langmuir (equação 4), Temkin (equação 5) e Dubinin-Radushkevich (equação 6 e 7) foram ajustadas aos dados experimentais.

Fabricou-se laponita modificada com ativação ácida (M-Lap) através da precipitação de Lap em uma solução de água acidificada (100:1 v/v, H<sub>2</sub>O:HCl, pH = 1) a 20 °C, a fim de entender o efeito do tratamento ácido na adsorção das ACNs em Lap (CAPELLO *et al.*, 2019).

#### 4.4 DESSORÇÃO DO PIGMENTO

Os experimentos de dessorção foram realizados após o processo de adsorção, decantando o composto formado e o separando do sobrenadante, seguido por secagem do material a 35 °C por 48 h na ausência de luz. Após a secagem, o material formado foi denominado de biohíbrido (BH) e armazenado em dessecadores contendo sílica gel a 25 °C (aproximadamente 0 % de UR) por 7 dias, novamente na ausência de luz.

Os experimentos foram conduzidos utilizando etanol acidificado (70:30:1 v/v/v, etanol:H<sub>2</sub>O:HCl) e água acidificada (100:1 v/v, H<sub>2</sub>O:HCl) como soluções para a dessorção. Aproximadamente 2 g de BH foram adicionados a 100 mL de solução. Os testes foram realizados em 20 °C sob constante agitação (250 RPM) e ausência de luz. O *TTA* foi calculado após 30 min de dessorção utilizando a mesma metodologia descrita na seção 4.2. A razão de dessorção (*D*, %, Equação 23) e a capacidade de dessorção (*Q<sub>d</sub>*, mg/g, Equação 24) do BH foram calculadas:

$$D = \frac{C_m - C_{dt}}{C_m} 100 \quad (16)$$

$$Q_d = \frac{C_{dt} V_d}{W_d} \quad (17)$$

Onde *C<sub>m</sub>* é a concentração máxima de ACNs na solução de dessorção (mg/L), *C<sub>dt</sub>* é a concentração de ACNs na solução de dessorção no tempo *t* (min) (mg/L), *V<sub>d</sub>* é o volume da solução de dessorção (L) e *W<sub>d</sub>* é a massa de BH (g).

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES FUNCIONAIS DO BIOHÍBRIDO

A caracterização físico-química foi realizada utilizando o BH e amostras controle (Lap e M-Lap). Realizou-se Microscopias Eletrônicas de Varredura e Espectroscopias de Raios X por Dispersão de Energia com o objetivo de analisar a morfologia, o tamanho das partículas e também a composição das amostras. A formação de novos compostos foi analisada através de uma Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier. A cristalinidade das amostras foi avaliada por Difração de Raios X. A degradação térmica foi avaliada por uma Termogravimetria e uma Análise Térmica Diferencial. Por fim, analisou-se a estabilidade frente à luz, ao pH, o conteúdo fenólico total e a capacidade antioxidante do biohíbrido.

### 4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

A morfologia das amostras foi analisada através de uma Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, JSM-6390LV, JEOL, Japão) com voltagem de aceleração de 10 kV. Amostras foram preparadas fixando-as em tocos de alumínio com o auxílio de fitas de carbono e em seguida revestidas por uma fina camada de ouro. Cinco micrografias foram realizadas em locais aleatórios das amostras com 50 X e 1000 X de magnificação simultaneamente à uma Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) (CAPELLO *et al.*, 2019).

### 4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Foram realizadas Espectroscopias no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, Cary 600, Agilent, EUA) na região do infravermelho entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  com 20 leituras e pastilhas de KBr (CAPELLO *et al.*, 2019).

### 4.5.3 Difração de Raios X

A estrutura cristalina do BH foi obtida com o auxílio de um difratômetro de raios X (Rigaku MiniFlex600 DRX, Japão) operando em 40 kV e 15 mA ( $\text{CuK}\alpha 1 \lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram realizados a 20 °C, entre  $2\theta = 3^\circ$  e  $70^\circ$ , a  $20^\circ/\text{min}$  (CAPELLO *et al.*, 2019). A distância interplanar  $d$  (nm) foi calculada a partir do ângulo de difração do pico de máxima intensidade encontrado no difratograma do DRX com o auxílio da Lei de Bragg (Equação 25):

$$N\lambda = 2d \text{sen}(\theta) \quad (18)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda (nm) e  $N$  é a ordem de reflexão ( $N = 1$ , adimensional).

#### 4.5.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

As análises de Termogravimetria e Térmica Diferencial (TGA/DTA STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, Alemanha) foram realizadas simultaneamente em ar seco simulado, sob vazão de 20 mL/min de  $\text{N}_2$  seco. Aqueceu-se cadinhos contendo as amostras (aproximadamente 10 mg) de 30 até 700 °C a uma taxa de 20 °C/min utilizando platina como referência (CAPELLO *et al.*, 2019).

#### 4.5.5 Estabilidade do Biohíbrido Frente à Luz

A análise da fotodegradação para Lap, M-Lap e BH foi realizada a 20 °C. As amostras foram colocadas dentro de uma câmara a 30 cm de uma lâmpada de halogêneo (25 W, cor branca, Kian CFL Reta, China) durante 14 dias. Tirou-se fotos todos os dias com uma câmera digital (Nikon AF-S DX Nikkor 18-55 mm 1:3,5-5,6G VR II, 0,28 m/9,82 pés  $\varnothing$  52) utilizando o modo automático, zoom (55 X) e *flash* ((CÁRDENAS-PÉREZ *et al.*, 2017; MERZ *et al.*, 2020). As imagens foram analisadas utilizando o *software* ImageJ, v 1.39 (National Institute Health, Bethesda, MD, EUA) equipado com o *plugin* Color Space Converter. As medidas da cor foram baseadas nas coordenadas CIELab nomeadas  $L^*$  (índice de claridade),  $a^*$  (tonalidades do vermelho ao verde) e  $b^*$  (tonalidades do amarelo ao azul).



#### 4.5.6 Estabilidade do Biohíbrido Frente ao pH

Amostras do BH foram imersas em soluções tampão com pH variando de 1 ao 13 (CAPELLO *et al.*, 2019). Em seguida, imagens das amostras imersas foram tomadas e analisadas utilizando a mesma metodologia descrita na seção 4.5.5.

#### 4.5.7 Conteúdo Fenólico Total e Capacidade Antioxidante do Biohíbrido

O conteúdo fenólico total (TPC) foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu (FC), de acordo com Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999), com ligeiras modificações. Alíquotas da solução dessorvida do BH e do extrato de ACN (250 µL) foram misturadas com água destilada (2 mL) e o reagente FC (0,25 N) (2 mL) durante 5 min. Em seguida, 2,5 mL de carbonato de sódio (7,5 %) foram adicionados a cada solução. As amostras foram incubadas a 20 °C durante 2h e a absorbância foi medida em 750 nm utilizando metanol como branco (Quimis, Q898U2M5, Brasil). O TPC foi expresso como mg equivalentes de ácido Gálico (GAE) por mL de solução.

A capacidade antioxidante da solução dessorvida provinda do BH foi determinada pelo método DPPH• de acordo com a metodologia adotada por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). Alíquotas (100 µL) foram reagidas com 3,9 mL da solução de DPPH (0,06 mM) preparada com metanol. A absorbância das amostras foi analisada em 515 nm ( $Abs_a$ ) por 25 min até estabilização. A solução contendo radicais livre DPPH (0,06 mM) em solvente acidificado contendo água, etanol e HCl (1 %) foi utilizada como controle ( $Abs_c$ ). A capacidade antioxidante foi calculada utilizando a equação 26 e o resultado expressado como a porcentagem de DPPH inibido (%).

$$Inibição (\%) = \frac{Abs_c - Abs_a}{Abs_c} 100 \quad (19)$$

#### 4.5.8 Análise Estatística

Todos os experimentos foram realizados pelo menos em triplicata para cada amostra e os resultados foram expressos como média  $\pm$  desvio padrão. A análise de variância

(ANOVA) e o teste Tukey das múltiplas comparações foram feitos com nível de significância de 5 % utilizando o *software* OriginPro 2018®.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 TEOR DE ANTOCIANINAS NO JAMBOLÃO

O TTA encontrado foi de  $1106,14 \pm 12,41$  mg de equivalentes cianidina-3-glucosídeo/100 g de jambolão seco. Este resultado está coerente com os valores reportados por Paul e Das (2018) e Sousa de Brito *et al.* (2007) para o fruto do jambolão (entre 771 e 1190 mg/100g de jambolão seco). O pH do extrato de ACNs foi igual à 1 e demonstrou uma coloração avermelhada, típico do pigmento em meio ácido (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016).

### 5.2 ESTUDO DO MECANISMO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

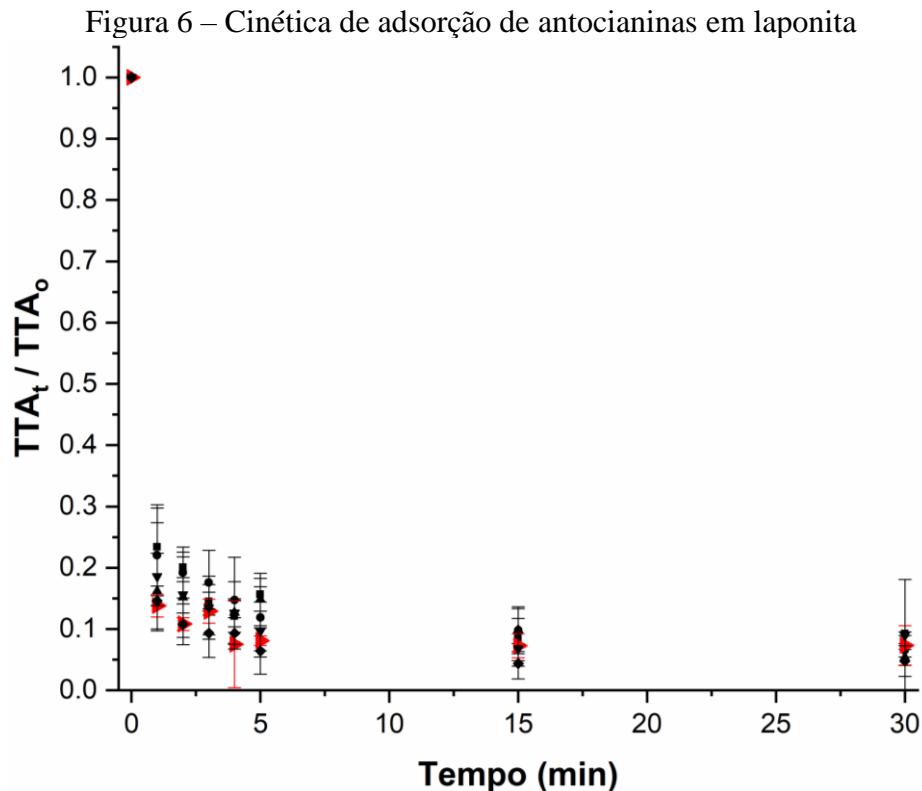
#### 5.2.1 Cinética de Adsorção

O processo de adsorção de ACNs de jambolão na Lap foi completado nos primeiros 5 minutos de experimento, independente da temperatura (Figura 6). Portanto, os valores de  $Q_{exp}$  das curvas de adsorção não foram alterados com a temperatura, sugerindo que este parâmetro não possui influência sobre o processo (Tabela 2), sendo posteriormente confirmado por análise estatística ( $p > 0,05$ ).

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos da adsorção de antocianinas em laponita

Temperatura (°C)	$Q_{exp}$ (mg/g)	Pseudo-Primeira Ordem		
		$Q_e$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
5	$1,41 \pm 0,00^A$	$1,42 \pm 0,01$	$2,97 \pm 0,52$	0,995
10	$1,46 \pm 0,02^A$	$1,42 \pm 0,01$	$3,40 \pm 0,45$	0,998
15	$1,47 \pm 0,02^A$	$1,45 \pm 0,01$	$3,54 \pm 0,82$	0,996
20	$1,44 \pm 0,05^A$	$1,52 \pm 0,02$	$4,49 \pm 3,52$	1,000
30	$1,42 \pm 0,14^A$	$1,46 \pm 0,01$	$4,36 \pm 1,23$	0,998
40	$1,48 \pm 0,04^A$	$1,52 \pm 0,01$	$5,11 \pm 2,54$	0,998

$Q_{exp}$ : Quantidade de antocianinas (ACNs) adsorvida em laponita (Lap) no final do experimento;  $Q_e$ : Quantidade de ACNs adsorvida em Lap no equilíbrio;  $k_1$ : constante do modelo de pseudo-primeira ordem. Fonte: Autor.



$TTA_t$ : Teor total de antocianinas (ACNs) no tempo  $t$ ;  $TTA_0$ : Teor total de ACNs no tempo 0; (■) 5 °C; (●) 10 °C; (▲) 15 °C; (▶) 20 °C; (▼) 30 °C; (◆) 40 °C. Fonte: Autor.

Sobre os valores de  $TTA$ , é possível observar que aproximadamente  $93,15 \pm 2,55$  % das ACNs do extrato foram adsorvidas na superfície da Lap a 20 °C, sendo essa escolhida como a temperatura ótima do processo devido à facilidade de implementação e controle durante o processo (Figura 6). O efeito da temperatura no processo de adsorção depende da natureza do adsorvente. Este experimento revelou que a temperatura não possui efeito sobre as propriedades adsorptivas da Lap, sugerindo que os sítios ativos deste nanosilicato não foram modificados na faixa de temperatura estudada, assim como observado por DONG *et al.*, (2015). Na literatura, Jampani, Naik e Raghavarao (2014) estudaram a adsorção de ACN utilizando diversas resinas macroporosas em diferentes temperaturas (5, 10 e 25 °C) e concluíram que 25 °C era a temperatura ótima para o processo devido à maior capacidade de adsorção neste temperatura.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 9) se ajustou aos dados experimentais de adsorção e demonstrou altos valores de  $R^2$  (Tabela 2), indicando que  $Q_e$  foi próximo dos valores de  $Q_{exp}$ . Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem não se ajustou aos dados experimentais, indicando que a adsorção de ACN em Lap pode ser

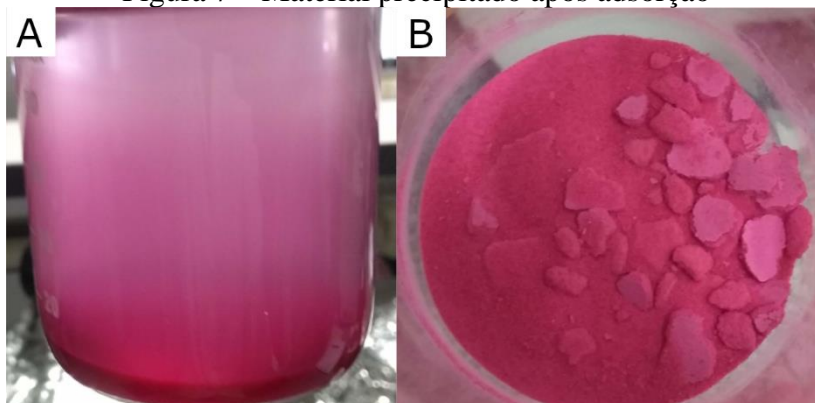
classificada como uma adsorção envolvendo forças de van der Waals, forças  $\pi - \pi$  e ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila de M-Lap e ACNs (CAPELLO *et al.*, 2019).

No presente trabalho, os valores de  $Q_e$  não foram influenciados pela temperatura (Tabela 2) e o parâmetro  $k_1$  teve valores mais elevados que aqueles obtidos por Capello *et al.* (2019) para a adsorção de ACNs providas da casca de berinjelas em Lap ( $k_1 = 1,29 \text{ min}^{-1}$  utilizando 0,56 g de Lap/mg de ACNs). Embora o processo de adsorção tenha sido rapidamente completo em ambos os estudos, o presente trabalho obteve valores mais elevados a 20 °C que aqueles obtidos por Capello *et al.* (2019) ( $Q_e = 1,40 \text{ mg/g}$ ), sugerindo uma maior capacidade de adsorção. Discrepâncias entre os resultados reportados por ambos os estudos podem ser atribuídos à diferença na velocidade de rotação durante o processo de adsorção. No presente, utilizou-se uma velocidade de 250 RPM enquanto Capello *et al.* (2019) utilizaram uma velocidade de agitação de 100 RPM. Neste contexto, uma velocidade de agitação mais elevada pode quebrar aglomerados de Lap de maneira mais eficiente, resultando em maior adsorção de antocianinas. Chen *et al.* (2016) adsorveram ACNs de amora utilizando resinas microporosas e obtiveram um  $Q_e$  igual a 1,5 mg/g a 25 °C. Entretanto, o equilíbrio foi obtido após 260 min. Além disso, os autores não informaram a velocidade de agitação utilizado durante o processo de adsorção.

### 5.2.2 Isotermas de Adsorção

Após o processo de adsorção, observou-se material precipitado no fundo do Becker (Figura 7A). Este material foi observado nos primeiros 3 minutos após a adição de Lap no extrato de ACNs, sendo associado à adsorção de antocianinas na superfície da Lap, seguida da precipitação do composto ACN-Lap (CAPELLO *et al.*, 2019). O material decantado (BH) está demonstrado na Figura 7B.

Figura 7 – Material precipitado após adsorção

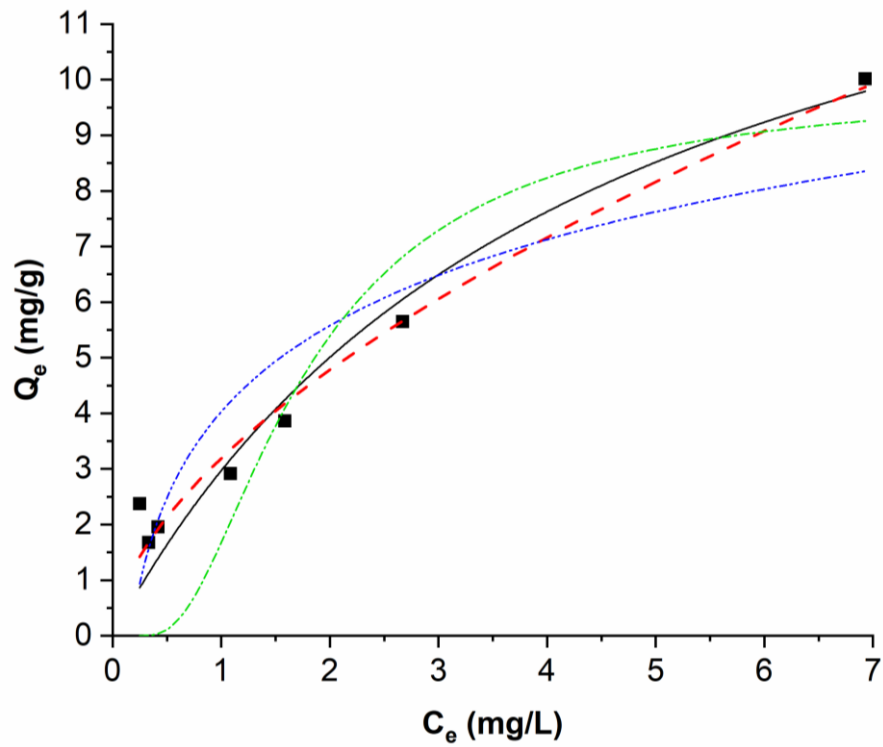


(A) Composto antocianina-laponita (ACN-Lap) precipitado no fundo do Becker; (B) Composto após secagem a 35 °C durante 48 h. Fonte: Autor.

Modelos de isoterma de Freundlich (Equação 3), Langmuir (Equação 4), Temkin (Equação 5) e Dubinin-Radushkevich (Equações 6 e 7) foram ajustados aos dados experimentais (Figura 8). Baseando-se no  $R^2$ , Langmuir e Freundlich foram escolhidos como os melhores modelos para prever a adsorção de ACNs provindas do jambolão em Lap. Segundo o modelo de Freundlich, a adsorção é conduzida em multicamadas por sítios heterogêneos (FOO; HAMEED, 2010; HALAJNIA *et al.*, 2013; WU *et al.*, 2016). O valor de  $K_f$ , relacionado à capacidade de adsorção da Lap, foi de  $3,19 \text{ L}^{1/n} \text{ mg}^{(1-1/n)}/\text{g}$  (tabela 3), similar ao encontrado por Capello *et al.* (2019) de ( $K_f = 2,52 \text{ L}^{1/n} \text{ mg}^{(1-1/n)}/\text{g}$ ), para a adsorção de antocianinas da casca de berinjela em Lap em pH ácido. Porém,  $K_f$  não representa a capacidade máxima teórica de adsorção, sendo, na verdade, representada pelo  $Q_m$  (mg/g) da isoterma de Langmuir (GEORGESCU *et al.*, 2018). Portanto, a máxima capacidade teórica de adsorção ( $Q_m$ ) do presente trabalho foi 15,98 mg de ACN por g de Lap (Tabela 3), novamente similar ao informado por Capello *et al.* (2019) ( $Q_m = 14,65 \text{ mg/g}$ ).

A adsorção heterogênea pode ser explicada pela modificação da cristalinidade da Lap durante a precipitação em pH 1,0 (CAPELLO *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2009). Esta modificação pode aumentar a área superficial da Lap pela substituição dos cátions de sódio entre folhas por prótons da solução ácida (CARRADO; KOMADEL, 2009). Adsorção de ACN em Lap é possível devido à diferença de cargas em meio ácido. ACNs assume, a forma de cátion flavilium em pH menor que 2, enquanto a Lap tem carga geral negativa em sua estrutura (CAPELLO *et al.*, 2019; RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; VALENCIA *et al.*, 2018).

Figura 8 – Isoterma de adsorção de antocianinas em laponita a 20 °C



$Q_e$ : Capacidade de adsorção da laponita (Lap) no equilíbrio,  $C_e$ : Concentração de antocianinas (ACNs) no equilíbrio, (■) dados experimentais, (—) isoterma de Langmuir, (---) isoterma de Freundlich, (-·-) isoterma de Temkin e (-·-) isoterma de Dubinin-Radushkevich. Fonte: Autor.

Tabela 3 – Parâmetros da adsorção de antocianinas em laponita a 20 °C

Freundlich			Langmuir			Temkin			Dubinin-Radushkevich		
$K_f$ ( $L^{1/n}$ $mg^{(1-1/n)}/g$ )	$n$	$R^2$	$Q_m$ ( $mg/g$ )	$K_L$ ( $L/mg$ )	$R^2$	$b_t$ ( $J/mol$ )	$a_t$ ( $L/g$ )	$R^2$	$Q_s$ ( $mg/g$ )	$K_{ad}$ ( $mol^2/kJ^2$ )	$R^2$
$3,19 \pm 0,22$	$1,71 \pm 0,13$	0,9722	$15,98 \pm 3,38$	$0,23 \pm 0,09$	0,9236	$1090,60 \pm 212,86$	$6,07 \pm 2,52$	0,8096	$9,90 \pm 1,82$	$0,62 \pm 0,26$	0,6594

$K_f$ : Constante de Freundlich,  $n$ : Intensidade da adsorção,  $Q_m$ : Capacidade máxima teórica de adsorção,  $K_L$ : Constante de Langmuir,  $b_t$  e  $a_t$  são constantes de Temkin,  $Q_s$ : Capacidade de saturação teórica e  $K_{ad}$ : Constante de Dubinin-Radushkevich. Fonte: Autor.



### 5.2.3 Dessorção do Pigmento

Não houve dessorção de ACNs do BH quando imerso em água acidificada. Neste caso, o BH decantou depois de sua adição à solução e o sobrenadante permaneceu transparente, indicando a ausência de ACNs na água acidificada. Este resultado foi confirmado pela medição do *TTA* na solução de dessorção.

Por outro lado, a dessorção foi possível quando se utilizou etanol acidificado como solução de dessorção. Neste meio, a fração dessorvida (*D*) e a capacidade de dessorção (*Q<sub>d</sub>*) foram  $47,88 \pm 5,41$  % e  $0,79 \pm 0,08$  mg/g, respectivamente. O baixo valor de *D* pode ser devido à uma forte ligação entre ACNs e Lap. Além disso, o BH precipitado após a dessorção em etanol acidificado mostrou uma leve coloração rosa, indicando que antocianinas ainda estavam adsorvidas na Lap. Ademais, este baixo valor indica uma baixa difusão do pigmento, indicando alta estabilidade química entre ACNs e Lap. Portanto, este BH pode ser utilizado como corante natural na indústria alimentícia e cosmética.

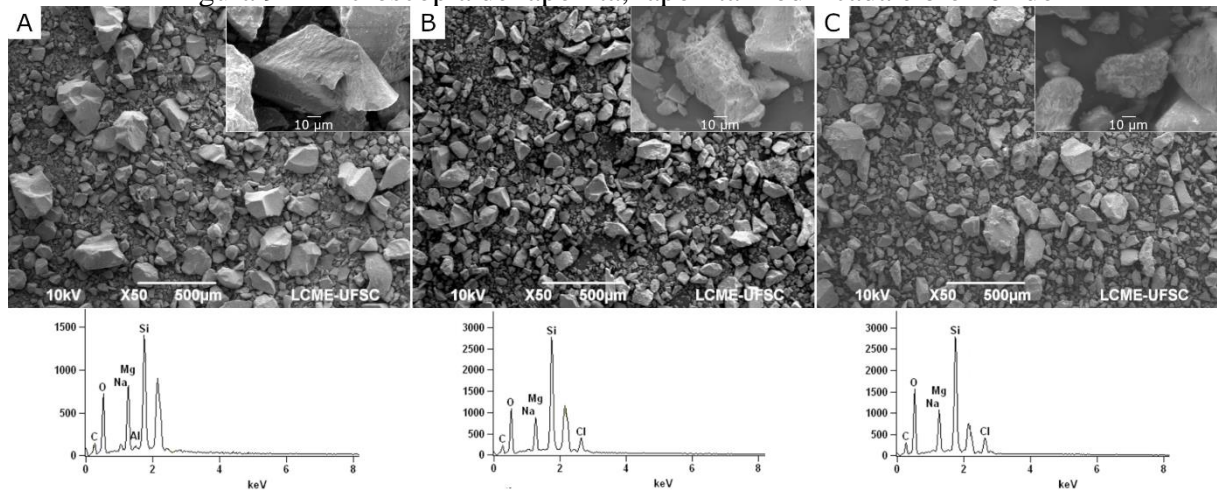
### 5.2.4 Caracterização Físico-Química e Propriedades Funcionais do Biohíbrido

#### 5.2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia

As micrografias revelaram que Lap é composta de aglomerados de diversos tamanhos ( $\geq 100$   $\mu\text{m}$ ) e formas (figura 9A). Partículas com tamanho e formas similares foram observadas por Capello *et al.* (2019) e Valencia *et al.* (2015) para Lap. Sobre a morfologia de M-Lap e BH (Figura 9B e C), estes materiais demonstraram formas irregulares quando comparados à Lap (Figura 9A). As alterações morfológicas podem ser associadas à ativação ácida no BH e na M-Lap (KOMADEL, 2016). Os resultados do EDS confirmaram a presença de silício (Si), oxigênio (O), magnésio (Mg) e sódio (Na) como os componentes principais da Lap. A presença de cloro (Cl) confirma a ativação ácida do BH e da M-Lap durante a precipitação da Lap em água acidificada com pH 1,0 (GEORGESCU *et al.*, 2018). Nesta condição, os prótons da solução atacaram as folhas da Lap, substituindo os íons de sódio entre elas, aumentando a área superficial do adsorvente (CAPELLO *et al.*, 2019; KOMADEL, 2016). Esta modificação na área superficial é correlata com a adsorção de ACN neste

trabalho. Finalmente, a presença de carbono (C) pode ser atribuída ao uso de fita carbono para fixar as amostras nos tocos de alumínio (CAPELLO *et al.*, 2019).

Figura 9 – Microscopia de laponita, laponita modificada e biohíbrido



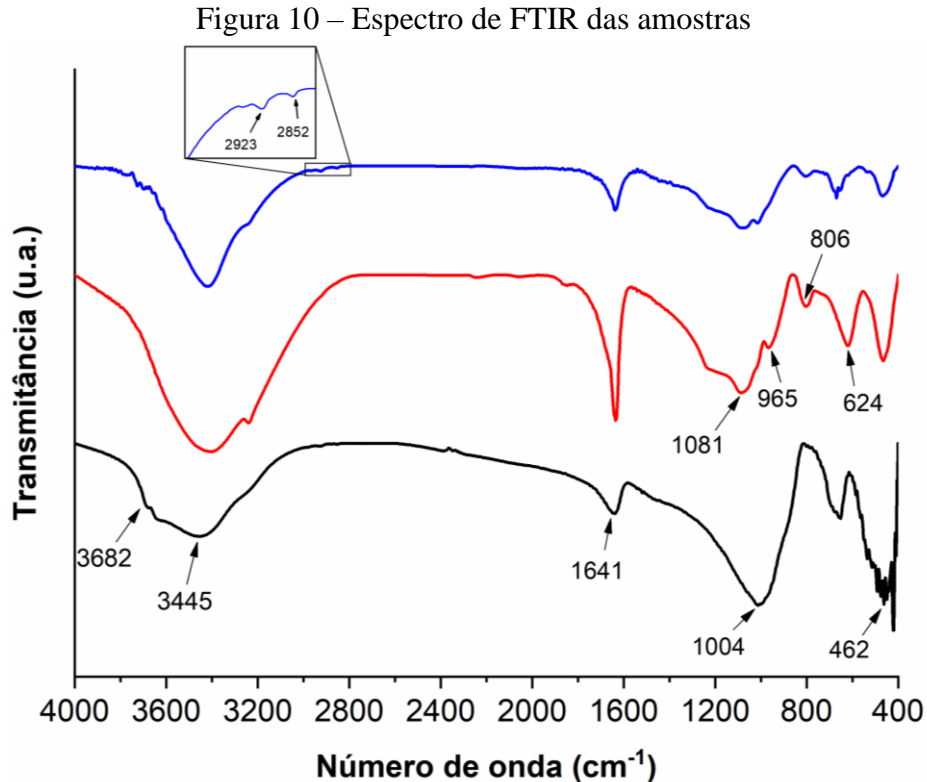
(A) Laponita, (B) laponita modificada e (C) Biohíbrido. Fonte: Autor.

#### 5.2.4.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de FTIR da Lap, M-Lap e do BH evidenciaram diferenças em cada material (Figura 10). Lap demonstrou bandas atribuídas ao alongamento de  $\text{Mg}_3\text{OH}$  ( $3682\text{ cm}^{-1}$ ), alongamento de OH ( $3445$  e  $1641\text{ cm}^{-1}$ ) da água adsorvida nas folhas de Lap e alongamento de Si-O ( $1004$  e  $649\text{ cm}^{-1}$ ) (BERNARDINO; CONSTANTINO; DE FARIA, 2018; HERRERA *et al.*, 2004; NAIR *et al.*, 2006). Outros picos observados em aproximadamente  $462\text{ cm}^{-1}$  foram associados ao dobramento de Si-O-Mg e Si-O-Si na Lap (PÁLKOVÁ *et al.*, 2010).

Um aumento nas bandas de  $3445$  e  $1641\text{ cm}^{-1}$  para a M-Lap e o BH indicam um maior teor de água e ACNs adsorvido nas folhas de Lap, assim como ligações de hidrogênio entre M-Lap e ACNs. Além disso, novas bandas foram detectadas para M-Lap em  $1081$ ,  $965$  e  $806\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas ao alongamento simétrico de Si-O, vibração de Si-O e alongamento antissimétrico de Si-O, respectivamente, normalmente associados à sílica amorfa (MADEJOVÁ, 2003; ZIMOWSKA *et al.*, 2013). Apesar da maior parte das bandas de ACN serem sobrepostas pelas bandas e picos de Lap e sílica amorfa, ainda foi possível observar duas bandas em  $2923$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao alongamento de C-H, tipicamente

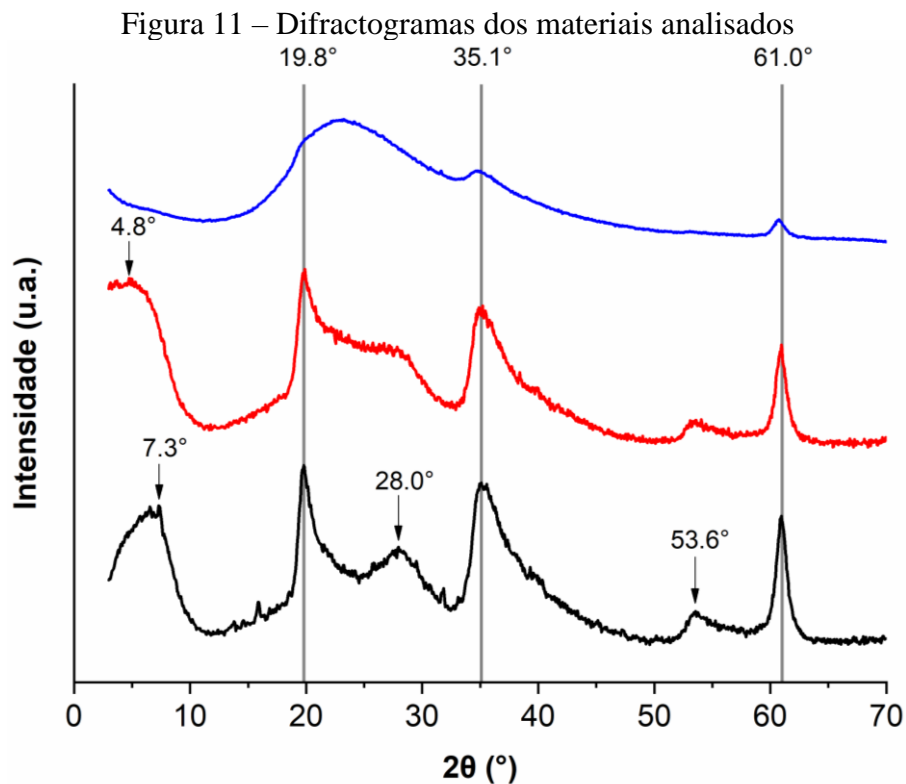
encontrados em moléculas de antocianinas (SRIVASTAVA; VANKAR, 2010; WAHYUNINGSIH *et al.*, 2017).



(–) Laponita, (–) laponita modificada e (–) biohíbrido. Fonte: Autor.

#### 5.2.4.3 Difração de Raios X

Os difractogramas de raios x da Lap revelaram um padrão de material cristalino com vários picos de difração entre  $2\theta = 4,8^\circ$  e  $61^\circ$  (Figura 11). Os picos mais importantes foram observados em  $2\theta = 7,3^\circ$  ( $d_{001} = 12,9 \text{ \AA}$ ) e  $60,9^\circ$  ( $d_{060} = 1,59 \text{ \AA}$ ), associados com o espaço entre discos e o caráter trioctaédrico da Lap, respectivamente (BIPPUS; JABER; LEBEAU, 2009; VALENCIA *et al.*, 2018). Assim como na Lap, M-Lap demonstrou picos de difração. Entretanto, a intensidade destes picos foi menor, sugerindo uma redução na cristalinidade (Figura 11). Notou-se também o aumento de  $d_{001}$  na M-Lap para  $18,4 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 4,8^\circ$ ), indicando uma modificação no espaçamento entre discos causado pela dilatação do silicato (VALENCIA *et al.*, 2018).



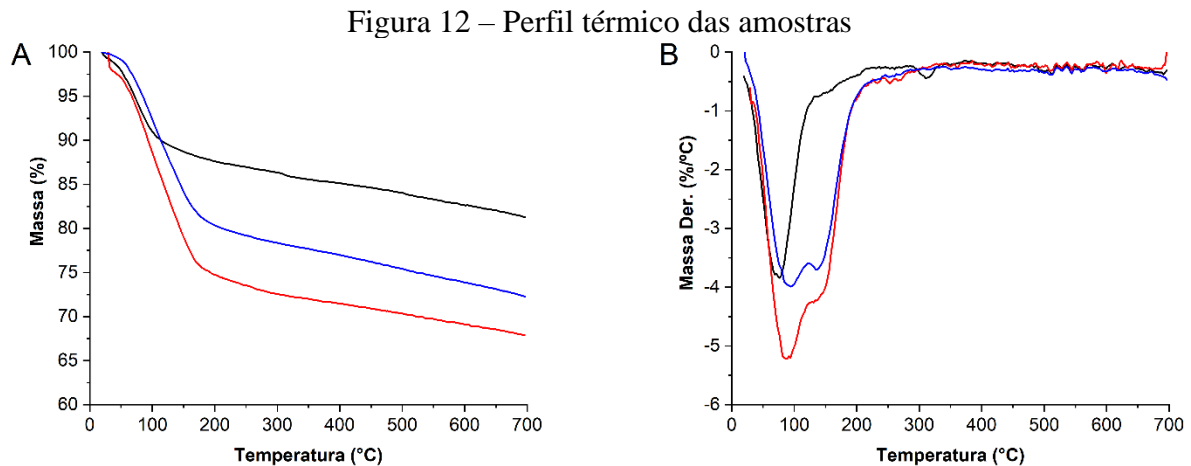
(–) Laponita, (—) laponita modificada e (—) biohíbrido. Fonte: Autor.

Por outro lado, o BH possuiu um difractograma típico de material amorfo (Figura 11), possuindo uma larga banda centrada em  $2\theta = 22,5^\circ$  e novamente o pico em  $2\theta = 60,9^\circ$ , anteriormente observado em Lap e M-Lap (CAPELLO *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2009; PÁLKOVÁ *et al.*, 2010; VALENCIA *et al.*, 2016). Não foi observado picos de difração entre  $2\theta = 3,0^\circ$  e  $7,0^\circ$  nos difractogramas do BH, sugerindo que os discos de Lap podem estar a pelo menos  $29,4 \text{ \AA}$  de distância (valor calculado para  $2\theta = 3^\circ$ ) como resultado da dilatação pela adsorção de água e ACN (CAPELLO *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2018; VALENCIA *et al.*, 2018).

#### 5.2.4.4 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

As curvas de TGA e DTA da Lap revelaram uma perda de massa em  $76^\circ\text{C}$ , associada a remoção de água livre (Figura 12A e B). Um pequeno pico na curva de DTA em  $314^\circ\text{C}$  foi associada à decomposição de compostos orgânicos na Lap (Figura 12B) (XIE *et al.*, 2001). Em relação à M-Lap e BH, as curvas de TGA/DTA revelaram dois eventos

térmicos. O primeiro foi observado entre 85 e 95 °C, enquanto o segundo foi observado em 137 °C. Ambos foram associados a remoção de água livre em ambas as amostras (CAPELLO *et al.*, 2019; OSORIO *et al.*, 2010; TEIXEIRA-NETO *et al.*, 2012).



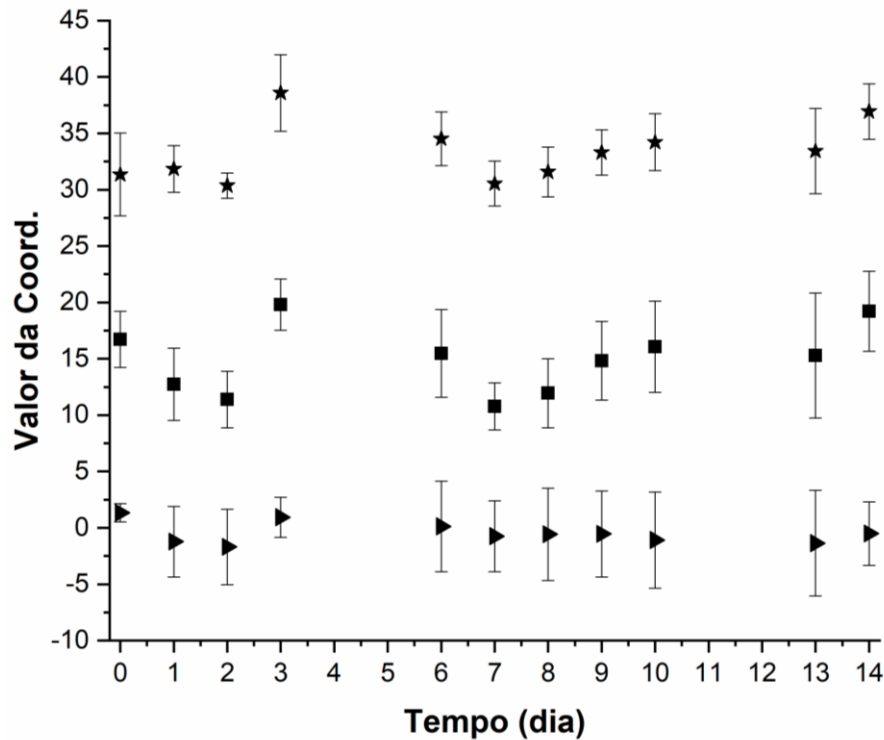
(–) Laponita, (–) laponita modificada e (–) biohíbrido. Fonte: Autor.

De acordo com Xie *et al.* (2001), a perda de massa até 300 °C é relacionada a remoção de água da estrutura do nanosilicato. Desta maneira, Lap teve uma perda de massa de aproximadamente 14 % em 300 °C, enquanto M-Lap e BH tiveram uma perda de 22 e 28 % na mesma temperatura, respectivamente. No final do processo de aquecimento, a massa residual ( $M_{res}$ ) para Lap, M-Lap e BH foi de 81, 68 e 72 %, respectivamente. Os valores diferentes de  $M_{res}$  para M-Lap e BH podem ser explicados pela formação de produtos carbonáceos após a degradação das ACNs (CAICEDO CHACON *et al.*, 2019).

#### 5.2.4.5 Estabilidade do Biohíbrido Frente à Luz

Os testes de fotodegradação foram realizados para analisar a mudança de cor do BH comparada a amostras controle (Lap e M-Lap). Não houve mudanças na cor da Lap e da M-Lap quando expostas à luz ( $p > 0,05$ ), sugerindo que a cor da Lap e da M-Lap não se alteram sob luz visível.

Figura 13 – Parâmetros CIELab durante teste de fotodegradação do biohíbrido



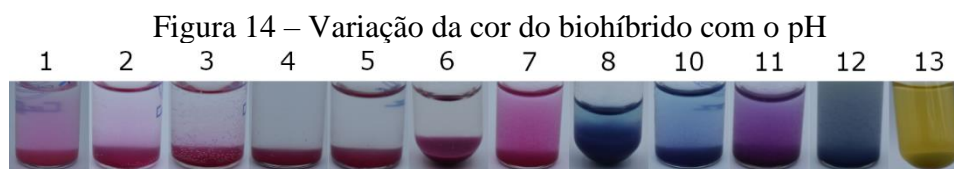
(■)  $L^*$ , (★)  $a^*$  e (►)  $b^*$ . Fonte: Autor.

Os valores de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram típicos de material vermelho. Estes parâmetros permaneceram constantes durante os 14 dias de análise ( $p > 0,05$ ), sugerindo que não houve mudança de cor quando o BH foi exposto à luz visível (Figura 13). Os resultados do teste de fotodegradação sugerem que as ACNs do BH possuem alta estabilidade à luz. Portanto, o BH poderia ser utilizado como corante alimentar para preservar a coloração avermelhada em produtos alimentícios.

#### 5.2.4.6 Estabilidade do Biohíbrido Frente ao pH

A mudança de cor do BH foi testada por imersão de amostras em soluções tampão com pH entre 1 e 13. Não houve mudança de cor quando o BH foi imerso em pH de 1 a 7, possuindo uma coloração avermelhada, indicando que as ACNs permaneceram na forma de cátion flavilium (Figura 14) (SANTOS-BUELGA; GONZÁLEZ-PARAMÁS, 2005). Na faixa entre pH 8 e 12, ACNs do BH foram oxidadas para a sua forma de base quinoidal, adquirindo uma coloração azul. Por fim, o BH exibiu coloração amarelada quando imerso em pH 13 devido à maior oxidação do pigmento, adquirindo a forma chalcona (Figura 14)

(MOLDOVAN; DAVID, 2014; RODRIGUEZ-AMAYA, 2016). Baseado na mudança de cor do BH, é possível sugerir a aplicação do material como um indicador colorimétrico do frescor de camarões, onde um aumento do pH (>7) é associado à formação de compostos nitrogenados (amônia e aminas) neste produto (MERZ *et al.*, 2020).



Fonte: Autor.

#### 5.2.4.7 Compostos Funcionais do Biohíbrido

A dessorção de antocianinas e compostos fenólicos foi realizada em etanol acidificado como informado na seção 5.2.3. Os compostos obtidos na dessorção foram analisados por TPC e capacidade antioxidante (DPPH).

O TPC dessorvido do BH foi 4,60 mg/mL, o que representa 42,7 % do TPC do extrato de jambolão (10,77 mg/mL). Os resultados foram considerados satisfatórios e atribuídos aos compostos fenólicos encontrados no fruto do jambolão (antocianina, ácido gálico, catequina, ácido p-cumarico, entre outros) (TAVARES *et al.*, 2016). Além disso, argilas minerais absorvem seletivamente compostos fenólicos de extratos de plantas. Montimorillonita (Mnt) pode absorver os principais compostos como ácido gálico (95,62 %), rutina (38 %) e ácido elágico (5,40 %) do extrato de romã (BALOOCH *et al.*, 2018).

A capacidade antioxidante dos compostos do extrato de jambolão e das ACNs no BH inibiram 58,14 % e 70 % dos radicais DPPH, respectivamente. Portanto, os compostos fenólicos adsorvidos na superfície da Lap mostraram uma melhor atividade antioxidante que aquela do extrato aquoso, provavelmente devido à não degradação das ACNs nestas condições. Estes resultados vão de acordo com os testes de cor. Moser, Souza e Nicoletti Telis (2017) mostraram que ACNs encapsuladas de suco de uva foram mais estáveis que o extrato não encapsulado. Gutiérrez, Ponce e Alvarez (2017) mostraram que o extrato de mirtilo adicionado à Mnt conservou as propriedades antioxidantes das ACNs. Além disso, estudos reportaram a redução da oxidação lipídica em carnes revestidas com filmes de argila. Filmes de quitosana e Mnt demonstraram melhores propriedades antimicrobianas e antioxidantes (LI

*et al.*, 2015; PIRES; DE SOUZA; FERNANDO, 2018). Entretanto, mais estudos são necessários para entender as interações entre compostos ativos e argilas assim como sua interação em alimentos, filmes e revestimentos.



## 6 CONCLUSÃO

Neste estudo, antocianinas monoméricas (ACNs) do fruto do jambolão foram extraídas utilizando água acidificada (100:1, H<sub>2</sub>O:HCl) e recuperadas utilizando laponita (Lap). O solvente se mostrou eficaz na extração do pigmento, sendo possível extrair 1106,14 ± 12,41 mg de equivalentes cianidina-3-glucosídeo/100 g de jambolão seco. A Lap demonstrou uma alta capacidade de adsorção de ACNs, possuindo capacidade máxima de adsorção de 15,98 mg equivalentes de cianidina-3-glucosídeo por g de Lap, de acordo com o modelo de Langmuir. O processo de adsorção não dependeu da temperatura (entre 5 e 40 °C), sendo completado nos cinco primeiros minutos de adsorção. Os modelos que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram o de pseudo-primeira ordem e isoterma de Freundlich, definindo a adsorção de ACNs em Lap como um processo em multicamada, com sítios heterogêneos e regido por ligações de hidrogênio,  $\pi - \pi$  e forças de van der Waals. Aproximadamente 93 % das ACNs do extrato de jambolão foram recuperados pela adsorção em Lap a 20 °C. O biohíbrido (BH) formado após a precipitação de ACNs e Lap demonstrou características amorfas e coloração avermelhada. Sua dessorção somente foi possível em etanol acidificado, dessorvendo cerca de 48 % das ACNs adsorvidas. A cor do BH foi altamente estável quando exposta a luz visível, sugerindo que a Lap estabilizou ACNs em sua estrutura. A cor do BH mudou de acordo com o pH que estava exposto, podendo ser utilizado como material na fabricação de embalagens inteligentes. Ademais, o BH tem propriedades antioxidantes, abrindo possibilidades para diversas aplicações como aditivo funcional na indústria alimentícia.

## TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o uso de montmorillonita como adsorvente para antocianinas de jambolão;
- Avaliar o uso do biohíbrido como componente em embalagem inteligente;
- Estudar outras fontes de antocianinas que possam ser recuperadas pela adsorção em laponita;
- Estudar a adsorção de outros pigmentos naturais em laponita;
- Avaliar o uso do biohíbrido como corante alimentício.

Como produto deste trabalho, um artigo foi publicado na revista *Food Research International*.

Food Research International 140 (2021) 109903



Contents lists available at ScienceDirect

Food Research International

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodres](http://www.elsevier.com/locate/foodres)



## Adsorption-desorption of anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit in laponite® platelets: Kinetic models, physicochemical characterization, and functional properties of biohybrids

Gabriel Coelho Leandro, Cristiane Capello, Betina Luiza Koop, Jussara Garcez, Alcilene Rodrigues Monteiro, Germán Ayala Valencia\*

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

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Food colorants  
Natural pigments  
Intelligent materials  
Pigment recovery  
Nanoparticles

### ABSTRACT

This study aims to develop and characterize biohybrids (BH) based on anthocyanins (ACNs) from jambolan (*Syzygium cumini*) and laponite® (Lap). ACNs from jambolan fruit were extracted using an acidified water solution at pH 1. ACNs were recovered from extract using Lap as adsorbent between 5 °C and 40 °C. There was no significant effect ( $p > 0.05$ ) of the temperature on the adsorption process of ACNs. Thus, the process was classified as physical adsorption in heterogeneous sites where ACNs were stabilized by means of van der Waals force,  $\pi - \pi$  force, and hydrogen bonding on the Lap surface. After adsorption, the BH powder appeared to have an amorphous structure and red color. However, the color changed at  $\text{pH} \geq 7$ . In addition, the obtained BH showed antioxidant properties and high stability when exposed to visible light irradiation. This research reports new information about the valorization and application of ACNs from jambolan for food industrial applications.

### 1. Introduction

Synthetic pigments are used to impart color in food products. These compounds are more stable and cheaper than natural pigments. However, in recent years there is increasing consumer demand for more natural and environmentally friendly food products and additives. Furthermore, recent studies have observed a correlation between

allergic responses due to the intake of synthetic pigments and the attention deficit hyperactivity disorder in children (Amchova et al., 2015; Peketea & Teabouri, 2017). In this context, natural pigments such as anthocyanins (ACNs), carotenoids, and chlorophylls can be used to replace synthetic pigments (Mortensen, 2006; Sigurdson et al., 2017).

The ACNs are non-toxic pigments responsible for the red, blue, and purple color in fruits and vegetables. Conventional and unconventional

**Abbreviations:** ACNs, Anthocyanins;  $a_0$ , Temkin constant (L/g);  $A_\lambda$ , Absorbance at  $\lambda$ ; BH, Biohybrid;  $b_0$ , Temkin constant (J/mol);  $C_{d0}$ , Concentration of anthocyanins in the desorption solution (mg/L) at time  $t$  (min);  $C_e$ , Concentration of anthocyanins at equilibrium (mg/L);  $C_m$ , Maximum possible concentration of anthocyanins in the desorption solution (mg/L);  $C_0$ , Concentration of anthocyanins (mg/L) at time zero;  $C_t$ , Concentration of anthocyanins (mg/L) at time  $t$  (min);  $D$ , Desorption ratio (%); DF, Dilution Factor; DTA, Differential Thermal Analysis; EDS, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy;  $e$ , Dubinin-Radushkevich constant;  $e$ , Molar Extinction Coefficient (L/(cm·mol)); FC, Folin-Ciocalteu; FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy; GAE, Gallic Acid Equivalents;  $k_1$ , Pseudo-first-order kinetic model constant (1/min);  $k_2$ , Pseudo-second-order kinetic model constant (g/mg·min);  $K_{ad}$ , Dubinin-Radushkevich constant ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ );  $K_f$ , Freundlich constant ( $\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)}/\text{g}$ );  $K_L$ , Langmuir constant (L/mg);  $L$ , Optical Path Length (cm); Lap, Laponite®; M-Lap, Modified Laponite®;  $M_{res}$ , Residual mass;  $M_w$ , Molecular weight of cyanidin-3-glucoside (g/mol);  $n$ , Adsorption intensity (dimensionless);  $N$ , Reflection order (dimensionless);  $Q_d$ , Desorption capacity (mg/g);  $Q_e$ , Amount of anthocyanins adsorbed onto Laponite® (mg/g) at equilibrium;  $Q_{exp}$ , Amount of anthocyanins adsorbed onto Laponite® (mg/g) at contact time  $t$  (min) for experimental data;  $Q_m$ , Maximum theoretical adsorption capacity (mg/g);  $Q_s$ , Theoretical saturation capacity (mg/g);  $Q_t$ , Amount of anthocyanins adsorbed onto Laponite® (mg/g) at contact time  $t$  (min) for kinetic models;  $R$ , Universal gas constant (J/mol·K); SEM, Scanning Electron Microscopy;  $T$ , Temperature (K); TAC, Total Anthocyanin Content (mg/L); TGA, Thermogravimetric Analysis; TPC, Total Phenolic Contents (mg of Gallic Acid Equivalents/mL of solution);  $V$ , Volume of anthocyanin extract (L);  $V_d$ , Volume of desorption solution (L);  $W$ , Weight of dry Laponite® (g);  $W_d$ , Dry weight of biohybrid powder (g); XRD, X-Ray Diffraction;  $\lambda$ , Wavelength (nm).

\* Corresponding author at: 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](mailto:g.ayala.valencia@ufsc.br) (G. Ayala Valencia).

<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109903>

Received 25 March 2020; Received in revised form 30 October 2020; Accepted 7 November 2020

Available online 17 November 2020

0963-9969/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## REFERÊNCIAS

A.O, D. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>

AMCHOVA, P.; KOTOLOVA, H.; RUDA-KUCEROVA, J. Health safety issues of synthetic food colorants. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 73, n. 3, p. 914–922, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2015.09.026>

AMIN, K. A.; ABDEL HAMEID, H.; ABD ELSTTAR, A. H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2994–2999, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.07.039>

ANDRETTA, R.; LUCHESE, C. L.; TESSARO, I. C.; SPADA, J. C. Development and characterization of pH-indicator films based on cassava starch and blueberry residue by thermocompression. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 317–324, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.02.019>

AQIL, F.; GUPTA, A.; MUNAGALA, R.; JEYABALAN, J.; KAUSAR, H.; SHARMA, R. J.; SINGH, I. P.; GUPTA, R. C. Antioxidant and antiproliferative activities of anthocyanin/ellagitannin- enriched extracts from *Syzygium cumini* L. (Jamun, the Indian Blackberry). **Nutrition and Cancer**, v. 64, n. 3, p. 428–438, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01635581.2012.657766>

AU, P. I.; HASSAN, S.; LIU, J.; LEONG, Y. K. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.07.023>

BALOOCH, M.; SABAHI, H.; AMINIAN, H.; HOSSEINI, M. Intercalation technique can turn pomegranate industrial waste into a valuable by-product. **Lwt**, v. 98, p. 99–105, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.08.025>

BENHERLAL, P. S.; ARUMUGHAN, C. Chemical composition and in vitro antioxidant studies on *Syzygium cumini* fruit. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 87, n. 14, p. 2560–2569, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2957>

BERNARDINO, N. D.; CONSTANTINO, V. R. L.; DE FARIA, D. L. A. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.12.002>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b820429b>

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)

BURAN, T. J.; SANDHU, A. K.; LI, Z.; ROCK, C. R.; YANG, W. W.; GU, L. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.12.029>

CABRITA, L.; FOSSEN, T.; ANDERSEN, Ø. M. Colour and stability of the six common anthocyanidin 3-glucosides in aqueous solutions. **Food Chemistry**, v. 68, n. 1, p. 101–107, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00170-3](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00170-3)

CAICEDO CHACON, W. D.; AYALA VALENCIA, G.; APARICIO ROJAS, G. M.; AGUDELO HENAO, A. C. Mathematical Models for Prediction of Water Evaporation and Thermal Degradation Kinetics of Potato Starch Nanoparticles Obtained by Nanoprecipitation. **Starch/Staerke**, v. 71, n. 1–2, p. 1–30, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.201800081>

CAPELLO, C.; LEANDRO, G. C.; MADURO CAMPOS, C. E.; HOTZA, D.; MATTAR CARCIOFI, B. A.; VALENCIA, G. A. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. **Journal of Food Engineering**, v. 262, p. 162–

169, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>

CÁRDENAS-PÉREZ, S.; CHANONA-PÉREZ, J.; MÉNDEZ-MÉNDEZ, J. V.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; LÓPEZ-SANTIAGO, R.; PEREA-FLORES, M. J.; ARZATE-VÁZQUEZ, I. Evaluation of the ripening stages of apple (Golden Delicious) by means of computer vision system. **Biosystems Engineering**, v. 159, p. 46–58, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.04.009>

CARRADO, K. A.; KOMADEL, P. Acid activation of bentonites and polymer-clay nanocomposites. **Elements**, v. 5, n. 2, p. 111–116, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.2113/gselements.5.2.111>

CHANDRASEKHAR, J.; MADHUSUDHAN, M. C.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Extraction of anthocyanins from red cabbage and purification using adsorption. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 615–623, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.07.004>

CHEN, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, T.; LI, F.; ZHANG, M.; LI, J.; ZOU, Y.; WANG, W.; COBBINA, S. J.; WU, X.; YANG, L. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. **Food Chemistry**, v. 194, p. 712–722, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.08.084>

CHRISTIDIS, G. E.; ALDANA, C.; CHRYSOSIKOS, G. D.; GIONIS, V.; KALO, H.; STÖTER, M.; BREU, J.; ROBERT, J. L. The nature of laponite: Pure hectorite or a mixture of different trioctahedral phases? **Minerals**, v. 8, n. 8, p. 1–15, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min8080314>

CONDURACHE, N. N.; APRODU, I.; CRĂCIUNESCU, O.; TATIA, R.; HORINCAR, G.; BARBU, V.; ENACHI, E.; RÂPEANU, G.; BAHRIM, G. E.; OANCEA, A.; STĂNCIUC, N. Probing the Functionality of Bioactives from Eggplant Peel Extracts Through Extraction and Microencapsulation in Different Polymers and Whey Protein Hydrolysates. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 8, p. 1316–1329, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02302-1>

CORBETT, J. F. Pseudo first-order kinetics. **Journal of Chemical Education**, v. 49, n. 10, p. 663, 1972. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ed049p663>

CORTEZ, R.; LUNA-VITAL, D. A.; MARGULIS, D.; GONZALEZ DE MEJIA, E. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12244>

DAI, J.; GUPTA, A.; GATES, L.; MUMPER, R. J. A comprehensive study of anthocyanin-containing extracts from selected blackberry cultivars: Extraction methods, stability, anticancer properties and mechanisms. **Food and Chemical Toxicology**, v. 47, n. 4, p. 837–847, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2009.01.016>

DAMANT, A. P. **Food colourants**. [S. l.]: Woodhead Publishing Limited, 2011. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857094919.2.252>

DO CARMO BRITO, B. de N.; DA SILVA PENA, R.; SANTOS LOPES, A.; CAMPOS CHISTÉ, R. Anthocyanins of Jambolão (*Syzygium cumini*): Extraction and pH-Dependent Color Changes. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 10, p. 2286–2290, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13847>

DONG, Y.; ZHAO, M.; SUN-WATERHOUSE, D.; ZHUANG, M.; CHEN, H.; FENG, M.; LIN, L. Absorption and desorption behaviour of the flavonoids from *Glycyrrhiza glabra* L. leaf on macroporous adsorption resins. **Food Chemistry**, v. 168, p. 538–545, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.109>

DRANCA, F.; OROIAN, M. Total Monomeric Anthocyanin, Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Extracts from Eggplant (*Solanum Melongena* L.) Peel Using Ultrasonic Treatments. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpe.12312>

ELISIA, I.; HU, C.; POPOVICH, D. G.; KITTS, D. D. Antioxidant assessment of an anthocyanin-enriched blackberry extract. **Food Chemistry**, v. 101, n. 3, p. 1052–1058, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.02.060>

FARIA, A. F.; MARQUES, M. C.; MERCADANTE, A. Z. Identification of bioactive compounds from jambolão (*Syzygium cumini*) and antioxidant capacity evaluation in different pH conditions. **Food Chemistry**, v. 126, n. 4, p. 1571–1578, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.007>

FEKETEA, G.; TSABOURI, S. Common food colorants and allergic reactions in children: Myth or reality? **Food Chemistry**, v. 230, p. 578–588, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.03.043>

FERRERO, F. Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 3, p. 467–473, 2010. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60131-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60131-5)

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

GEORGESCU, A. M.; NARDOU, F.; ZICHIL, V.; NISTOR, I. D. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays. **Applied Clay Science**, v. 152, n. October 2017, p. 44–50, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.031>

GHADIRI, M.; CHRZANOWSKI, W.; LEE, W. H.; FATHI, A.; DEGHANI, F.; ROHANIZADEH, R. Physico-chemical, mechanical and cytotoxicity characterizations of Laponite®/alginate nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 85, n. 1, p. 64–73, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.049>

GHOSH, P.; PRADHAN, R. C.; MISHRA, S.; ROUT, P. K. Quantification and Concentration of Anthocyanidin from Indian Blackberry (Jamun) by Combination of Ultra- and Nano-filtrations. **Food and Bioprocess Technology**, v. 11, n. 12, p. 2194–2203, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-018-2176-4>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf981271k>

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>

GUTIÉRREZ, T. J.; ALVAREZ, V. A. Bionanocomposite films developed from

corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 407–420, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.10.017>

GUTIÉRREZ, T. J.; PONCE, A. G.; ALVAREZ, V. A. Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 283–292, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.052>

HALAJNIA, A.; OUSTAN, S.; NAJAFI, N.; KHATAEE, A. R.; LAKZIAN, A. Adsorption-desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg-Al layered double hydroxide. **Applied Clay Science**, v. 80–81, p. 305–312, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.05.002>

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/la0349267>

HEYDARI, R.; BASTAMI, F.; HOSSEINI, M.; ALIMORADI, M. Simultaneous determination of Tropaeolin O and brilliant blue in food samples after cloud point extraction. **Quarterly Journal of Iranian Chemical Communication**, v. 5, n. 0, p. 242–251, 2017.

INÁCIO, M. R. C.; DE LIMA, K. M. G.; LOPES, V. G.; PESSOA, J. D. C.; DE ALMEIDA TEIXEIRA, G. H. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.046>

JAMPANI, C.; NAIK, A.; RAGHAVARAO, K. S. M. S. Purification of anthocyanins from jamun (*Syzygium cumini* L.) employing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 170–178, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.047>

KHAYYAT, L.; ESSAWY, A.; SOROUR, J.; SOFFAR, A. Tartrazine induces structural and functional aberrations and genotoxic effects in vivo. **PeerJ**, v. 2017, n. 2, p. 1–



14, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.7717/peerj.3041>

KHOO, H. E.; AZLAN, A.; TANG, S. T.; LIM, S. M. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & Nutrition Research**, v. 61, n. 1, p. 1361779, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/16546628.2017.1361779>

KOHNO, Y.; ASAI, S.; SHIBATA, M.; FUKUHARA, C.; MAEDA, Y.; TOMITA, Y.; KOBAYASHI, K. Improved photostability of hydrophobic natural dye incorporated in organo-modified hydrotalcite. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 75, n. 8, p. 945–950, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2014.04.010>

KOHNO, Y.; KINOSHITA, R.; IKOMA, S.; YODA, K.; SHIBATA, M.; MATSUSHIMA, R.; TOMITA, Y.; MAEDA, Y.; KOBAYASHI, K. Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3–4, p. 519–523, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.06.012>

KOHNO, Y.; SENGA, M.; SHIBATA, M.; YODA, K.; MATSUSHIMA, R.; TOMITA, Y.; MAEDA, Y.; KOBAYASHI, K. Stabilization of flavylum dye by incorporation into Fe-containing mesoporous silicate. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1–3, p. 77–80, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.004>

KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84–99, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>

KOMADEL, P.; MADEJOVÁ, J. Chapter 7.1 Acid Activation of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 263–287, 2006. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01008-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01008-1)

KUS, E.; EROGLU, H. E. Genotoxic and cytotoxic effects of sunset yellow and brilliant blue, colorant food additives, on human blood lymphocytes. **Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 28, n. 1, p. 227–230, 2015.

LAGO, E. S.; GOMES, E.; DA SILVA, R. Production of jambolan (*Syzygium cumini* Lamarck) jelly: Processing, physical-chemical properties and sensory evaluation.

**Ciencia e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 847–852, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000400021>

LI, P.; KIM, N. H.; HUI, D.; RHEE, K. Y.; LEE, J. H. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.10.007>

LI, X.; LIU, A.; YE, R.; WANG, Y.; WANG, W. Fabrication of gelatin-laponite composite films: Effect of the concentration of laponite on physical properties and the freshness of meat during storage. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 390–398, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.10.014>

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)

MANEERUNG, T.; LIEW, J.; DAI, Y.; KAWI, S.; CHONG, C.; WANG, C. H. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Bioresource Technology**, v. 200, p. 350–359, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.047>

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SRIDHAR, R. Extraction of natural anthocyanin and colors from pulp of jamun fruit. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 6, p. 3617–3626, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1429-0>

MERZ, B.; CAPELLO, C.; LEANDRO, G. C.; MORITZ, D. E.; MONTEIRO, A. R.; VALENCIA, G. A. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 625–632, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.048>

MIGLIATO, K. F.; BABY, A. R.; ZAGUE, V.; VELASCO, M. V. R.; CORRÊA, M. A.; SACRAMENTO, L. V. S.; SALGADO, H. R. N. Ação farmacológica de *Syzygium*

cumini (L.) skeels. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 25, n. 2, p. 310–314, 2006.

MOLDOVAN, B.; DAVID, L. Influence of temperature and preserving agents on the stability of cornelian cherries anthocyanins. **Molecules**, v. 19, n. 6, p. 8177–8188, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules19068177>

MÓNICA GIUSTI, M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy. **Handbook of Food Analytical Chemistry**, v. 2–2, p. 19–31, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0471709085.ch18>

MORTENSEN, A. Carotenoids and other pigments as natural colorants. **Pure and Applied Chemistry**, v. 78, n. 8, p. 1477–1491, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac200678081477>

MOSER, P.; SOUZA, R. T. De; NICOLETTI TELIS, V. R. Spray Drying of Grape Juice From Hybrid CV. BRS Violeta: Microencapsulation of Anthocyanins Using Protein/Maltodextrin Blends as Drying Aids. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpp.12852>

MUSSI, L. P.; GUIMARÃES, A. O.; FERREIRA, K. S.; PEREIRA, N. R. Spouted bed drying of jambolão (*Syzygium cumini*) residue: Drying kinetics and effect on the antioxidant activity, anthocyanins and nutrients contents. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 80–88, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.040>

NAIR, S. H.; PAWAR, K. C.; JOG, J. P.; BADIGER, M. V. Swelling and Mechanical Behavior of Modified Poly(vinyl alcohol)/Laponite Nanocomposite Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 2896–2903, 2006. Disponível em: <https://doi.org/DOI 10.1002/app.25469>

NICOUÉ, E. É.; SAVARD, S.; BELKACEMI, K. Anthocyanins in wild blueberries of Quebec: Extraction and identification. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 14, p. 5626–5635, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf0703304>

OGAWA, M.; TAKEE, R.; OKABE, Y.; SEKI, Y. Bio-geo hybrid pigment; clay-anthocyanin complex which changes color depending on the atmosphere. **Dyes and**

**Pigments**, v. 139, p. 561–565, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.054>

OSORIO, C.; ACEVEDO, B.; HILLEBRAND, S.; CARRIAZO, J.; WINTERHALTER, P.; MORALES, A. L. Microencapsulation by spray-drying of anthocyanin pigments from corozo (*Bactris guineensis*) fruit. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 11, p. 6977–6985, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf100536g>

PÁLKOVÁ, H.; MADEJOVÁ, J.; ZIMOWSKA, M.; SERWICKA, E. M. Laponite-derived porous clay heterostructures: II. FTIR study of the structure evolution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 127, n. 3, p. 237–244, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.012>

PAUL, I. D.; DAS, M. Effect of freeze, microwave-convective hot air, vacuum and dehumidified air drying on total phenolics content, anthocyanin content and antioxidant activity of jamun (*Syzygium cumini* L.) pulp. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 7, p. 2410–2419, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3158-2>

PIRES, J. R. A.; DE SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L. Chitosan/montmorillonite bionanocomposites incorporated with rosemary and ginger essential oil as packaging for fresh poultry meat. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 17, n. December 2017, p. 142–149, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodpack.2018.06.011>

POURREZA, N.; RASTEGARZADEH, S.; LARKI, A. Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1465–1469, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.11.158>

RIBEIRO, H. L.; OLIVEIRA, A. V. de; BRITO, E. S. d.; RIBEIRO, P. R. V.; SOUZA FILHO, M. de sá M.; AZEREDO, H. M. C. Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 245, n. July 2017, p. 966–973, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.076>

RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1138–1142, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.055>

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Natural food pigments and colorants. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, p. 20–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.08.004>

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Natural Food Pigments and Colorants. *In: Current Opinion in Food Science*. [S. l.: s. n.]. v. 7p. 1–35. *E-book*. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8\\_12-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8_12-1)

ROSSI, M.; GIUSSANI, E.; MORELLI, R.; LO SCALZO, R.; NANIC, R. C.; TORREGGIANI, D. Effect of fruit blanching on phenolics and radical scavenging activity of highbush blueberry juice. **Food Research International**, v. 36, n. 9–10, p. 999–1005, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2003.07.002>

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; MACEDO, T. R.; AIROLDI, C. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 366–374, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.019>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/znc-2006-7-810>

SANTOS-BUELGA, C.; GONZÁLEZ-PARAMÁS, A. M. Anthocyanins. *In: Handbook of Food Analytical Chemistry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005. p. 5–69. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0471709085.ch18>

SHEN, Y.; ZHANG, X.; PRINYAWIWATKUL, W.; XU, Z. Simultaneous determination of red and yellow artificial food colourants and carotenoid pigments in food products. **Food Chemistry**, v. 157, p. 553–558, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.039>

SIGURDSON, G. T.; TANG, P.; GIUSTI, M. M. Natural Colorants: Food Colorants from Natural Sources. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 261–280, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030216-025923>

SILVA, S.; COSTA, E. M.; CALHAU, C.; MORAIS, R. M.; PINTADO, M. E. Anthocyanin extraction from plant tissues: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 14, p. 3072–3083, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087963>

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In: **Scientia Horticulturae**. [S. l.: s. n.]. v. 213p. 152–178. *E-book*. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)

SIPAHLI, S.; MOHANLALL, V.; MELLEM, J. J. Stability and degradation kinetics of crude anthocyanin extracts from *H. sabdariffa*. **Food Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 209–215, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1678-457X.14216>

SOUSA DE BRITO, E.; DE ARAÚJO, M. C. P.; ALVES, R. E.; CARKEET, C.; CLEVIDENCE, B. A.; NOVOTNY, J. A. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf0715020>

SPAGNA, G.; BARBAGALLO, R. N.; TODARO, A.; DURANTE, M. J.; PIFFERI, P. G. A method for anthocyanin extraction from fresh grape skin. **Italian Journal of Food Science**, v. 15, n. 3, p. 337–346, 2003.

SRIVASTAVA, J.; VANKAR, P. S. *Canna indica* flower: New source of anthocyanins. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 48, n. 12, p. 1015–1019, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2010.08.011>

TAGUCHI, T.; KOHNO, Y.; SHIBATA, M.; TOMITA, Y.; FUKUHARA, C.; MAEDA, Y. 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. January, p. 168–173, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.01.027>

TAVARES, I. M. de C.; LAGO-VANZELA, E. S.; REBELLO, L. P. G.; RAMOS, A. M.; GÓMEZ-ALONSO, S.; GARCÍA-ROMERO, E.; DA-SILVA, R.; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, I. Comprehensive study of the phenolic composition of the edible parts of jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L.) Skeels). **Food Research International**, v. 82, p. 1–13, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.01.014>

TEIXEIRA-NETO, Â. A.; IZUMI, C. M. S.; TEMPERINI, M. L. A.; FERREIRA, A. M. D. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hybrid materials based on smectite clays and nutraceutical anthocyanins from the Açaí fruit. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 32, p. 5411–5420, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejic.201200702>

TODARO, A.; CIMINO, F.; RAPISARDA, P.; CATALANO, A. E.; BARBAGALLO, R. N.; SPAGNA, G. Recovery of anthocyanins from eggplant peel. **Food Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 434–439, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.102>

TOMÁS, H.; ALVES, C. S.; RODRIGUES, J. Laponite®: A key nanoplatform for biomedical applications? **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 14, n. 7, p. 2407–2420, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2017.04.016>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.002>

VALENCIA, G. A.; DJABOUROV, M.; CARN, F.; SOBRAL, P. J. A. Novel Insights on Swelling and Dehydration of Laponite. **Colloids and Interface Science Communications**, v. 23, n. January, p. 1–5, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2018.01.001>

VALENCIA, G. A.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; DO AMARAL SOBRAL, P. J. Physical and morphological properties of nanocomposite films based on gelatin and Laponite. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 260–266, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.023>

VALENCIA, G. A.; MORAES, I. C. F.; HILLIOU, L. H. G.; LOURENÇO, R. V.; SOBRAL, P. J. D. A. Nanocomposite-forming solutions based on cassava starch and laponite:

Viscoelastic and rheological characterization. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 174–181, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.006>

WAHYUNINGSIH, S.; WULANDARI, L.; WARTONO, M. W.; MUNAWAROH, H.; RAMELAN, A. H. The Effect of pH and Color Stability of Anthocyanin on Food Colorant. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 193, n. 1, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/193/1/012047>

WROLSTAD, R. E.; GIUSTI, M. M.; KALT, W. **Anthocyanins**. [S. l.]: MDPI, 2016.

WU, L. Y.; GUO, Y. L.; CAO, L. L.; JIN, S.; LIN, H. Z.; WU, M. Y.; LIN, J. K.; YE, J. H. Application of NaOH-HCl-Modified Apple Pomace to Binding Epigallocatechin Gallate. **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, n. 6, p. 917–923, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1683-4>

WU, X.; BEECHER, G. R.; HOLDEN, J. M.; HAYTOWITZ, D. B.; GEBHARDT, S. E.; PRIOR, R. L. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf0603001>

XIE, W.; GAO, Z.; LIU, K.; PAN, W. P.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, v. 367, n. 368, p. 339–350, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00690-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00690-0)

YADAV, A.; KUMAR, A.; TRIPATHI, A.; DAS, M. Sunset yellow FCF, a permitted food dye, alters functional responses of splenocytes at non-cytotoxic dose. **Toxicology Letters**, v. 217, n. 3, p. 197–204, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.12.016>

ZIMOWSKA, M.; PÁLKOVÁ, H.; MADEJOVÁ, J.; DULA, R.; PAMIN, K.; OLEJNICZAK, Z.; GIL, B.; SERWICKA, E. M. Laponite-derived porous clay heterostructures: III. the effect of alumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 175, p. 67–75, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.047>



ZULIAN, L.; AUGUSTO DE MELO MARQUES, F.; EMILITRI, E.; RUOCCO, G.; RUZICKA, B. Dual aging behaviour in a clay-polymer dispersion. **Soft Matter**, v. 10, n. 25, p. 4513–4521, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4sm00172a>