

### EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DE CASCAS DE UVA E SUA CONCENTRAÇÃO EM ESFERAS DE BIOPOLÍMEROS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Cláudio Pereira Pinheiro

ORIENTADOR Luiz Antônio de Almeida Pinto

CO-ORIENTADOR Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Rio Grande – RS 2022

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

### EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DE CASCAS DE UVA E SUA CONCENTRAÇÃO EM ESFERAS DE BIOPOLÍMEROS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Cláudio Pereira Pinheiro

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia e Ciência de Alimentos

ORIENTADOR Luiz Antônio de Almeida Pinto

CO-ORIENTADOR Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

Rio Grande – RS 2022

### Ficha Catalográfica

P654e Pinheiro, Cláudio Pereira. Extração de antocianinas de cascas de uva e sua concentração em esferas de biopolímeros através da adsorção em fase líquida / Cláudio Pereira Pinheiro. – 2022. 87 f.
Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Rio Grande/RS, 2022. Orientador: Dr. Luiz Antônio de Almeida Pinto. Coorientador: Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior.
1. Adsorção descontínua 2. Adsorção contínua 3. Biopolímeros 4. Secagem 5. *Pinot Noir* I. Pinto, Luiz Antônio de Almeida II. Cadaval Junior, Tito Roberto Sant'Anna III. Título.

Catalogação na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

### APROVAÇÃO

Tese defendida por Cláudio Pereira Pinheiro, com orientação do Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto, aprovada em 30 de setembro de 2022, pela Comissão Examinadora constituída pelos membros:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto - FURG Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto - UFSM Prof. Dr. Carlos Alberto Severo Felipe - FURG Prof.ª Dr.ª Janaína F. M. Burkert - FURG Sat

### RESUMO

Inúmeros subprodutos são gerados pelas indústrias, entre eles o bagaço de uva. As antocianinas presentes no bagaço de uva apresentam inúmeros benefícios à saúde, porém inúmeros fatores afetam sua estabilidade, então se faz necessário garantir a sua preservação, para facilitar a comercialização. Assim, concentrar antocianinas em esferas de quitosana ou alginato pela operação adsorção em fase líquida se torna interessante, pois essa é uma técnica branda e os adsorventes podem garantir maior preservação para as antocianinas. Porém, é necessário secar as antocianinas concentradas em esferas para garantir uma maior vida útil e uma adequada moagem. A adsorção em leito fixo tem se destacado por ser uma técnica contínua, assim, pode operar em larga escala com condições estáveis paras as antocianinas. Portanto, o objetivo deste trabalho foi a extração de antocianinas de cascas de uva Pinot Noir, subprodutos vinícolas, e sua concentração em esferas de quitosana ou alginato através das operações de adsorção descontínua e contínua e, posteriormente, a secagem destas esferas. A quitosana foi obtida a partir de resíduos de camarão e o alginato foi adquirido comercialmente. Os biopolímeros quitosana e alginato foram utilizados para a produção das esferas através da técnica de gotejamento em solução coagulante adequada. Em seguida, estas esferas foram caracterizadas em relação às propriedades químicas e físicas necessárias para sua aplicação como adsorvente. Na etapa seguinte, foi verificado o potencial das esferas como adsorventes das antocianinas através do estudo da adsorcão descontínua mediante a obtenção das isotermas de equilíbrio, parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados como função de pH, e as maiores capacidades de adsorção e porcentagens de remoção foram em pH 8 para as esferas de quitosana (216 mg g<sup>-1</sup> e 65 %, respectivamente) e pH 4 para as de alginato (126 mg g<sup>-1</sup> e 38 %, respectivamente). Os parâmetros termodinâmicos demonstraram adsorção física e comportamento endotérmico para as esferas de quitosana ou alginato. A adsorção contínua foi realizada em pH 8 para esferas de quitosana e pH 4 para esferas de alginato em altura de empacotamento do leito de 5, 10 e 15 cm a uma taxa de fluxo de 2 mL min<sup>-1</sup> constante. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas para altura de 15 cm para ambas as esferas, 82 mg g<sup>-1</sup> para quitosana e 70 mg g<sup>-1</sup> para o alginato. O modelo melhor ajustado foi o de Thomas, onde a cinética de segunda ordem e a isoterma de Langmuir são predominantes. Por fim, a secagem foi realizada a vácuo e em um secador de bandeja tradicional com ar forçado, visando reduzir o teor de umidade para  $\leq 12$  %. A secagem em bandeja por 48 h reduziu a umidade para 14,2 % e 13,2 % para as esferas de alginato ou quitosana com antocianinas, respectivamente, porém a secagem a vácuo reduziu a umidade para 9,4 % e 6,4 %, respectivamente. Com base nos resultados, verificou-se que é possível concentrar antocianinas em esferas de quitosana ou alginato com rendimentos adequados.

Palavras-chave: Adsorção descontínua. Adsorção contínua. Biopolímeros. Secagem. Pinot Noir.

### ABSTRACT

### ANTHOCYANINS EXTRACTION FROM GRAPE SKINS AND THEIR CONCENTRATION IN BIOPOLYMER BEADS THROUGH ADSORPTION IN LIQUID FASE

Numerous by-products are generated by industries, including grape pomace. Anthocyanins present in grape pomace have numerous health benefits, but numerous factors affect their stability, so it is necessary to ensure their preservation to facilitate commercialization. Therefore, concentrating anthocyanins in chitosan and alginate beads by the liquid phase adsorption operation becomes interesting, as this is a mild technique and the adsorbents can guarantee greater preservation for anthocyanins. However, it is necessary to dry the anthocyanins concentrated in beads to ensure longer shelf-life and adequate grinding. Fixed bed adsorption has been highlighted as a continuous technique, thus, it can operate on a large scale with stable conditions for anthocyanins. Therefore, the aim of this work was the anthocyanins extraction from Pinot Noir grape skins, which are winery by-products, and their concentration in chitosan and alginate beads through discontinuous and continuous adsorption operations and, subsequently, the drying of these beads. Chitosan was obtained from shrimp waste and alginate was purchased commercially. The chitosan and alginate biopolymers were used to produce the beads through the drip technique in a suitable coagulant solution. Then, these beads were characterized by the chemical and physical properties necessary for their application as an adsorbent. In the next step, the potential of the beads as anthocyanins adsorbents was verified through the discontinuous adsorption study by obtaining equilibrium isotherms, thermodynamic and kinetic parameters. Batch adsorption experiments were performed as a pH function, and the highest adsorption capacities and removal percentages were at pH 8 for chitosan beads and pH 4 for alginate beads. The thermodynamic parameters showed physical adsorption and endothermic behavior for the chitosan and alginate beads. Continuous adsorption was performed at pH 8 for chitosan beads and pH 4 for alginate beads at bed packing heights of 5, 10 and 15 cm at a constant flow rate of 2 mL min<sup>-1</sup>. The highest adsorption capacities and removal percentages were obtained for a height of 15 cm for both beads. The best-fitted model was the Thomas model, where second-order kinetics and the Langmuir isotherm are predominant. Finally, drying was carried out under vacuum and in a traditional tray dryer with forced air, aiming to reduce the moisture content to  $\leq 12\%$ . Tray drying for 48 h reduced moisture to 14.2% and 13.2% for alginate and chitosan beads with anthocyanins, respectively, but vacuum drying reduced moisture to 9.4% and 6.4%, respectively. Based on the results, it was found that it is possible to concentrate anthocyanins in chitosan and alginate beads with suitable yields.

Keywords: Discontinuous adsorption. Continuous adsorption. Biopolymers. Drying. *Pinot Noir*.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura básica das antocianinas	. 22
Figura 2- Esquema da adsorção em leito fixo empacotado com esferas recobertas	44
Figura 3- Curvas cinéticas para extração de antocianinas por diferentes solventes a 40°C	.51
Figura 4- Curvas cinéticas para extração de antocianinas por água destilada variando a relac mássica de cascas:solvente (40°C)	ção . 52
Figura 5- TGA dos adsorventes antes e após a adsorção de antocianinas: (A) alginato, e quitosana.	(B) .55
Figura 6– Isotermas de equilíbrio para as antocianinas adsorvidas por esferas de: ( quitosana (pH 8), e (B) alginato (pH 4).	(A) .58
Figura 7– Curvas cinéticas para adsorção de antocianinas por esferas de: (a) alginato (pH 4 (b) quitosana (pH 8).	), e 62
Figura 8- Curvas de ruptura para adsorção de antocianinas em esferas nas alturas de leito 5, e 15 cm: (A) quitosana e (B) alginato (pH 8 e pH 4, respectivamente)	10 66
Figura 9– Curvas de secagem para esferas de quitosana (A) e de alginato (B) com e s antocianinas a vácuo.	em.70

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Extração de antocianinas por diferentes solventes (30°C)	49
Tabela 2- Extração de antocianinas por diferentes solventes (40°C)	50
Tabela 3- Extração de antocianina com diferentes relações mássicas de cascas de uva:ág	ua
destilada (40°C).	51
Tabela 4- Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos modelos cinéticos para a extração d	las
antocianinas com diferentes solventes, a 40°C.	53
Tabela 5- Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos modelos cinéticos para variação	da
relação mássica de cascas: água destilada, a 40°C	53
Tabela 6- Efeito da variação do pH em relação a capacidade de adsorção e porcentagem	de
remoção de antocianinas	56
Tabela 7- Parâmetros das isotermas de equilibro para adsorção de antocianinas em esferas	de
alginato (pH 4)5	59
Tabela 8 - Parâmetros das isotermas de equilibro para adsorção de antocianinas em esferas d	le
quitosana (pH 8)	60
Tabela 9- Parâmetros termodinâmicos da adsorção de antocianinas em esferas de quitosana	ou
alginato	61
Tabela 10- Parâmetros cinéticos para adsorção de antocianinas em esferas de quitosana e	ou
alginato	63
Tabela 11- Parâmetros de adsorção de antocianinas em coluna de leito fixo para diferent	tes
alturas de leito em esferas de alginato em pH 4 e quitosana em pH 8	64
Tabela 12- Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos Thomas, Yoon-Nelson e Adam	18-
Bohart para a adsorção de antocianinas em coluna de leito fixo	67
Tabela 13- Parâmetros para o modelo BDST na altura de 15 cm e vazões de 2 mL min <sup>-1</sup> e	: 4
mL min <sup>-1</sup>	68
Tabela 14- Umidade para as esferas de alginato ou quitosana com e sem antocianinas secas	s a
vácuo e em bandeja com ar forçado	69

RESUMO	7
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	13
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1. ANTOCIANINAS	21
3.2. QUITOSANA E ALGINATO	28
3.3. ADSORÇÃO DESCONTINUA EM FASE LÍQUIDA	29
ADSORÇÃO CONTÍNUA EM FASE LÍQUIDA	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1. MATERIAIS	39
4.2. OBTENÇÃO DA QUITOSANA	39
4.3. EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS	DE
CASCAS DE UVA PINOT NOIR	
4.4. PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	41
4.5. ENSAIOS DE EQUILIBRIO	41
4.6. ISOTERMAS DE EQUILIBRIO	42
4.7. ESTIMAÇÃO DOS PARAMETROS TERMODINAMICOS	42
4.8. ANALISE DA CINETICA DE ADSORÇÃO	43
4.9. ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FUXO	43
4.10. MODELOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FUXO	45
4.11. SECAGEM AS ESFERAS DE BIOMATERIAS COM ANTONCIANINAS	47
4.12. ANALISE DE REGRESSAO	48
5. RESULTADOS OBTIDOS	49
6. CONCLUSÃO	73
7. RESÍDUOS GERADOS E DESTINO	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

# SUMÁRIO

### 1. INTRODUÇÃO

As antocianinas podem ser obtidas do bagaço de uva, que é um coproduto da produção de vinhos de uva. Contêm compostos fenólicos, como as antocianinas, que possuem alta atividade antioxidante. Assim o bagaço de uva pode ser usado para produção de alimentos funcionais. As antocianinas são potenciais ingredientes farmacêuticos, porque exibem efeitos anticancerígenos, antidiabéticos, antimicrobianos, prevenção de doenças cardiovasculares, entre outros. A cor das antocianinas depende do pH do meio, uma vez que a natureza molecular das antocianinas é iônica. O aumento do pH altera a cor do meio de vermelho para azul, acarretando a redução da concentração do cátion flavílio.

Os fatores que geralmente afetam a estabilidade das antocianinas são copigmentos, luz, estrutura molecular, temperatura, pH, presença de íons, enzimas, oxigênio e antioxidantes. O tratamento térmico pode reduzir pela metade o conteúdo total de antocianinas de uvas, mesmo em temperaturas amenas (35 °C). Portanto, para concentrar antocianinas, é necessário usar uma técnica que minimize a sua degradação. Assim, a operação de adsorção se torna interessante, pois pode ocorrer em temperatura ambiente e apresenta baixo custo operacional. Porém, devido às mudanças moleculares das antocianinas, se faz necessário testar mais de um adsorvente utilizando a adsorção em batelada. Assim, quitosana e alginato se tornam promissores, pois podem interagir com diferentes estruturas moleculares das antocianinas. Além disso, estes biopolímeros são atóxicos, biodegradáveis e biocompatíveis. Sendo que os adsorventes também podem ajudar na preservação das antocianinas, pois estas podem ser degradadas durante o armazenamento ou no sistema digestivo humano.

A adsorção contínua em uma coluna de leito fixo apresenta vantagem devida ao grande volume que pode ser processado. Independente do fato do adsorvente apresentar alta capacidade de adsorção para inúmeros adsorbatos, seu emprego na coluna de leito fixo é restrito as suas características físicas. Assim, os adsorventes na forma de esferas, reduzem os problemas hidrodinâmicos causados por outros formatos, como pó. Após adsorção, a etapa de secagem se torna importante, pois, permitirá a preservação por um maior tempo das antocianinas concentradas em esferas de quitosana ou alginato. Um produto necessita ter 12 % de umidade ou menos para garantir um longo tempo de estocagem, e a umidade comercial da quitosana é 10 %. Assim, torna-se relevante o estudo para concentrar antocianinas de cascas de uva por adsorção descontínua e contínua, utilizando esferas de biomateriais, e sua secagem.

# 2. OBJETIVOS

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho objetivou extrair via solvente antocianinas de cascas de uva *Pinot Noir*, e concentrá-las em esferas de quitosana ou alginato através das técnicas de adsorção descontínua em tanque agitado e contínua em leito fixo e, posteriormente, realizar a secagem destas esferas.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar bagaço de uva de vinícolas da Região do Pampa Gaúcho, e separar as sementes e impurezas das cascas de uva.
- Realizar a extração por via solvente das antocianinas das cascas de uva.
- Obter esferas de quitosana ou alginato através da técnica de gotejamento em solução coagulante adequada.
- Caracterizar as esferas de quitosana ou alginato quanto as suas propriedades térmica, mecânica e química;
- Realizar os estudos de adsorção descontínua das antocianinas através dos ensaios de equilíbrio e cinéticos, usando as esferas dos biomateriais como adsorvente.
- Realizar os estudos de adsorção contínua em coluna de leito fixo das antocianinas, através da obtenção das curvas de ruptura, usando as esferas dos biomateriais como adsorvente.
- Secar as antocianinas concentradas em esferas de quitosana ou alginato, utilizando as técnicas de secagem descontínua de bandeja a vácuo e a convectiva de ar forçado.

# 3. REVISÃO DA LITERATURA 3.1 ANTOCIANINAS

As antocianinas estão crescendo em popularidade como um corante alimentício, pois, podem servir como alternativas ao uso de corantes sintéticos. A substituição de corantes vermelhos ou azuis por fontes de antocianinas tem potencial para aumentar substancialmente o consumo de antocianinas (TAYLOR; WALLACE; MONICA, 2015). O uso de corantes e aditivos naturais em alimentos e bebidas processados é importante para aumentar a aceitabilidade do consumidor por esses produtos. As antocianinas são alguns dos pigmentos naturais extraídos das plantas, com um tom de cor atraente. Estes são pigmentos naturais com baixa ou nenhuma toxicidade. Os corantes naturais são de alguma forma seguros para serem consumidos, mesmo em doses mais altas, em comparação com os corantes sintéticos. As antocianinas como corantes naturais, agregam valor ao produto, pois apresentam propriedades como antioxidantes, nutracêuticos e muitos benefícios à saúde, como efeito antimicrobiano e prevenção de doenças crônicas (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997).

As antocianinas são pigmentos azuis, vermelhos ou roxos encontrados nas plantas, especialmente flores, frutas e tubérculos. Em meio ácido, apresentam uma cor vermelho, enquanto, em meio alcalino apresentam uma cor azul. As antocianinas são consideradas flavonóides, embora tenham uma carga positiva no átomo de oxigênio presente no anel de carbono. A estrutura molecular geral das antocianinas é mostrada na Figura 1. A fórmula empírica para o íon flavilium das antocianinas é C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sup>+</sup> com uma massa molar de 207,3 g mol<sup>-1</sup>. A estabilidade das antocianinas depende do pH, luz, temperatura e sua estrutura (LALEH et al., 2006). As antocianinas de plantas têm sido amplamente estudadas por seus possuem efeitos antidiabéticos, anticâncer. valores medicinais, anti-inflamatórios, antimicrobianos e antiobesidade, além de prevenção contra doenças cardiovasculares (HE; LI; CHEN, 2011). Portanto, antocianinas extraídas de plantas comestíveis são potenciais ingredientes farmacêuticos.

As antocianinas estão na forma de glicosídeos de antocianidinas e antocianinas aciladas. Os tipos mais comuns de antocianidinas são cianidina (Ci), delfinidina (Dp), pelargonidina (Pg), peonidina (Pn), petunidina (Pt) e malvidina (Mv). A distribuição dessas antocianidinas em frutas e vegetais é de 50 %, 12 %, 12 %, 12 %, 7 % e 7 %, respectivamente (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). As antocianinas aciladas também são detectadas nas plantas.

Figura 1- Estrutura básica das antocianinas



Fonte: Adaptado de Kay et al. (2017)

As antocianinas não são nutrientes essenciais e nenhum distúrbio foi associado à falta de consumo de antocianinas. Porém, a baixa ingestão de frutas e vegetais é responsável por cerca de 1,7 milhão de mortes em todo o mundo, incluindo, entre outras, aquelas causadas por câncer gastrointestinal (14 %), doença cardíaca isquêmica (11 %) e acidente vascular cerebral (9 %) (TAYLOR; WALLACE; MONICA, 2015). Não existem atualmente ingestão dietética de referência (IDR) para antocianinas e muitos outros compostos bioativos dietéticos nos Estados Unidos, Canadá ou União Europeia. O único país a definir um valor foi a China, com um nível de 50 mg d-1 de antocianinas. De maneira geral, menos de 1,8 % das antocianinas consumidas são normalmente absorvidas. No entanto, esse percentual pode diminuir, ou seja, se as antocianinas forem consumidas sozinhas ou após jejum noturno, sua digestão ocorre em 1 h (CAO et al., 2001; MATSUMOTO et al., 2001; SANDHU et al., 2016), enquanto se ingeridas acompanhadas de outros alimentos e bebidas, ingeridas com refeições ricas em gordura, ou após uma refeição, ocorre entre 1,5 e 4 h, respectivamente (NIELSEN et al., 2003). Elas desaparecem do sistema circulatório do sangue em menos de 6 h (MAZZA et al., 2002). Estudos em humanos demostram que a maioria das pessoas que consumiu 160 mg de antocianinas duas vezes ao dia durante 2 meses tolerou o consumo, apenas 4% dos participantes demonstraram efeitos secundários (HE; GIUSTI, 2010; MORAZZONI; BOMBARDELLI, 1996). A ingestão alimentar de antocianinas nos Estados Unidos, conforme relatado no NHANES (National Health and Nutrition Examination Survey) de 2007-2008, foi estimada em 11,6  $\pm$  6 1,1 mg d<sup>-1</sup> para indivíduos com idade  $\geq$  20 anos. As mulheres, em média, tiveram uma maior ingestão diária de antocianinas  $(12,6 \pm 1,5 \text{ mg d}^{-1})$ em comparação com os homens  $(10,5 \pm 0,8 \text{ mg d}^{-1})$ . A ingestão média de antocianinas também se mostrou significativamente diferente entre vários grupos raciais/étnicos, com indivíduos caucasianos tendo maior ingestão média diária  $(12,5 \pm 1,3 \text{ mg d}^{-1})$  do que as populações hispânicas  $(10,1 \pm 1,2 \text{ mg d}^{-1})$  e negras não hispânicas  $(8,9 \pm 0,9 \text{ mg d}^{-1})$ (SEBASTIAN et al., 2015).

A toxicidade das antocianinas não foi demonstrada até atualmente em estudos de intervenção humana. O risco de toxicidade de antocianinas como suprimento é mínimo, dada a sua baixa biodisponibilidade. A junta FAO/WHO *Expert Committee on Food Additives* estabeleceu uma ingestão diária aceitável de 2,5 mg kg<sup>-1</sup> para antocianinas de extratos de casca de uva, mas não para antocianinas em geral (TAYLOR; WALLACE; MONICA, 2015). A maioria dos dados toxicológicos são derivados de extratos de casca de uva e groselha preta, que foram considerados improváveis de serem uma preocupação de segurança pela *European Food Safety Authority*. A China, o primeiro país a definir uma ingestão recomendada para antocianinas, não definiu um nível de ingestão superior tolerável. Estudos em animais não identificaram quaisquer efeitos tóxicos de antocianinas (de groselha, mirtilo e/ou sabugueiro) em quantidades de 20 mg kg<sup>-1</sup> por dia em ratos, 25 mg kg<sup>-1</sup> por dia em camundongos, maior que 3 g d<sup>-1</sup> por 15 ou 90 dias em cobaias e ratos, maior que 2,4 % do peso corporal em cães beagle e 9 g kg<sup>-1</sup> por dia ao longo de 3 gerações de ratos, camundongos e coelhos (POURRAT et al., 1967).

Sendo as antocianinas flavonoides naturais solúveis em água (KONG et al., 2003; MILLAR; DUCLOS; BLESSO, 2017). Estudos revelaram que a cor das antocianinas está intimamente relacionada ao valor do pH, elas aparecem vermelhas em condições ácidas e ficam azuis ou incolores à medida que o pH aumenta (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Mais de 600 antocianinas foram extraídas e isoladas de plantas. Especificamente, malvidina (Mv), pelargonidina (Pg), delfinidina (Df), petunidina (Pt), peonidina (Pn) e cianidina (Ci) são amplamente distribuídas nas plantas (WU et al., 2006). Os teores dessas antocianidinas nas partes comestíveis das plantas são 50 % (Ci), 12 % (Pg), 12 % (Pn), 12 % (Df), 7 % (Mv). Como importantes produtos naturais, as antocianinas na dieta humana, sendo que os mirtilos possuem o maior teor de antocianinas (BELL et al., 2017). Além disso, as antocianinas podem ser extraídas de culturas de cores vivas, como morangos, groselhas pretas, uvas, amoras, framboesas pretas, cerejas, arroz roxo, feijão preto, milho roxo e batata doce roxa. Portanto, as antocianinas são pigmentos naturais com coloração intensa. As antocianinas

podem ser encontradas em diferentes formas químicas que dependem do pH da solução (COSTA et al., 1998; FLESCHHUT et al., 2006; HEREDIA et al., 1998; KENNEDY; WATERHOUSE, 2000). A cor das antocianinas depende do pH da solução. Isso ocorre devido à natureza iônica da estrutura molecular das antocianinas (TURTURICA et al., 2015). O vermelho das antocianinas é devido à formação dos cátions flavilium (BAKOWSKA-BARCZAK, 2005). Em pH 1, o cátion flavílio (cor vermelha) é a espécie predominante e contribui para as cores roxa e vermelha, e essas antocianinas são mais estáveis em meio ácido. Em pH mais baixo, o cátion flavilium formado permite que as antocianinas sejam altamente solúveis em água. O aumento do pH, permite a formação das estruturas de pseudobase e chalcona (incolores), seguidas da formação dos ânions quinonoidais. Em valores de pH entre 2 e 4, predominam as espécies de azul quinoidal. Esta espécie quinonoidal azul é instável em meio ácido. Em pH 4-5, uma solução de antocianinas tende a ser incolor devido à pequena quantidade de cátion flavilium e ânion quinonoidal (KHOO et al., 2017). Nós valores de pH entre 5 e 6 apenas duas espécies incolores podem ser observadas, sendo uma pseudobase carbinol e uma chalcona, respectivamente. Em valores de pH superiores a 7, as antocianinas são degradadas dependendo de seus grupos substituintes (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

Nos últimos 20 anos, pesquisas revelaram que as antocianinas são pigmentos naturais não tóxicos que possuem efeitos antioxidantes e anti-inflamatórios. As antocianinas também possuem efeitos antimicrobianos, antivirais, antialérgicos, anticancerígenos, antiinflamatórios, antimutagênicos e antiproliferativos e, portanto, podem desempenhar um papel essencial na prevenção de várias doenças degenerativas. Dados de pesquisas mostraram que o consumo de alimentos ricos em antocianinas pode reduzir a incidência de doenças circulatórias, nervosas, endócrinas, digestivas, sensoriais, urinárias e do sistema imunológico e câncer. Efeitos contra doenças sistêmicas pode estar associado a inibição inflamatória e a redução do estresse oxidativo causado pelo consumo das antocianinas (JIAQI et al., 2021). Antocianinas e flavonoides podem prevenir a hipertensão. Frutos silvestres ricos em antocianinas e uvas vermelhas podem reduzir significativamente a pressão arterial, particularmente em indivíduos com mais de 50 anos (IGWE; CHARLTON; PROBST, 2019). Estudo realizado com dezenas de milhares de indivíduos por 14 anos, indicaram que as pessoas que consomem mais antocianinas apresentam um menor risco para hipertensão (AEDIN et al., 2011). Geralmente atribui-se os efeitos cardioprotetores das antocianinas a suas propriedades antioxidantes. As antocianinas de mirtilo podem proteger as células cardíacas da morte celular apoptótica induzida pelo estresse oxidativo (ISAAK et al., 2017).

Foi observado que as antocianinas exercem um forte efeito antiobesidade através do da inibição da diferenciação de adipócitos e adipogênese. A divisão e diferenciação dos préadipócitos aumenta o número de adipócitos e leva à obesidade. Assim, um estudo relata que as antocianinas de *vitis coignetiae* podem efetivamente aumentar a ativação de AMPK (proteína quinase ativada por monofosfato de adenosina) e inibir a expressão de genes específicos de adipócitos, como proteína de ligação a ácidos graxos de adipócitos, leptina e ácido graxo sintase (HAN et al., 2018). O câncer colorretal é fortemente influenciado pela dieta, assim, os tratamentos dietéticos são adequados para esta doença. Com isso, as antocianinas exercem efeitos terapêuticos e preventivos contra o câncer colorretal, modulando a microbiota intestinal e regulando a inflamação (CHEN et al., 2018). Ensaios controlados randomizados sugerem que antocianinas purificadas e/ou extratos ricos em antocianinas exercem um efeito benéfico significativo no colesterol LDL entre indivíduos com altos níveis de lipídios no sangue (TAYLOR; WALLACE; MONICA, 2015).

As antocianinas isoladas são altamente instáveis e muito suscetíveis à degradação (GIUSTI; WROLSTAD, 2003). Sua estabilidade é afetada por diversos fatores como pH, temperatura de armazenamento, estrutura química, concentração, luz, oxigênio, solventes, presença de enzimas, flavonoides, proteínas e íons metálicos (REIN, 2005; TURTURICA et al., 2015). A estabilidade das antocianidinas também é influenciada pelo anel-B da estrutura das antocianidinas e pela presença dos grupos hidroxila ou metoxila, esses grupos diminuem a estabilidade das antocianidinas em solução (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). A copigmentação é um fenômeno em que os pigmentos e outros compostos orgânicos incolores, ou íons metálicos, formam associações moleculares ou complexas, gerando uma mudança ou um incremento na intensidade da cor (BOULTON, 2001). Na ciência de alimentos, esse fenômeno é considerado uma interação muito importante, pois a cor é um dos principais fatores de qualidade cruciais na aceitação de um produto (EIRO; HEINONEN, 2002). Os copigmentos são sistemas ricos em elétrons  $\pi$  que são capazes de se associar com o íon flavílio, que é bastante pobre em elétrons. Esta associação confere proteção para o ataque nucleofilico da água ao íon flavílio (MATSUFUJI et al., 2003). Os co-pigmentos podem ser flavonoides, alcaloides, aminoácidos, ácidos orgânicos, nucleotídeos, polissacarídeos, metais ou outras antocianinas. Se o co-pigmento for outra antocianina, forma-se uma auto-associação ou uma co-pigmentação intramolecular (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009).

A variedade de cores nas flores inicialmente foi explicada pela formação de quelatos entre metais e sais de flavílios (CLIFFORD, 2000). Esta interação constitui uma alternativa viável para a estabilização da cor, principalmente se os metais envolvidos não

implicarem em risco para a saúde ou mesmo se fizerem parte dos minerais essenciais da dieta. Estudos mais recentes mostraram que a complexação entre o-di-hidroxil antocianinas e íons Fe (III) ou Mg (II) em pH 5 são essenciais para a formação da cor azul nas plantas, principalmente se a razão estequiométrica entre antocianina e Fe (III) é de 1 para 6, ou superior para o Mg (II) (YOSHIDA et al., 2006).

Os compostos que são mais fáceis de oxidar são frequentemente os melhores antioxidantes (moléculas que podem doar um elétron livre ou átomos de hidrogênio para radicais livres reativos). Vários estudos sugerem que o conteúdo de antocianinas e sua atividade antioxidante contribuem para o efeito protetor das frutas e vegetais contra doenças degenerativas e crônicas (HEINONEN; MEYER; FRANKEL, 1998; RECORD; DREOSTI; MCINERNEY, 2001). As antocianidinas e antocianinas têm demonstrado maior atividade antioxidante do que as vitaminas C e E (BAGCHI et al., 1998). Esses compostos conseguem capturar radicais livres por doação de átomos de hidrogênio (CHEN, 1996; RICE-EVANS; MILLER; PAGANGA, 1996).

A extração por solvente tem sido o método mais comum para extração de diversos compostos encontrados em frutas. As antocianinas são moléculas polares, assim os solventes mais comuns usados nas extrações são misturas aquosas de etanol, metanol ou acetona (KAHKONEN; HOPIA; HEINONEN, 2001). Entre os métodos mais comuns estão aqueles que utilizam metanol ou etanol acidificado como solventes (AMR; AL-TAMIMI, 2007; AWIKA; ROONEY; WANISKA, 2005; CACACE; MAZZA, 2003; DONNER; GAO; MAZZA, 1997; FOSSEN; ANDERSEN, 2003; PHIPPEN; SIMON, 1998). Destes métodos, a extração com metanol é o mais eficiente (KAPASAKALIDIS; RASTALL; GORDON, 2006). As extrações de antocianinas da polpa de uva com metanol foi 20 % mais eficaz do que com etanol e 73 % mais eficaz do que apenas água (METIVIER; FRANCIS; CLYDESDALE, 1980). No entanto, na indústria alimentícia o etanol é preferido ao metanol, devido à menor toxicidade. Em extrações com solvente acidificado, deve-se ter cuidado especial para evitar meios fortemente acidificados, pois as antocianinas aciladas podem ser degradadas (reação de hidrólise). Um método amplamente utilizado para extração de antocianinas é a imersão, na indústria vinícola é o método mais recorrente, que consiste em moer a fruta fresca e colocar o suco de uva em contato com as cascas para extrair os pigmentos (MISSANG; GUYOT; RENARD, 2003). As antocianinas de sorgo preto no extrato aquoso de acetona não foram identificadas, as moléculas de antocianinas sofrem modificação estrutural significativa na acetona aquosa, fenômeno que não foi observado no uso de metanol acidificado (AWIKA; ROONEY; WANISKA, 2005). Esta observação concorda com outros estudos, que conseguiram confirmar a formação de piranoantocianinas a partir de antocianinas em solução de acetona (LU; FOO, 2001). Portanto, a acetona aquosa não é um solvente apropriado para a extração de antocianinas.

O uso de solventes orgânicos como metanol e etanol para extrair antocianinas causam problemas de toxicidade, principalmente o metanol se a extração tem como finalidade o consumo das antocianinas por seres humanos. Embora o etanol seja considerado um meio de extração relativamente seguro, ele acarreta a necessidade de ser isolado da solução de antocianinas, enquanto a e com água destilada não causa esse transtorno, além disso a água é considerada uma maneira mais ecológica. Dimitrovska et al. (2011) estudaram 4 espécies de uvas, e a estrutura predominante foi a malvidina-3-glucosídeo, que variou entre 35,8 % em *Cabernet Sauvignon* até 67,1 % em *Pinot Noir*. Quatorze estruturas de antocianinas foram identificadas, porém, *Pinot Noir* apresentou apenas 5 estruturas de antocianinas e nenhuma era acilada. A ausência de antocianinas aciladas é uma característica da espécie *Pinot Noir*. A concentração de antocianinas na casca de uva de *Pinot Noir* foi de 3131,7 mg kg<sup>-1</sup>, extraída com uma mistura de metanol e 1 % de HCl v v<sup>-1</sup>, além disso, a porcentagem de peonidinas foi de 22 % na *Pinot Noir*.

Devido ao perfil simples de antocianinas de Pinot Noir, Cortell et al. (2007) fermentaram vinho desta cultivar. A polimerização das antocianinas durante a fermentação foi evidenciada, e isso ocorreu devido a cicloadição entre antocianinas e derivados de vinil, como ácido pirúvico ou acetaldeído. A extração com 40 % de etanol e 100 mg L<sup>-1</sup> de SO<sub>2</sub> obteve concentrações de antocianinas entre 162,66 e 183,36 mg L<sup>-1</sup>. Entre as antocianidinas, a malvidina foi predominante seguido das peonidinas. Os autores também identificaram apenas 5 estruturas de antocianinas. Lee e Skinkis (2013) estudaram cultivares de Pinot Noir, e a quantidade de antocianina variou de 579,1 mg kg<sup>-1</sup> até 1250,6 mg kg<sup>-1</sup>, dependendo do cultivo. A extração foi realizada com acetona P.A. seguido de duas extrações com 70 % de acetona (v v<sup>-1</sup>). Apenas 5 estruturas químicas de antocianinas foram identificadas. Entre as antocianidinas, a malvidina foi predominante seguido da peonidina. Sternad et al. (2011) também extraíram antocianinas de cultivares de Pinot Noir. A extração foi realizada com metanol, e apenas 5 estruturas de antocianinas foram identificadas. Entre as antocianidinas, a malvidina foi predominante seguido da peonidina, e a concentração de antocianinas foi de 830 mg kg<sup>-1</sup>. Mazza et al. (1999) também extraiu antocianinas de cascas de uva de Pinot Noir, a concentração obtida foi de 803 mg kg-1, e a extração foi realizada com metanol, ácido fórmico e água destilada na proporção 50:1,5:48,5, respectivamente.

O encapsulamento de antocianinas se faz necessário devido ao fato que, a incorporação de compostos fenólicos em alimentos e produtos farmacêuticos é um desafio, devido à sua instabilidade e suscetibilidade à degradação, durante o processamento e armazenamento, assim, vários sistemas de entrega têm sido desenvolvidos (MARTÍN et al., 2017). O encapsulamento permite aprisionar um agente ativo, líquido, gás ou sólido dentro de uma matriz ou parede polimérica em micro ou nanopartículas, para proteger o composto ativo de condições ambientais ou interações indesejáveis e controlar seu transporte, liberação e manuseio. Os polímeros mais comuns usados são carboidratos (geralmente derivados de celulose e maltodextrinas), gomas naturais (normalmente alginatos e goma arábica), lipídios (comumente emulsificantes e ceras) e/ou proteínas (tipicamente proteínas lácteas, gelatina e soja proteínas) (MATTIOLI et al., 2020). De maneira geral, o processo de encapsulamento baseia-se na formação da parede ao redor do composto de interesse, garantindo que materiais indesejados sejam mantidos do lado de fora e evitando que ocorram vazamentos indesejados. É importante considerar, além do seu custo, o tamanho das partículas e as propriedades físicoquímicas do núcleo e a origem dos constituintes da parede, para favorecer a estabilidade da cápsula. Para tanto, diversos métodos têm sido desenvolvidos, sendo os mais conhecidos para encapsulamento de antocianinas a emulsificação, gelificação ionotrópica, gelificação térmica e spray-drying. Esta última é a técnica mais aplicada (entre 80 % e 90 % das formulações encapsuladas são spray-dried) devido ao seu custo e facilidade de procedimento (MARTÍN et al., 2017). As maltodextrinas são o material de revestimento mais utilizado devido à sua capacidade de manter a estabilidade das antocianinas (YANG et al., 2017). Entretanto, as antocianinas também são encapsuladas com lipossomas, nanocomplexos de alginato e quitosana e emersões de gel (ULLAH et al., 2019).

### **3.2 QUITOSANA E ALGINATO**

Os polissacarídeos, quitina/quitosana, alginato, derivados de celulose e carragenina, são amplamente utilizados em alimentos, medicamentos e cosméticos, devido à suas estruturas únicas, propriedades distintas, segurança e biodegradabilidade. Eles podem formar hidrogéis pela adição de sais metálicos.

A quitosana, ( $\beta$ -(1-4)-D-glicosamina) é um polímero formado a partir da desacetilação da quitina ( $\beta$ -(1-4)-N-acetil-D-glicosamina). A única diferença entre a quitosana e a quitina é a quantidade de grupos amino livres. Os grupos amino encontram-se disponíveis

para reações químicas. A quitina é um polímero natural extraído de exoesqueleto de crustáceos e, assim, a quitosana pode ser obtida desses resíduos (VIEIRA et al., 2019).

O alginato tem ampla aplicação nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de bioengenharia. O alginato é extraído de algas marinhas marrons. Uma propriedade importante do alginato é a capacidade de formar (ou multivalentes), particularmente  $Ca^{2+}$  (GACESA, 1988).

Os alginatos são polissacarídeos aniônicos lineares derivados de algas marrons (CHEN et al., 2002). Estes polímeros solúveis em água são constituídos por unidades monoméricas de  $\alpha$ -D-manuronato (M) e  $\beta$ -L-guluronato (G) ligados a 1  $\rightarrow$  4. A característica mais importante do alginato é a ligação seletiva com cátions multivalentes, especificamente com íons de cálcio, uma vez que a ligação seletiva de íons é pré-requisito para a formação do gel (DRAGET; TAYLOR, 2011). A afinidade do alginato com os cátions depende diretamente da quantidade de blocos G presentes na estrutura do alginato (DONATI el al., 2005), porque os blocos M e os blocos MG quase não possuem seletividade. Além da capacidade de manter a integridade do gel por mais tempo, os alginatos contendo um alto teor de ácido gulurônico têm uma estrutura de poros mais abertos, e exibem altas taxas de difusão para o material encapsulado (HAUG; LARSEN; SMIDSRØT, 1967), além de uma menor capacidade de intumescimento (DARRABIE; KENDALL, 2006). Liudvinaviciute et al. (2020) mostraram que após a mistura das soluções de alginato e antocianinas em meio aquoso, o valor de pH da mistura foi de  $3,2 \pm 0,2$ . O valor de pH obtido foi independente da composição da solução inicial formadora, e isso pode estar relacionado com o cátion flavílio e a ação de antocianinas agindo como solução tampão. Nessa solução, os grupos carboxilato do alginato foram parcialmente ionizados porque o pKa do alginato varia entre 3,38 a 3,65, dependendo do tipo de alginato (CHING; BANSAL; BHANDARI, 2017). Os grupos carboxilato ionizados do alginato podem participar de uma interação eletrostática com os cátions flavilium das antocianinas, predominantes em solução de pH em torno de 3, levando à formação de complexos iônicos insolúveis entre alginato e antocianinas (CASTANEDA-OVANDO et al., 2009).

### 3.3 ADSORÇÃO DESCONTINUA

A adsorção é definida como uma concentração crescente de um composto específico na superfície de interface entre duas fases. Esses compostos específicos são transportados de uma fase para outra e, posteriormente, aderidos à superfície da outra fase. É

considerado um fenômeno complexo e depende principalmente da estrutura da superfície e da natureza do sorvente, do sorbato e das condições do sistema entre as duas fases. A substância que está sendo adsorvida na superfície de outra substância é chamada de adsorbato, e a substância na qual ocorre a adsorção é chamada de adsorvente. O mecanismo dessa adsorção é baseado em diferentes fenômenos, como resistência à difusão do filme, resistência à difusão intrapartícula (difusão porosa e superficial) e equilíbrio de sorção com o adsorvente (KAFSHGARI; KESHTKAR; MOUSAVIAN, 2013; MIRALLES et al., 2010). Existem dois tipos de adsorção. A adsorção física ocorre devido as forças fracas de atração de Van der Waals, e é de natureza reversível com valores de variação de entalpia baixos, cerca de 20 kJ mol<sup>-1</sup>. Portanto, as moléculas adsorvidas são liberadas para se transferir sobre a superfície, pois essas moléculas não estão presas na superfície adsorvente. As forças eletrostáticas incluem interações dipolo-dipolo, interações de dispersão e ligações de hidrogênio disponíveis entre o adsorvato-adsorvente na adsorção física. Entretanto, quando ocorre uma ligação química entre o adsorbato e a molécula adsorvente tem-se uma quimissorção. Portanto, esta adsorção é de natureza irreversível com altos valores de variação de entalpia em relação a adsorção física, em torno de 200 kJ mol-1. Forças mais fortes, como ligações químicas covalentes e iônicas, desempenham um papel vital na atração entre adsorvente e adsorbato, e estas ligações são mais curtas em comprimento e maiores em energia de ligação.

Os adsorventes são amplamente divididos em três classes: (1) Adsorventes sintéticos: vários materiais porosos são sintetizados em laboratório por meio de diferentes processos, que possuem alta capacidade de adsorção. A desvantagem é que este processo de fabricação é comparativamente caro. (2) Adsorventes naturais: materiais naturais como raízes de plantas, folhas e resíduos agrícolas são secos, triturados, peneirados, novamente lavados com água destilada e usados como adsorventes. Este processo é barato, mas a capacidade de adsorção é comparativamente baixa. (3) Adsorventes semissintéticos: materiais naturais que sofrem ativações química e física para desenvolverem superfícies altamente porosas; sendo que as principais vantagens destes adsorventes incluem baixo custo, alta eficiência e possibilidade de recuperação do adsorvente e do adsorbato.

Os métodos descontínuos são amplamente utilizados para descrever a capacidade de adsorção no equilíbrio e cinética de adsorção. Como o fenômeno de adsorção na interface sólido/líquido conduz a uma alteração na concentração da solução, a quantidade de adsorbato adsorvido é calculada a partir do balanço de massa, e é geralmente expressa em miligrama de adsorbato adsorvido por grama do adsorvente.

As isotermas de equilíbrio são de grande importância nos ensaios de adsorção descontínua. Assim, as equações de isotermas de equilíbrio são usadas para descrever dados de adsorção experimental. Essas equações fornecem algumas informações sobre o mecanismo de adsorção e as propriedades da superfície e afinidade do adsorvente. Freundlich apresentou a primeira equação de isoterma de adsorção conhecida. Este modelo empírico pode ser aplicado para adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como adsorção com multicamadas. A isoterma de Freundlich foi derivada assumindo uma distribuição de energia para o sítio de adsorção exponencialmente decrescente. A equação de Freundlich assume que o calor de adsorção diminui em magnitude com o aumento da extensão da adsorção, e que este declínio no calor de adsorção é logarítmico, implicando assim uma distribuição exponencial de sítios e energias de adsorção. No caso de um experimento em batelada, a massa de adsorbato ligado à superfície de um meio adsorvente aumenta com o aumento da concentração de soluto. No caso de um experimento em coluna, a massa de adsorbato ligado à superfície do meio aumenta à medida que mais solução passa pela coluna (CALLERY et al., 2016). Porém, a equação de Freundlich é criticada por não ter uma base termodinâmica fundamental, uma vez que não se reduz à lei de Henry em baixas concentrações, e apenas para o caso especial de  $n^{-1} = 1$  que ela obedece a lei de Henry. Langmuir (1916) desenvolveu uma isoterma de equilíbrio teórica relacionando a quantidade de gás adsorvido em uma superfície com a pressão do gás. O modelo de Langmuir é provavelmente a isoterma de sorção mais conhecida e amplamente aplicada. Ela produz boa concordância com uma ampla variedade de dados experimentais. Pode-se deduzir que em baixas concentrações de adsorbato, aproximadamente zero, ela efetivamente se reduz a uma isoterma linear e, portanto, segue a lei de Henry. Alternativamente, em altas concentrações de sorbato, ela prevê uma capacidade de adsorção de monocamada constante, definida por  $q_{mL}$ , que fornece um dos parâmetros mais úteis na literatura para comparar as capacidades de adsorção dos adsorventes.

O método mais simples para determinar as constantes das isotermas de equilíbrio é converter as equações para uma forma linear e então aplicar regressão linear. Porém, existe um viés inerente resultante da linearização, assim, é possível determinar os parâmetros das isotermas de equilíbrio por regressão não linear. A abordagem de regressão não linear fornece um método matematicamente rigoroso para determinar os parâmetros das isotermas de equilíbrio usando a forma original da equação (KHAN; ALWAHEAB; ALHADDAD, 1996; MALEK; FAROOQ, 1996; SEIDEL; GELBIN, 1988; SEIDEL-MORGENSTERN; GUIOCHON, 1993). O procedimento de otimização requer a seleção de uma função erro para avaliar o ajuste da isotermas de equilíbrio aos dados de equilíbrio experimental, e a escolha da função erro pode afetar os parâmetros derivados.

Nos estudos de Carvalho et al. (2019), filmes de quitosana foram usados para adsorver antocianinas extraídas de repolho roxo, e a capacidade de adsorção para pH 5,5 foi de 140 mg g<sup>-1</sup>. Os filmes foram obtidos através da secagem de uma solução de quitosana dissolvida em ácido acético (método *casting*), e além disso, o aumento da temperatura acarretou o aumento da capacidade de adsorção, evidenciando um processo endotérmico. Gao et al. (2014) realizaram adsorção de antocianinas de suco de rabanete, utilizando quitosana como adsorvente em pH 3,91. O aumento do grau de desacetilação da quitosana de 76 % para 89 % reduziu a porcentagem de antocianinas adsorvidas, pois o aumento do grau de desacetilação leva ao aumento dos grupos aminos livres, e em meio ácido, os grupos de amino podem ser protonados e com isso ocorre uma repulsão eletrostática com o cátion flavílio das antocianinas. Essa repulsão também foi evidenciada por Müller-Maatsch et al. (2019), estes autores também estudaram a purificação de antocianinas de extratos de repolho roxo.

### 3.4 ADSORÇÃO CONTÍNUA

Na adsorção contínua, o fluido de alimentação é inserido através da entrada de uma coluna (normalmente pela parte de baixo da coluna), o adsorbato é adsorvido mais rápida e eficazmente pelas camadas superiores do adsorvente durante o estágio inicial da operação. Isso se deve à maior quantidade de adsorvente e aos pequenos níveis de adsorvato disponíveis nestas camadas superiores, de modo que o adsorvato escapa facilmente nos estratos inferiores do leito e nenhum adsorvato escorre do adsorvente no primeiro estágio. Neste ponto, a concentração de adsorbato (C) é zero na saída da coluna e, portanto, a razão entre efluente e concentração inicial  $(C/C_0)$  é zero. A partir daí, a camada superior do adsorvente é gradualmente saturada, com a alimentação do fluido (adsorbato) na coluna, e assim o adsorvente se torna saturado progressivamente. Após algum tempo a coluna está completamente saturada ou esgotada e, a partir daí, a adsorção não ocorre mais. Neste ponto, a razão  $C/C_0$  é 1,0. Geralmente na operação de adsorção em coluna, as curvas de ruptura exibem uma forma característica de S, mas com graus variados de inclinação (CHOWDHURY et al., 2013; HASANZADEH; ANSARI; OSTOVAR, 2016; SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014). O ponto de ruptura é selecionado arbitrariamente e a concentração do ponto de exaustão é selecionado de tal forma que fique mais próximo a saturação do adsorbato.

A adsorção em leito fixo consegue tratar grandes volumes de solução de um determinado soluto e alcançar alta eficiência de remoção. Além disso, pode ser facilmente ampliado de uma escala laboratório para uma escala industrial (LEMUS et al., 2017). Sendo a operação mais aplicado industrialmente para adsorção, utilizando uma coluna empacotada com partículas de adsorvente (leito fixo), através da qual a mistura vai percolar e um ou mais componentes da mistura vão ser adsorvidos. Após um determinado tempo de contato entre adsorvente e adsorbato, a coluna atingirá a saturação e não continuará a reter os componentes de interesse, sendo necessário trocar o adsorvente ou regenerá-lo (VIEIRA et al., 2019). Vários parâmetros são importantes para essa operação, como relação do diâmetro da partícula e da coluna, vazão de alimentação, carga de adsorvente, tempo de ruptura, tempo de exaustão e entre outros. É desejável que num sistema adsorbato/adsorvente em leito fixo, apresente um curto tempo entre os tempos de ruptura e de exaustão. Quanto maior o tempo para o sistema atingir a ruptura, mais eficiente ele se torna. O aumento na carga de adsorvente eleva o tempo até a ruptura, assim o parâmetro capacidade de adsorção da coluna é um dos principais dados para descrever o sistema. A resistência do adsorvente é outro fator importante, pois, em uma coluna o adsorvente faz pressão sobre si mesmo e, assim, modificações no adsorvente podem levar a uma melhoria na sua resistência.

A curva de ruptura de um adsorbato em um sistema contínuo é o gráfico da razão da concentração de saída pela entrada ( $C/C_o$ ) em relação ao tempo (t) ou volume de produção (BENSTOEM et al., 2017). Esta curva explica a dinâmica de um sistema de adsorção contínua. O comportamento da curva de ruptura está relacionado com o formato da isoterma de adsorção sendo afetado pelos estágios de difusão dentro do leito fixo (CHU, 2010). Uma curva de ruptura típica inclui a zona de transferência de massa (*ZTM*), onde ocorre a adsorção (TAN; HAMEED, 2017).

A vazão é um fator importante que afeta a eficiência do sistema de adsorção contínua. Este parâmetro determina o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, esse contato é responsável pela alta remoção dentro da coluna (ESFANDIAN et al., 2017). Nazari et al. (2016) obtiveram dados inovadores para a adsorção de cefalexina (CFX) no leito fixo de carbono à base de casca de noz sob vazões de 4,5, 6 e 7,5 mL min<sup>-1</sup>, com concentração inicial do fármaco de 100 mg L<sup>-1</sup>, e altura do leito de 2 cm. O avanço rápido foi observado com o aumento da vazão. O tempo de ruptura para C/C<sub>0</sub> = 0,05 diminuiu de 117,08 min para 33,75 min com o aumento da vazão de 4,5 para 7,5 mL min<sup>-1</sup>. O resultado foi relacionado ao contato insuficiente entre CFX e carbono com o aumento da vazão. Esse contato insuficiente resultou em uma curva de ruptura acentuada (JANG; LEE, 2016). Além disso, o aumento da vazão

volumétrica de 4,5 para 7,5 mL min<sup>-1</sup> diminuiu a capacidade de adsorção de CFX de 211,78 para 105,73 mg g<sup>-1</sup>. Assim, vazões menores favorecem a adsorção devido ao aumento do tempo de residência do soluto dentro do leito (RAHMAN; KHAN, 2016). Darweesh e Ahmed (2017a) mostraram observações semelhantes para o efeito da vazão nos comportamentos de adsorção em leito fixo de antibióticos com carvão ativado como adsorvente. Os autores testaram as curvas de ruptura para a adsorção de ciprofloxacina (CIP) e norfloxacina (NOR) em carvão ativado em vazões de 0,5, 1,0 e 1,5 mL min<sup>-1</sup>, com concentração inicial de 150 mg L<sup>-1</sup>, e comprimento de leito de 25 cm. Em taxas de fluxo de 0,5 e 1,5 mL min<sup>-1</sup>, os tempos de ruptura foram 37 e 32 min para CIP e 23 e 20 min para NOR, respectivamente. O aumento da vazão diminuiu a atração de ambos os solutos pelo adsorvente e aceleraram tanto o avanço quanto a saturação do processo (SONG et al., 2016). Para ambos os adsorbatos, com o aumento da vazão, a curva de ruptura deslocou-se para a origem, acentuou-se e, atingiu rapidamente a saturação. Assim, curvas de ruptura acentuadas são obtidas com o aumento da vazão, devido à baixa resistência à transferência de massa e à alta taxa de transferência de massa (SINGH et al., 2017). O comprimento da zona de transferência de massa diminui com o aumento da vazão devido à adsorção desfavorável na coluna de leito fixo (SONG et al., 2016).

A concentração inicial é outro fator significativo que influencia o desempenho da coluna de leito fixo. A extensão da adsorção depende desse fator, pois a concentração inicial fornece a força motriz apropriada para o transporte de moléculas de adsorvato em direção ao adsorvente (LIU et al., 2013). Darweesh e Ahmed (2017b) obtiveram dados cinéticos para a adsorção em leito fixo de levofloxacina (LEV) em carvão ativado. A influência da concentração inicial (entre 75 e 250 mg L<sup>-1</sup>) foi investigada em um leito de 25 cm e vazão de 1,5 mL min<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que as curvas de ruptura se deslocaram para a origem com o aumento da concentração inicial. O comportamento foi relacionado ao aumento do gradiente de concentração para transferência de massa através da fase líquido com a aceleração da taxa de adsorção, o que levou a uma saturação precoce do leito fixo (JUNG et al., 2017). Sotelo et al. (2013) também testaram a influência da concentração inicial para o formato do perfil de ruptura para o sistema de flumequina em carvão ativado comercial em concentrações iniciais de 1,2, 2,3 e 2,7 mg L<sup>-1</sup> e vazão de 3,0 mL min<sup>-1</sup>, e comprimento de leito de 6,0 cm. Quando a concentração do soluto de entrada foi aumentada de 1,2 mg L<sup>-1</sup> para 2,7 mg L<sup>-1</sup>, o tempo de ruptura diminuiu de 17,5 h para 4,3 h, respectivamente. Além disso, a capacidade de adsorção aumentou de 90,80 para 222,27 mg g<sup>-1</sup>. Com o aumento da concentração inicial, os sítios de adsorção foram preenchidos com mais eficiência e

resultaram em saturação precoce da coluna do leito fixo (GOLIE; UPADHYAYULA, 2016). Além disso, uma concentração inicial elevada produziu uma curva de ruptura com uma inclinação acentuada, o que indicou uma rápida adsorção devido a alta transferência de massa (DONG; LIN, 2017). Com isso, a mudança na concentração inicial influencia a taxa de adsorção. Assim, uma maior adsorção e *ZTM* mais longo são relatados com o aumento concentração inicial.

A altura do leito afeta significativamente o desempenho da adsorção contínua. A adsorção total de adsorbato depende principalmente da quantidade de adsorvente dentro da coluna, que fornece os sítios de adsorção adequados para melhor desempenho (MOHAN et al., 2017). Sancho et al. (2012) estudaram as curvas de ruptura para o sistema atenolol em carvão ativado comercial. Os experimentos foram realizados em vários comprimentos de leito (1, 2 e 3 cm), com concentração inicial de atenolol de 100 µg L<sup>-1</sup> e vazão volumétrica de 1,5 mL min<sup>-</sup> <sup>1</sup>. Os tempos de ruptura para os leitos de 1, 2 e 3 cm foram 24,3 h, 153,4 h e 316,0 h, respectivamente. Um longo tempo de ruptura foi alcançado em um comprimento de leito maior devido ao aumento do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato (JUNG et al., 2017). A capacidade de adsorção de atenolol aumentou de 6,95 para 10,64 mg g<sup>-1</sup> à medida que o comprimento do leito aumentou. Esse resultado pode ser atribuído aos sítios de ligação adicionais que aumentaram a área de adsorção do adsorvente (SOTO et al., 2017). Kim, Shon e Ngo (2010) explicaram a dinâmica de adsorção de trimetoprima (TMP) em um leito de carvão ativado para várias alturas (5, 10 e 20 cm), com vazão de 5 mL min<sup>-1</sup> e concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup>. Os tempos de ruptura foram de 2 h, 8 h e 26 h para 5 cm, 10 cm e 20 cm de leito, respectivamente. Um avanço mais lento foi relatado para a adsorção de TMP com o aumento do comprimento de leito (GOLIE; UPADHYAYULA, 2016). O leito fixo com grande profundidade proporcionou contato suficiente entre as moléculas de adsorvato e o adsorvente dentro da coluna, este resultado melhorou a quantidade total adsorvida de TMP no leito de carvão ativado e retardou o avanço (BANERJEE et al., 2016). Altura do leito proporcionou uma quantidade adicional de adsorvente e tempo de contato maior entre o afluente e o adsorvente. Esse aspecto causou um maior transporte do soluto para o adsorvente e melhorou o desempenho da adsorção (TIAN et al., 2013). Com o aumento do leito, a dispersão axial foi reduzida e o valor de ZTM aumentou de 0,5 cm para 1,31 cm. Assim, o transporte do soluto para o adsorvente foi melhorado (MENG et al., 2013). As moléculas de adsorbato adquiriram um tempo de contato suficiente para se difundir para o adsorvente (KUMAR; JENA, 2016).

Projetar e otimizar colunas de adsorção requerem modelos matemáticos para representar e correlacionar os dados da curva de ruptura experimental (DE FRANCO et al., 2017). Os modelos também podem determinar o perfil C/Co para um determinado adsorbato sob todas as condições dentro da coluna (DONG; LIN, 2017). Os modelos mais comuns usados para analisar os dados da adsorção contínua são os de Adams-Bohart, Thomas e Yoon-Nelson. O modelo Adams-Bohart (BOHART; ADAMS, 1920) correlaciona C/Co com o tempo de contato em um sistema de adsorção contínua. O modelo esclarece principalmente a primeira região da curva de ruptura ( $C/C_o < 0.5$ ). Também assume uma dispersão axial desprezível, portanto, a taxa de adsorção é favorável e depende da capacidade residual do adsorvente e da concentração das espécies adsorvidas (SMARANDA et al., 2017). O modelo de Thomas (THOMAS, 1944) é um importante modelo cinético aplicado na adsorção contínua. Ele é derivado com base na suposição de que o processo de adsorção segue uma isoterma de Langmuir e uma cinética de pseudo-segunda ordem sem dispersão axial na coluna de adsorção (DENG et al., 2017). Enquanto isso, o modelo Yoon-Nelson (YOON; NELSON, 1984) é um modelo de ruptura simples que assume que a taxa decrescente da probabilidade de adsorção de cada molécula está favoravelmente relacionada à probabilidade de adsorção de adsorvato e a ruptura dentro do leito (FADZIL; IBRAHIM; HANAFIAH, et al., 2016). O modelo fornece informações sobre a taxa de ruptura em uma coluna de leito fixo e o tempo necessário para atingir 50% de ruptura. Os dados sobre os adsorbatos e adsorventes não são considerados no modelo.

Bertoni et al. (2018) aplicaram as esferas de quitosana nas adsorções em batelada e contínua de íons de molibato. Os autores obtiveram esferas de quitosana através do gotejamento de uma solução de quitosana em NaOH. O diâmetro médio foi de 3 mm, e após a secagem o diâmetro foi de 1,8 mm. O aumento da temperatura acarretou o aumento da capacidade de adsorção, pois, o aumento da temperatura pode ocasionar mudanças na conformação do polímero, levando a exposição de um número maior de sítios ativos. Na adsorção em leito fixo, a altura do leito foi proporcional ao tempo de ruptura da coluna e ao tempo de processo, e a maior altura usada foi de 4,1 cm em uma coluna de 1,4 cm de diâmetro.

Xu et al. (2008) modificaram esferas de quitosana com uma solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e o diâmetro médio das esferas foi de 1,8 mm. Na adsorção descontínua do corante laranja ácido 7, os autores encontraram uma capacidade de adsorção de 80 mg g<sup>-1</sup>, em pH 8,2. Na adsorção contínua foi utilizado 6,3 g de esferas de quitosana em uma coluna de 6,5 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro. O aumento da vazão acarretou a redução do tempo de ruptura e entre os pontos de ruptura e exaustão, evidenciando que a zona de transferência de
massa é dependente da vazão. Além disso, o aumento da concentração inicial do corante causou o aumento da capacidade de adsorção da coluna. Os autores teorizam que os grupos –  $SO_4^{2-}$  do  $(NH_4)_2SO_4$  são eletrostaticamente ligados para os grupos protonados da quitosana, durante a adsorção.

Xie et al. (2010) modificaram esferas de quitosana com glutaraldeído e solução de ácido clorídrico, para adsorção de ClO4<sup>-</sup>. Foi utilizado um leito com 1 cm de diâmetro e 45 cm de altura com um volume efetivo de 24 cm<sup>3</sup>, e 14 g de esferas de quitosana foi empregado. A maior capacidade de adsorção foi obtida para pH 4, pois a redução do pH leva a competição de íons pelos sítios de adsorção da quitosana, e o aumento do pH leva a desprotonação da quitosana. Nadavala et al. (2009) sintetizaram esferas de blendas de quitosana e alginato de sódio tratado com CaCl<sub>2</sub>, para adsorção de fenol e o-clorofenol. A maior capacidade de adsorção foi obtida para pH 7, pois, fenol e o-clorofenol mantêm uma forma não iônica neste meio. Em pH 3 ou menor, as esferas dissolveram. Os autores realizaram três ciclos de dessorção, porém, houve redução da capacidade de adsorção do leito. Choi e Lee (2019) aplicaram esferas de quitosana modificadas com cobre, para adsorção de fosfato em coluna. Algumas esferas foram reticuladas com glutaraldeído. A presença do cobre elevou a força mecânica das esferas e reduziu o diâmetro de 4,8 mm para 3,0 mm, quando comparada com as esferas puras de quitosana. As esferas sem reticulação obtiveram uma capacidade de adsorção superior, devido ao fato que a reticulação utiliza alguns possíveis sítios de adsorção da quitosana para formação de ligações cruzadas. Chen, Chen e Chung (2007) adsorveram ésteres de ftalato em coluna com esferas de quitosana modificadas com α- ciclodextrina, e o tempo de ruptura diminuiu com o aumento da vazão.

# 4. MATERIAL E METODOS

#### **4.1 MATERIAIS**

Para o desenvolvimento deste trabalho foram usados adsorventes, adsorbatos, e reagentes de grau analítico. Os adsorventes foram quitosana e alginato de sódio. A quitosana foi obtida de resíduos de camarão provenientes de indústrias locais da cidade de Rio Grande, RS. O alginato de sódio P.A. (Dinâmica, Brasil) foi obtido comercialmente. O adsorbato foi a antocianinas, proveniente de bagaço de uva de Pinot Noir, obtido de vinícolas localizadas no Rio Grande do Sul, Brasil. Os reagentes utilizados foram álcool etílico, ácido acético, hidróxido de sódio, CaCl2 e água destilada, além de ácido cítrico, fosfato dissódico.

# 4.2 OBTENÇÃO DA QUITOANA

A quitina foi extraída de resíduos de camarão (Penaeus brasiliensis), através das etapas sequenciais de desmineralização, desproteinização e desodorização (WESKA et al., 2007). A produção de quitosana foi realizada a partir da desacetilação alcalina da quitina (partículas de diâmetro de 1 mm), com solução de NaOH 45 % (m v-1), a  $135 \pm 1$  °C por 240 min, e relação mássica entre NaOH e quitina foi de 20:1, conforme estudos prévios de Moura et al. (2015). Em sequência, a purificação e a secagem foram realizadas segundo Dotto et al. (2011a).

A quitosana foi caracterizada segundo a massa molar através do método viscosimétrico (WESKA et al., 2007) e o grau de desacetilação por titulação potenciométrica (TOLAIMATE et al., 2000).

# 4.3 EXTRAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS DE CASCAS DE UVA DE PINOT NOIR

As impurezas e sementes foram removidas manualmente do bagaço de uvas Pinot Noir. A extração de antocianinas de cascas de uva Pinot Noir foi realizada utilizando 10 g de cascas de uva para 100 mL de solvente, em duas temperaturas 30°C e 40°C, sobre agitação de 100 rmp durante 80 min. Os solventes utilizados foram a água destilada e soluções aquosas de etanol nas concentrações de 25 %, 50 % e 75 % (v v-1). A partir do melhor solvente para extração, realizou-se a extração de antocianinas variando a massa de cascas de uvas de Pinot Noir (10 g, 20 g e 30 g para 100 mL de solvente). Os frascos utilizados na extração das antocianinas foram cobertos por folhas de alumínio para proteger da luz.

Após cada extração, o conteúdo dos frascos foi filtrado e, posteriormente, centrifugado  $(5000 \times g)$  para separar a solução de antocianinas extraídas das impurezas. A determinação da concentração de antocianinas em solução foi realizada através do método espectrofotométrico, ajustando o pH da solução de antocianinas para 3 através do tampão McIlvaine (tampão citrato-fosfato), então, a concentração de antocianinas foi determinada pela Equação 1 (CARVALHO et al., 2019; PINHEIRO et al., 2021).

$$[An] = 3,9455 \text{ Abs}_{550} \tag{1}$$

onde Abs550 é a absorbância para o comprimento de onda 550 nm.

A extração foi estudada através da cinética de extração para diferentes solventes e quantidades de massas de cascas de uva *Pinot Noir*. Alíquotas foram obtidas a cada 10 min em cada estudo de cinética. Os dados cinéticos da extração foram analisados em relação aos modelos de pseudoprimeira ordem, PPO (Equação 2), pseudossegunda ordem, PSO (Equação 3) e modelo Elovich (Equação 4).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-K_1 t))$$
(2)

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + (t/q_2)} \tag{3}$$

$$q_t = \frac{1}{q} \ln \left( 1 + abt \right) \tag{4}$$

sendo,  $q_t$  a capacidade de extração no instante t (mg g<sup>-1</sup>), e  $k_1$  a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>),  $q_1$  o valor da capacidade de extração (mg g<sup>-1</sup>) obtido do modelo de pseudoprimeira ordem,  $q_2$  o valor da capacidade de extração (mg g<sup>-1</sup>) obtido do modelo de pseudossegunda ordem,  $k_2$  a constante cinética de pseudossegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). O parâmetro a é a taxa de extração inicial do modelo Elovich (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), b é uma constante do modelo de Elovich (g mg<sup>-1</sup>).

### 4.4 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As esferas de quitosana pura foram preparados através da dissolução de 2 g de quitosana em 50 mL ácido acético  $(1 \% \text{ v v}^{-1})$ . Esta solução foi mantida sob agitação (400 rpm) por 2 h em temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \text{ °C}$ ). Posteriormente, foi gotejada em uma solução de NaOH (1M) por uma bureta (50 mL) posicionada a 1,5 cm da superfície da solução de NaOH. As esferas foram mantidas na solução de NaOH por 4 h, em seguida, foram filtradas e lavadas com água destilada até pH neutro.

As esferas de alginato de sódio puro foram obtidas por procedimentos similares aos utilizados para as esferas de quitosana pura. O alginato de sódio (2 g) foi dissolvido em 50 mL de água destilada, sob agitação de 600 rpm por 2 h à temperatura ambiente (25  $\pm$ 2 °C). As esferas de alginato foram obtidas por gotejamento em uma solução coagulante de CaCl<sub>2</sub> (10%, m v<sup>-1</sup>), por uma bureta (50 mL) posicionada a 1,5 cm da superfície da solução. Estas permanecem na solução por 4 h. Posteriormente, foram filtradas e lavadas com 0,85% NaCl (m v<sup>-1</sup>) e em seguida com água destilada.

Ambas as esferas foram caracterizadas quanto a umidade pelo método de estufa e diâmetro médio ( $D_{médio}$ ) por paquimetria. As análises termogravimétricas (TGA) de ambas as esferas foram realizadas antes e após a adsorção descontínua das antocianinas na melhor condição, numa termobalança (PG Instruments, SDT Q600, Inglaterra), com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob atmosfera modificada com N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>).

#### 4.5 ENSAIOS DE EQUILÍBRIO

Os ensaios de equilíbrio foram realizados para definir o pH do meio mais adequado para cada biopolímero e o tempo necessário para a realização dos experimentos. Foram utilizados 150 mg em base seca (b.s.) de esferas, variando o pH (3, 4, 5, 6, 7 e 8) com tampão McIlvaine (10% v v<sup>-1</sup>), para temperatura de 298 K, e totalizando 200 mL de solução sob agitação de 50 rpm. A concentração de antocianinas foi de 250 mg L<sup>-1</sup>. A leitura da concentração de antocianinas foi realizada no início e após 24 h e 48 h, onde a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) foi calculada pela Equação 5 e a capacidade de remoção R% foi calculada pela Equação 6.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \tag{5}$$

$$R\% = \frac{c_e}{c_0} 100 \tag{6}$$

sendo  $C_0$  e  $C_e$  as concentrações inicial e de equilíbrio de antocianinas na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>), respectivamente; *m* a massa de adsorvente (g) e *V* o volume da solução (L).

# 4.6 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

A análise das isotermas de equilíbrio foi realizada por experimentos de equilíbrio, que consistiu em fixar uma concentração de adsorvente e as condições do meio, variando a concentração de antocianinas (50 a 300 mg L<sup>-1</sup>). Estas concentrações foram obtidas por diluição ou concentração com rotaevaporador a vácuo (40 °C). O pH do meio e o tempo foram obtidos nos ensaios de equilíbrio. Além disso, as temperaturas 25, 35 e 45 °C foram estudadas, sob agitação de 50 rpm, utilizando 150 mg (base seca, b.s.) de esferas.

Estes resultados foram avaliados através do ajuste das isotermas de Henry, Langmuir, Freundlich, conforme as Equações 7, 8 e 9, respectivamente.

$$q_e = k_H C_e \tag{7}$$

$$q_e = \frac{q_{mL}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \tag{8}$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{9}$$

sendo,  $k_H$  constante de equilíbrio de Henry (L g<sup>-1</sup>),  $C_e$  concentração de equilíbrio na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>),  $q_{mL}$  a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g<sup>-1</sup>) e  $k_L$  a constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>),  $k_F$  a constante de Freundlich ((mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>) e 1/n o fator de heterogeneidade.

# 4.7 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os valores da variação da energia livre de Gibbs,  $\Delta G$  (kJ mol<sup>-1</sup>), foram estimados conforme a Equação 10. As variações dos parâmetros termodinâmicos entalpia e entropia foram determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 11 e obtendo-se um coeficiente angular ( $\Delta H/R$ ) e uma intercepção ( $\Delta S/R$ ) (ELWAKEEL, 2009).

$$\Delta G^{\circ} = -RT ln(\rho_{H_2 0} K_D) \tag{10}$$

$$lnk_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \tag{11}$$

sendo  $\rho_{H2O}$  a massa específica da água (g L<sup>-1</sup>), *T* a temperatura (K), *R* a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e  $K_D$  a constante de equilíbrio termodinâmico,  $\Delta H$ a variação de entalpia de adsorção (kJ mol<sup>-1</sup>) e  $\Delta S$  a variação de entropia de adsorção (kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

# 4.8 ANÁLISE DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção foi realizada em um sistema em batelada com 150 mg (b.s.) de esferas, temperatura de 25°C e com diferentes rotações (50, 100 e 150 rpm). O volume de solução utilizado foi de 200 mL com concentração inicial de antocianinas de 250 mg L<sup>-1</sup>. O pH da solução utilizado foi o melhor obtido nos ensaios de equilíbrio para cada adsorvente. Alíquotas foram retiradas no decorrer do ensaio cinético, em tempos pré-determinados.

Os experimentos da cinética de adsorção de antocianinas por esferas de quitosana ou alginato foram analisados com base nos modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 2), pseudossegunda ordem (Equação 3) e Elovich (Equação 4), conforme apresentados anteriormente na extração das antocianianas das cascas de uva (item 4.3). Sendo,  $q_t$  a capacidade de adsorção no instante t (mg g<sup>-1</sup>), e  $k_1$  a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min<sup>-1</sup>),  $q_1$  o valor da capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>), obtido do modelo de pseudoprimeira ordem,  $q_2$  o valor da capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>) obtido do modelo de pseudossegunda ordem,  $k_2$  a constante cinética de pseudossegunda ordem (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). O parâmetro a é a taxa de adsorção inicial do modelo Elovich (mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), b é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg<sup>-1</sup>).

#### 4.9 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA

As esferas de quitosana ou alginato foram utilizadas como adsorventes para as antocianinas em coluna de leito fixo. As curvas de ruptura foram obtidas segundo Vieira et al. (2019). A adsorção foi realizada em um leito fixo, o qual é constituído por uma coluna de vidro, com 3 cm de diâmetro interno e 25 cm de altura, acoplada a uma bomba peristáltica (Master Flex, 07553–75, Canadá). O empacotamento do leito foi feito com esferas de quitosana ou alginato, nas alturas de 5 cm, 10 cm e 15 cm. O restante do espaço foi empacotado com esferas de vidro e usado para equalizar o fluido (entrada/saída). O esquema da coluna de leito fixo é ilustrado na Figura 2.

A solução de antocianinas foi bombeada em fluxo ascendente com vazão de 2 mL min<sup>-1</sup> e pH determinado a partir dos resultados dos ensaios de adsorção em batelada para cada adsorvente, à temperatura ambiente ( $25 \pm 2^{\circ}$ C), e concentração inicial de antocianinas de 250 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram retiradas em tempos preestabelecidos até a completa saturação do sistema, ou seja, quando a concentração da saída ( $C_i$ ) é igual a concentração da entrada ( $C_0$ ). A concentração de antocianinas foi determinada por espectrofotometria através da Equação 1 (CARVALHO et al., 2019).

Figura 2- Esquema da adsorção em leito fixo empacotado com esferas recobertas.



Fonte: modificado de Pinheiro et al. (2019).

As curvas de ruptura são expressas em termos da razão da concentração de antocianinas na saída da coluna pela concentração inicial de antocianinas  $(C_t)/C_0$ ) como função do tempo. Os tempos de ruptura  $(t_b)$  e de exaustão  $(t_e)$ , são a concentração de antocianinas na saída da coluna quando são atingidos 5 % e 95 % da concentração inicial de antocianinas, respectivamente. A quantidade total de antocianinas,  $m_{ad}$  (mg), na coluna foi calculada a partir da área acima da curva de ruptura, conforme a Equação 12. A

capacidade de adsorção de antocianina no equilíbrio,  $q_{eq}$  (mg g<sup>-1</sup>) foi obtida através da Equação 13. A massa total de antocianina alimentada ( $m_{total}$ ) foi calculada pela Equação 14 e o percentual de remoção (R(%)) foi calculado pela Equação 15 (PINHEIRO et al., 2019).

$$m_{ad} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_f} C_{ad} dt$$
(12)

$$q_{eq} = \frac{m_{ad}}{m} \tag{13}$$

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \tag{14}$$

$$R(\%) = \frac{m_{ad}}{m_{total}} 100 \tag{15}$$

onde,  $C_{ad}$  é a concentração da antocianina adsorvida (mg L<sup>-1</sup>),  $C_0$  é a concentração inicial na fase líquida (mg L<sup>-1</sup>), *m* é amassa do adsorvente na coluna (g), *Q* é a vazão de alimentação (mL min<sup>-1</sup>),  $t_f$  é o tempo total de fluxo (min) e  $C_t$  é a concentração na saída da coluna para um determinado tempo.

### 4.10 MODELOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA

Os modelos dinâmicos de Thomas, Yoon-Nelson e Adams-Bohart são os modelos mais utilizados para representar as curvas de ruptura em uma coluna de leito fixo.

O modelo de Thomas determina a concentração máxima de soluto na fase sólida e a taxa constante de adsorção para a coluna, e é dado pela Equação 16 (THOMAS, 1944). Além disso, assume-se que a cinética da reação é reversível e de segunda ordem e que a isoterma de adsorção de Langmuir é estabelecida no equilíbrio, e que a dispersão axial no leito fixo é desprezível (CAMARA et al., 2020).

O modelo Yoon-Nelson não requer dados detalhados sobre as características do adsorbato, o tipo de adsorvente e as propriedades físicas da coluna fixa, e é dado pela Equação 17 (YOON; NELSON, 1984). O modelo relaciona a probabilidade de adsorção com a taxa decrescente da probabilidade de adsorção. A principal informação que o modelo fornece é o tempo para 50% do adsorvente ficar saturado (VIEIRA et al., 2019).

O modelo de Adams-Bohart pressupõe que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade residual do sólido e a concentração do soluto adsorvido. Como o modelo é adequado para descrever a parte inicial da curva de ruptura ( $C_t < 0,15C_0$ ), pode ser reduzido e expresso pela forma simplificada da Equação 18 (BOHART; ADAMS, 1920).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{k_{TH}q_e m}{Q} - k_{TH}C_0 t\right) \tag{16}$$

$$\frac{c_0}{c_t} = 1 + \exp(\tau k_{YN} - k_{YN}t)$$
(17)

$$ln\frac{c_t}{c_0} = K_{AB}C_0 t - K_{AB}N_0 \frac{Z}{U_0}$$
(18)

onde  $C_t$  é a concentração de antocianinas em um determinado tempo (mg L<sup>-1</sup>),  $K_{Th}$  é a taxa constante do modelo de Thomas (mL mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) e  $q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio do modelo de Thomas (mg g<sup>-1</sup>).  $K_{YN}$  é a taxa constante do modelo Yoon–Nelson (min<sup>-1</sup>) e  $\tau$  é o tempo necessário para 50 % de saturação do adsorbato no modelo de Yoon–Nelson (min).  $N_0$  é a concentração de saturação (mg L<sup>-1</sup>) do modelo de Adams-Bohart e  $K_{AB}$  é a constante cinética (L mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), z é altura da coluna empacotada com adsorvente (cm) e  $U_0$  é velocidade superficial (cm min<sup>-1</sup>) do modelo.

As curvas de adsorção em coluna de leito fixo são apresentadas relacionando  $C_t/C_0$  em relação ao tempo. A razão  $t_b/t_e$ , fornece a fração do leito já utilizada. Por consequência, o comprimento do leito não utilizável, que corresponde à zona de transferência de massa (*ZTM*), é determinado conforme a Equação 19 (GEANKOPLIS, 1993).

$$ZTM = h(1 - \frac{t_b}{t_e}) \tag{19}$$

sendo h a altura do empacotamento da coluna (cm),  $t_b$  o tempo do ponto de ruptura (h) e  $t_e$  o tempo do ponto de exaustão (h).

O modelo BDST (*bed-deph-service*) relaciona o tempo de serviço (t) com a altura de empacotamento da coluna ( $Z_B$ ), ele é baseado no modelo de Adams-Bohart. A Equação 20 permite prever os novos parâmetros para uma nova vazão. Isso é possível calculando a equação 21, sendo a inclinação da Equação 20, e substituindo na Equação 22 para nova vazão.

A variação da vazão tem pouco ou nenhum efeito sobre o segundo termo da equação 20 (intercepção do eixo *t*) (ANG et al., 2020). Assim, foi realizado adsorção de antocianinas em uma coluna de leito de fixo com 15 cm de empacotamento de esferas de quitosana ou alginato nas condições de pH 4 para as esferas de alginato e pH 7 para as esferas de quitosana, à temperatura ambiente ( $25 \pm 2 \ ^{\circ}$ C), e concentração inicial de antocianinas de 250 mg L<sup>-1</sup> e vazão de 4 mL min<sup>-1</sup>.

$$t = \frac{N_0}{C_0 U_0} Z_B - \frac{1}{k_{BDST} C_0} ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$$
(20)

$$a' = \frac{N_0}{C_0 U_0} \tag{21}$$

$$a'' = a' \frac{Q}{Q} \tag{22}$$

onde  $k_{BDST}$  (mL mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) é *a*" constante cinética, *Q* é a vazão original, and *Q*' a nova vazão.

#### 4.11 SECAGEM DAS ESFERAS DE BIOMATERIAS COM E SEM ANTOCIANINAS

Os experimentos de secagem das esferas de quitosana ou alginato com e sem antocianinas adsorvidas foram realizados por dois métodos: 1°) secagem tradicional em bandeja com circulação forçada de ar quente à temperatura de 40 °C (em dois tempos desecagem: 24 h e 48 h); 2°) secagem à vácuo a 40°C, usando a pressão de 110 mmHg abs por 12 h

A porcentagem de água nas esferas (U) foi obtido gravimetricamente pela diferença de peso antes e após a secagem e quantificado pela Equação 23:

$$U = \frac{m_T - m_S}{m_T} 100$$
 (23)

onde  $m_T$  é a massa das esferas antes da secagem e  $m_S$  é a massa das esferas após a secagem.

# 4.12 ANÁLISE DE REGRESSÃO

Todos os experimentos foram realizados em duplicata (n = 3). O ajuste dos modelos de isotermas, dinâmicos e cinéticos foram estimados por regressão não linear com auxílio do software Statistica 5.0 (Statsoft, EUA), e estimados pela função Quasi-Newton (CADAVAL; DOTTO; PINTO, 2015). O ajuste dos modelos aos dados experimentais é avaliado mediante o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o erro relativo médio (*ERM*) (Equação 24) (EL-KHAIARY; MALASH, 2011).

$$ERM(\%) = \frac{100}{n} \sum_{1}^{n} \left| \frac{V_{exp} - V_{pre}}{V_{exp}} \right|$$
(24)

onde  $V_{exp}$  e  $V_{pre}$  são os valores experimentais e teóricos, respectivamente.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados das extrações de antocianinas de cascas de uva *Pinot Noir* para diferentes solventes (água destila e soluções aquosas de etanol), durante 80 min, nas temperaturas 30° C e 40 °C, respectivamente

Тетро	água destilada	etanol:água 25 %	etanol:água 50 %	etanol:água 75 %		
Min		mg mL <sup>-1</sup>				
10	$0,062 \pm 0,002$	$0,064 \pm 0,003$	$0,026 \pm 0,002$	$0,037 \pm 0,002$		
20	$0,\!101\pm 0,\!004$	$0,068 \pm 0,003$	$0,052 \pm 0,003$	$0,040 \pm 0,003$		
30	$0,\!110\pm0,\!003$	$0,086 \pm 0,002$	$0,081 \pm 0,003$	$0,041 \pm 0,004$		
40	$0,\!115 \pm 0,\!004$	$0,\!120 \pm 0,\!004$	$0,\!097 \pm 0,\!002$	$0,048 \pm 0,002$		
50	$0,\!127 \pm 0,\!002$	$0,\!135 \pm 0,\!002$	$0,\!108\pm0,\!002$	$0,058 \pm 0,002$		
60	$0,\!147 \pm 0,\!004$	$0,\!176\pm0,\!003$	$0,\!124 \pm 0,\!004$	$0,062 \pm 0,002$		
70	$0,\!171 \pm 0,\!003$	$0,\!206 \pm 0,\!003$	$0,133 \pm 0,003$	$0,068 \pm 0,003$		
80	$0,\!179\pm0,\!002$	$0,\!217 \pm 0,\!002$	$0,\!139 \pm 0,\!003$	$0,\!070 \pm 0,\!004$		

Tabela 1 - Extração de antocianinas por diferentes solventes (30°C).

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3)

Como pode-se observar na Tabela 1, as maiores concentrações foram obtidas para o solvente 25 % etanol, seguido da água destilada, 50 % etanol e 75 % etanol. A redução da concentração de antocianinas com o aumento da concentração do etanol, pode estar relacionada com o fato de que as antocianinas são compostas por diferentes estruturas moleculares, onde algumas estruturas moleculares são mais solúveis em água e outras em solventes orgânicos (KHOO et al., 2017). Assim, pode-se especular que exista um maior grupo de estruturas solúveis em água do que em solvente orgânico, por isso a concentração de 25 % de etanol foi melhor, pois conseguiu extrair os compostos mais solúveis em água (maioria) e ao mesmo tempo as estruturas mais solúveis em solvente orgânico (minoria).

Comparando as Tabelas 1 e 2, pode se observar que o aumento da temperatura influenciou positivamente a extração. Le et al. (2019) apresentaram resultados similares. Para o uso de 75 % de etanol, a concentração extraída dobrou com o aumento da temperatura, provavelmente pela perda de etanol por evaporação. Foram observadas diferenças entre as extrações realizadas em 30 °C e 40 °C). Isso pode ter ocorrido devido ao fato que o calor pode tornar as paredes celulares das cascas de uva permeáveis, aumentando a solubilidade e a difusão das antocianinas para fora das cascas de uva, e ainda pode diminuir a viscosidade do solvente, facilitando dessa forma a extração.

Tempo	Água destilada	etanol:água 25 %	etanol:água 50 %	etanol:água 75 %			
min		mg mL <sup>-1</sup>					
10	$0,075 \pm 0,003$	$0,\!107\pm 0,\!002$	$0,048 \pm 0,002$	$0,034 \pm 0,002$			
20	$0,130 \pm 0,003$	$0,137 \pm 0,003$	$0,\!079\pm0,\!002$	$0,059 \pm 0,003$			
30	$0,163 \pm 0,002$	$0,163 \pm 0,002$	$0,099 \pm 0,004$	$0,069 \pm 0,003$			
40	$0,183 \pm 0,003$	$0,\!191 \pm 0,\!002$	$0,115 \pm 0,002$	$0,086 \pm 0,004$			
50	$0,196 \pm 0,002$	$0,212 \pm 0,004$	$0,125 \pm 0,003$	$0,111 \pm 0,002$			
60	$0,203 \pm 0,004$	$0,232 \pm 0,003$	$0,139 \pm 0,002$	$0,123 \pm 0,003$			
70	$0,215 \pm 0,003$	$0,256 \pm 0,002$	$0,142 \pm 0,003$	$0,133 \pm 0,002$			
80	$0,\!223 \pm 0,\!002$	$0,\!267 \pm 0,\!003$	$0,\!156 \pm 0,\!002$	$0,\!140 \pm 0,\!002$			

Tabela 2 - Extração de antocianinas por diferentes solventes (40 °C).

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3)

A melhor condição de extração foi obtida para 40 °C usando como solvente 25 % de etanol seguido da água destilada a 40 °C. Porém, visando o consumo humano, seria desejável incluir um processo para remoção do etanol da solução antes da etapa de adsorção, pois etanol poderia ser adsorvido pelo adsorvente. Com isso, optou-se pelo solvente água destilada com a temperatura de 40°C para as demais etapas de extração das antocianinas

A Tabela 3 apresenta os dados da extração de antocianinas para diferentes relações mássicas de cascas de uva e água destilada, em 40 °C para 100 mL de solvente. Como pode se observar na Tabela 3, o aumento da massa de 10 g para 20 g causou um aumento na quantidade de antocianinas extraídas. Isso pode ter ocorrido pelo fato do aumento da massa de cascas de uva aumenta a força motriz da extração, sendo a diferença de concentração de soluto entre as fases sólida e liquida. Porém, não ocorreu diferença

significativa (p<0,05) nas concentrações de antocianinas para 20 g e 30 g de cascas de uva. Isso pode ter ocorrido devido ao fato que 20 g de cascas são suficiente para saturar a quantidade de solvente usado.

A Figura 3 apresenta as curvas cinéticas e os modelos ajustados para extração de antocianinas por diferentes solventes a 40 °C, e a Figura 4 apresenta as curvas cinéticas e os modelos ajustados para extração de antocianinas variando a relação mássica de cascas de uva e água destilada como solvente (100 mL) a 40 °C, respectivamente.

Em ambas as figuras, pode-se observar o início da formação do platô para todas as curvas, mas não foi possível dizer que o platô foi atingido. Além disso, os modelos utilizados apresentaram bom ajuste e comportamentos similares. Na Figura 4 é possível observar que não houve diferença significativa (p<0,05) entre as massas de 20 g e 30 g de cascas de uvas.

 Tabela 3 - Extração de antocianinas com diferentes relações mássicas de cascas de uva:água

Тетро	10 g:100 mL	20 g:100 mL	30 g:100 mL
min	mg mL <sup>-1</sup>	mg mL <sup>-1</sup>	mg mL <sup>-1</sup>
10	$0,075 \pm 0,002^{b}$	$0,\!086 \pm 0,\!002^{\mathrm{a}}$	$0,088 \pm 0,003^{a}$
20	$0,130 \pm 0,003^{b}$	$0,\!149\pm0,\!003^{\mathrm{a}}$	$0,\!152\pm0,\!003^{\mathrm{a}}$
30	$0,163 \pm 0,002^{b}$	$0,\!188\pm0,\!003^{\mathrm{a}}$	$0,\!191\pm0,\!002^{\mathrm{a}}$
40	$0,\!183\pm0,\!003^{\mathrm{b}}$	$0,\!210\pm0,\!003^{\mathrm{a}}$	$0,214 \pm 0,002^{a}$
50	$0,\!196\pm0,\!003^{\mathrm{b}}$	$0,\!226\pm0,\!002^{\mathrm{a}}$	$0,230 \pm 0,003^{a}$
60	$0,203 \pm 0,003^{b}$	$0,\!234\pm0,\!003^{\mathrm{a}}$	$0,238 \pm 0,002^{a}$
70	$0,215 \pm 0,002^{b}$	$0,\!247 \pm 0,\!002^{\mathrm{a}}$	$0,251 \pm 0,003^{a}$
80	$0,223 \pm 0,002^{b}$	$0,\!256\pm0,\!002^{\mathrm{a}}$	$0,261 \pm 0,003^{a}$

destil	ada	(40	°C)	).
		•		

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3). Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa (p <0.05).

As Tabelas 4 e 5 apresentam os parâmetros cinéticos dos modelos ajustados aos dados experimentais obtidos com a variação dos solventes e a variação da relação massa e água destilada, respectivamente, ambos para 40 °C. Como pode se observar, os valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foram maiores do que 0,98 para todos os modelos, mostrando que todos apresentaram bom ajuste aos dados experimentais. Porém é possível observar que  $q_2$  apresentou resultados mais próximos dos valores experimentais do que  $q_1$  (considerando 100 mL de água destilada aproximadamente 100 g). O modelo de pseudossegunda ordem indica que a taxa de extração é dependente da quantidade de soluto presente no solvente e a quantidade de soluto no estado de equilíbrio.



Figura 3 - Curvas cinéticas para extração de antocianinas por diferentes solventes a 40 °C.

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

**Figura 4 -** Curvas cinéticas para extração de antocianinas por água destilada variando a relação mássica de cascas:solvente (40°C).



\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

A quitosana exibiu um grau de desacetilação de  $86 \pm 1$  % e massa molar de  $152 \pm 2$  kDa. As esferas de quitosana apresentaram um diâmetro médio de  $3,9 \pm 0,2$  mm, e as esferas de alginato um diâmetro médio de  $3,7 \pm 0,2$  mm.

A Figura 5 apresenta os termogramas de TGA das esferas de alginato ou quitosana, antes e após a adsorção das antocianinas. Geralmente é aceito que na faixa de temperatura abaixo de 600°C, a decomposição térmica do alginato em atmosfera de nitrogênio ocorre em duas etapas (LIU et al., 2015; PHANG et al., 2011; SOARES et al., 2004). Na Figura 5(A) das esferas de alginato, a perda da massa entre a temperatura ambiente e 150°C foi devido principalmente à eliminação de moléculas de água. A decomposição intensiva do alginato ocorreu no segundo estágio com ponto de inflexão em torno de 220°C, o que poderia corresponder à desidratação de anéis polissacarídeos com quebra de ligações na cadeia principal do polímero e formação de compostos intermediários, bem como liberação de pequenas moléculas como H2O e CO2. Depois disso, a decomposição dos compostos intermediários formados prosseguiu mais lentamente na faixa de temperatura de 300 °C a 600° C (LIU et al., 2014). Na primeira etapa a perda de massa relacionada à liberação de água foi de cerca de 20 %. A degradação térmica do alginato ocorreu entre 210 °C e 500 °C (MOHAMMADI et al., 2014), no entanto, a perda de massa das esferas com antocianinas foi aproximadamente constante até 350 °C. O resíduo restante foi de 36 % e 25 % para alginato e alginato concentrado com antocianinas, respectivamente. A maior perda de massa pelas esferas com antocianinas foi, provavelmente, devida à presença das antocianinas, pois são mais sensíveis à degradação térmica.

	Água destil.	25 %	50 %	75 %				
PPO								
$q_1 ({ m mg g}^{-1})$	$0,\!128\pm0,\!002$	$0,\!083 \pm 0,\!003$	$0,121 \pm 0,003$	$0,035 \pm 0,003$				
$k_{l} (\min^{-1})$	$0,\!041 \pm 0,\!003$	$0,\!033 \pm 0,\!004$	$0,032 \pm 0,003$	$0,\!016 \pm 0,\!002$				
$R^2$	0,999	0,975	0,996	0,992				
		PSO						
$q_2 ({ m mg g}^{-1})$	$0,\!227\pm0,\!003$	$0,\!276 \pm 0,\!003$	$0,\!163\pm 0,\!004$	$0,\!197\pm0,\!003$				
$k_2 ({ m g mg^{-1} min^{-1}})$	$0,\!297\pm0,\!004$	$0,\!365 \pm 0,\!004$	$0,223 \pm 0,004$	$0,\!309\pm0,\!004$				
$R^2$	0,998	0,984	0,998	0,993				
		Elovich						
$q \operatorname{mg} g^{-1}$	$12,1 \pm 0,5$	$9,7\pm0,6$	$14,7 \pm 0,6$	$8,6 \pm 0,4$				
$a (\mathrm{mg \ g^{-1} \ min^{-1}})$	$-0,018 \pm 0,003$	$-10,1 \pm 0,4$	$-0,114 \pm 0,003$	$-0,010 \pm 0,004$				
<i>b</i> (g mg <sup>-1</sup> )	$-10,4 \pm 0,5$	$-0,01 \pm 0,002$	$\textbf{-0,95} \pm 0,02$	$-2,94 \pm 0,1$				
$R^2$	0,993	0,991	0,999	0,993				

**Tabela 4** – Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos modelos cinéticos para a extração das antocianinas com diferentes solventes, a 40 °C.

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

Na Figura 5(A), os termogramas de TGA das esferas de quitosana antes e após a adsorção das antocianinas mostram dois estágios de perda de massa, semelhantes à literatura (KUMAR; KOH, 2012). O primeiro estágio ocorreu em torno de 50 °C e 150 °C, que correspondeu à perda de água, em torno de 20 %. A degradação primária das esferas de quitosana começaram em torno de 250 °C e 300 °C, e a degradação continuou progressivamente. Wang e Xu (2007) e Loypimai et al. (2016) demonstraram que as antocianinas se degradação das antocianinas ocorreram ao mesmo tempo. O resíduo restante das esferas de quitosana concentradas com antocianinas foi maior que as esferas puras de quitosana. Isso demonstra que a quitosana conferiu uma resistência térmica as antocianinas.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste dos modelos cinéticos para variação darelação mássica de cascas: água destilada, a 40°C.

	10 g:100 mL	20 g:100 mL	30 g:100 mL				
РРО							
$\overline{q_1 (\mathrm{mg  g}^{-1})}$	$0,\!128\pm0,\!002$	$0,112 \pm 0,003$	$0,\!110\pm0,\!002$				
$k_{l} (\min^{-1})$	$0,\!041 \pm 0,\!002$	$0,\!041 \pm 0,\!002$	$0,\!041 \pm 0,\!002$				
$R^2$	0,999	0,999	0,997				
	PS	50					
$\overline{q_2 (\mathrm{mg  g}^{-1})}$	$0,\!227 \pm 0,\!003$	$0,261 \pm 0,004$	$0,266 \pm 0,003$				
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$0,\!297 \pm 0,\!002$	$0,\!342 \pm 0,\!003$	$0,\!348\pm0,\!003$				
$R^2$	0,998	0,998	0,994				
	Elo	vich					
$\overline{q (\text{mg g}^{-1})}$	$12,1 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,4$	$10,3 \pm 0,4$				
$a (\mathrm{mg \ g^{-1} \ min^{-1}})$	$-0,018 \pm 0,002$	$0,\!081 \pm 0,\!003$	$0,\!082 \pm 0,\!003$				
<i>b</i> (g mg <sup>-1</sup> )	$-10,4 \pm 0,4$	$2,3 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,4$				
$R^2$	0,993	0,993	0,982				

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).

A capacidade de adsorção de antocianinas pelas esferas de quitosana aumentou com o aumento do pH, no entanto, para as esferas de alginato a capacidade de adsorção diminuiu. O cátion flavilium das antocianinas é formado com a redução do pH (KHOO el al., 2017). Isto causa efeitos opostos na interação de antocianinas com as esferas de quitosana ou alginato. Em relação a quitosana, a redução do pH leva à protonação do grupo amina presente na quitosana (CADAVAL JR; DOTTO; PINTO, 2015), causando uma repulsão eletrostática entre a quitosana e o cátion flavilium (GAO et al., 2014; MÜLLER-MAATSCH et al., 2019). Observou-se uma diferença significativa para todos os valores de pH testados para as esferas de quitosana.

O alginato pode interagir com espécies carregadas positivamente como íons metálicos divalentes, por troca iônica (Ca(II)), devido ao grupo carboxilato (CATALDO et al., 2016), portanto, isso pode explicar a interação com o cátion flavilium. No entanto, o aumento do pH leva a uma diminuição da concentração do cátion flavilium, seguido pela formação do ânion quinonoidal (MENDOZA et al., 2019), e a redução da interação entre as esferas de alginato e antocianinas. Porém, não houve diferença significativa entre a capacidade de adsorção em pH 3 e 4 para as esferas de alginato. Além disso, as esferas de alginato se dissolveram em pH 7 e 8 devido a presença do grupo carboxila. A capacidade de adsorção por 24 h e 48 h não demonstrou diferença significativa para ambas as esferas.





A Tabela 6 apresenta os resultados para adsorção de antocianinas em esferas de quitosana ou alginato com a variação do pH.

	Algir	Quitosana		
pН	<b>q</b> <sub>e</sub> ( <b>mg g</b> <sup>-1</sup> )	R(%)	<b>q</b> <sub>e</sub> ( <b>mg g</b> <sup>-1</sup> )	R(%)
3	$128,2 \pm 1,2^{a}$	$38,5\pm0,4^{\mathrm{a}}$	$48,3\pm1,2^{\rm f}$	$14{,}5\pm0{,}6^{\rm f}$
4	$126,4 \pm 1,1^{a}$	$37,9\pm0,2^{\mathrm{a}}$	$71,9 \pm 2,1^{e}$	$21,6 \pm 0,6^{e}$
5	$100,3 \pm 1,1^{b}$	$30,3 \pm 0,3^{\circ}$	$133,2 \pm 1,4^{d}$	$39,9 \pm 0,6^{d}$
6	$91,1 \pm 0,9^{\circ}$	$27,3 \pm 0,4^{d}$	$159,1 \pm 1,2^{\circ}$	$47,9 \pm 0,5^{\circ}$
7	-	-	$203,9 \pm 3,4^{b}$	$61,2 \pm 0,4^{b}$
8	-	-	$215,9 \pm 2,2^{a}$	$64,8 \pm 0,4^{a}$

**Tabela 6** – Efeito da variação do pH em relação a capacidade de adsorção e porcentagem de remoção de antocianinas.

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3). Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (p <0,05).

Ávila el al. (2020) obtiveram uma capacidade de adsorção de 85 mg g<sup>-1</sup> para antocianinas de repolho roxo em esferas de vidro recobertas com quitosana para pH 11. As esferas de alginato ou quitosana estudadas nesse trabalho apresentaram maiores capacidades de adsorção, de 126,4 e 215,9 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, a porcentagem de remoção pelas esferas de quitosana foi de 64,8 % em pH 8. Ge et al. (2018), encapsulando antocianinas com quitosana modificada, obtiveram uma eficiência máxima de 44 %. He el al. (2017) encapsularam antocianinas derivadas de mirtilo com quitosana modificada, obtiveram eficiências entre 38,2 a 64,2 %. Kanokpanonta et al. (2017), encapsularam antocianinas com alginato, obtiveram 1,8 mg de antocianinas por 1 g de esferas. Isso demonstra que a técnica de adsorção é viável para concentrar antocianinas.

A Figura 6 apresenta as isotermas de equilíbrio para adsorção de antocianinas em esferas de quitosana em pH 8 e alginato em pH 4.

Pode-se observar na Figura 6 ((A) e (B), que o aumento da temperatura causou um aumento na capacidade de adsorção para ambas as esferas, indicando que adsorção de antocianinas por esferas de quitosana ou alginato foi um processo endotérmico, ou seja, ocorreu uma mudança de estado físico com absorção de calor.

Carvalho et al. (2019) também encontraram um efeito semelhante para adsorção de antocianinas do repolho roxo em filmes de quitosana. Entretanto, a capacidade de adsorção foi entorno de 150 mg g<sup>-1</sup> para pH 5,5, 45 °C. O presente trabalho obteve um valor semelhante para as esferas de quitosana na mesma região de pH, porém, usando uma temperatura mais

baixa (25 °C). Além disso, a produção de filmes de quitosana requer uma etapa de secagem do solvente, em que não é requerido para as esferas de quitosana ou alginato.

Os dados experimentais do ensaio de isotermas de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Henry, Langmuir e Freundlich para descrever o comportamento da adsorção de antocianinas pelas esferas de alginato ou quitosana. O coeficiente de determinação e o erro relativo foram avaliados para escolher o modelo mais adequado, sendo apresentados nas Tabelas 7 e 8.

A capacidade de adsorção  $(q_m)$  do modelo de Langmuir aumentou para ambas as esferas com o aumento da temperatura, demonstrando um comportamento endotérmico. Além disso, o coeficiente angular  $(k_H)$  do modelo Henry aumentou com o aumento da temperatura, confirmando que a adsorção de antocianinas nas esferas de quitosana ou alginato é favorecida pelo aumento da temperatura.

As isotermas de equilíbrio da quitosana (Figura 6A) apresentaram uma forma linear, provavelmente porque não houve saturação das esferas de quitosana. Por esse motivo, todos os modelos apresentaram um bom ajuste. Os melhores ajustes para as esferas de alginato foram os modelos de Langmuir e de Freundlich. Assim, adsorção é um processo físico, em que n > 1. Esse valor pode estar relacionado a um fator que causa uma diminuição na interação adsorvente-adsorbato com o aumento da densidade superficial. Uma das principais desvantagens da equação de Freundlich é que ela não prevê uma capacidade máxima de adsorção. A isoterma de Langmuir para as esferas de alginato apresentou uma capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , 129,2 mg g<sup>-1</sup>, e foi próxima ao valor experimental para a mesma temperatura de 126,2 mg g<sup>-1</sup>.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros termodinâmicos da adsorção de antocianinas em esferas de quitosana ou alginato. A mudança na energia livre de Gibbs foi negativa para todas as temperaturas, indicando que o processo foi espontâneo. Os valores de  $\Delta G$  diminuíram com o aumento da temperatura, indicando que o aumento da temperatura favorece a adsorção. O valor positivo de  $\Delta S$  indica um aumento na entropia na interface sólido-líquido após a adsorção. O valor positivo da entalpia pode ser atribuído à solvatação, que as moléculas de antocianinas sofrem pelo solvente (água destilada), assim, a energia necessária para superar a solvatação é maior que a energia liberada pela ligação entre o adsorvente e o adsorbato. A mudança de  $\Delta H$  para a adsorção física está na faixa de -20 a -40 kJ mol<sup>-1</sup> e para a quimissorção está entre -400 e -80 kJ mol<sup>-1</sup> (BAYRAMOGLU et al., 2009). Assim, ambas esferas têm uma adsorção física.

Figura 6 – Isotermas de equilíbrio para as antocianinas adsorvidas por esferas de: (A) quitosana (pH 8), e (B) alginato (pH 4).



\*Média ± erro padrão (n=3)

de alginato (pH 4).								
	Alginato							
		Henry						
<i>T</i> (K)	k <sub>H</sub>		<b>R</b> <sup>2</sup>	<i>ERM</i> (%)				
298	$0,513 \pm 0,004$		0,961	6,5				
308	$0,533 \pm 0,006$		0,956	3,7				
318	$0{,}558 \pm 0{,}005$		0,952	1,7				
	Langmuir							
	<i>k</i> <sub>L</sub>	q <sub>m</sub>						
298	$0.0326 \pm 0,0001$	$129,2 \pm 0,6$	0,995	2,4				
308	$0,\!0350\pm0,\!0002$	$132{,}9\pm0{,}5$	0,996	2,0				
318	$0,0366 \pm 0,0003$	$138,3 \pm 1$	0,995	1,4				
		Freundlich						
	k <sub>F</sub>	n						
298	$36,7 \pm 0.2$	$4,8\pm0.3$	0,999	2,4				
308	$40,3\pm0.3$	$5,0\pm0.4$	0,999	2,4				
318	$43{,}6\pm0.5$	$5,2 \pm 0.3$	0,999	2,6				

Tabela 7 – Parâmetros das isotermas de equilibro para adsorção de antocianinas em esferas

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).  $R^2$ : coeficiente de determinação; *ERM*: erro relativo médio.

**Tabela 8** - Parâmetros das isotermas de equilibro para adsorção de antocianinas em esferas de quitosana (pH 8).

	Quitosana							
	Henry							
<i>T</i> (K)	k <sub>H</sub>		<b>R</b> <sup>2</sup>	<i>ERM</i> (%)				
298	$0{,}68 \pm 0{,}04$		0,983	6,5				
308	$0{,}78\pm0{,}06$		0,975	3,7				
318	$0,\!86\pm0,\!05$		0,926	1,7				
		Langmuir						
	k <sub>L</sub>	q <sub>m</sub>						
298	$0,0005 \pm 0,0001$	$476 \pm 1,2$	0,999	2,4				
308	$0,\!0015\pm0,\!0002$	$707 \pm 1,2$	0,999	2,0				
318	$0,\!0031 \pm 0,\!0003$	$1211 \pm 1,2$	0,989	1,4				

		Freundlich		
	k <sub>F</sub>	п		
298	$0,51 \pm 0,01$	$0,\!90\pm0,\!05$	0,989	2,4
308	$2,\!65\pm0,\!01$	$1{,}30\pm0{,}10$	0,999	2,4
318	$5,\!86\pm0,\!01$	$1{,}50\pm0{,}10$	0,999	2,6

\*Média  $\pm$  desvio padrão (n = 3).  $R^2$ : coeficiente de determinação; *ERM*: erro relativo médio.

 Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de antocianinas em esferas de quitosana ou alginato.

		Quitosana			Alginato	
Temperatura (K)	298	308	318	298	308	318
$\Delta G (\mathrm{kJ}\mathrm{mol}^{-1})$	$-16,2 \pm 0,3$	$-17,2 \pm 0,2$	$-18,1 \pm 0,3$	$-15,9 \pm 0,2$	$-16,5 \pm 0,2$	$-17,2 \pm 0,3$
$\Delta H (\mathrm{kJ} \mathrm{mol}^{-1})$		$55{,}7\pm0{,}8$			$34,7\pm0,4$	
$\Delta S (kJ mol^{-1} K^{-1})$		$0,\!65\pm0,\!2$			$0,64 \pm 0,2$	

\*Média ± erro padrão (n=3)

A Figura 7 mostra as curvas cinéticas da adsorção de antocianinas usando quitosana e alginato como adsorventes em diferentes agitações. Observa-se que o platô foi atingido entre 100 e 140 min para as esferas de alginato, enquanto para as esferas de quitosana, este platô foi atingido em torno de 200 min. Essa diferença pode ser explicada pela maior capacidade de adsorção das esferas de quitosana. Para os dois adsorventes, a capacidade de adsorção foi influenciada positivamente pela agitação. O aumento na agitação intensificou as interações entre adsorvente e adsorbato. Além disso, o processo é endotérmico, portanto, o aumento da agitação aumenta a energia do sistema.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção estudados. Com base nos valores do menor erro relativo médio (*ERM*) e o melhor ajuste ( $R^2$ ). Verificou-se que o modelo mais adequado para representar os parâmetros cinéticos foi o de pseudoprimeira ordem, para todas as rotações. Além do *ERM* menor, os valores de  $q_1$  estão mais próximos dos valores experimentais. Este modelo avalia se a cinética de adsorção das antocianinas é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato. Além disso, a capacidade de adsorção de ambos os modelos (PPO e PSO) aumentou com o aumento da taxa de agitação, para ambos os adsorventes.





\*Média ± erro padrão (n=3)

			alginato.			
Parâmetros			Taxa de	Agitação		
	100	100 rpm		rpm	200 rpm	
	Alginato	Quitosana	Alginato	Quitosana	Alginato	Quitosana
			PPO			
$\overline{q_1 (\mathrm{mg  g}^{-1})}$	$43\pm2$	$91 \pm 2$	$58 \pm 1$	$121 \pm 3$	$71 \pm 2$	$143\pm3$
$l_{\rm c}$ (min-1)	0,016 ±	0,010 ±	$0{,}016 \pm$	0,011 ±	$0{,}015\pm$	0,011 ±
$\kappa_1 (\min^{-1})$	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
$R^2$	0,997	0,998	0,997	0,997	0,997	0,997
ERM	6,6	2,68	3,74	5,2	3,4	2,6
			PSO			
$\overline{q_2 (\mathrm{mg  g}^{-1})}$	$53 \pm 2$	$122 \pm 2$	$71 \pm 2$	$165 \pm 3$	$83 \pm 2$	$183 \pm 3$
$k_2 ({ m g mg^{-1}})$	$0{,}0032\pm$	$0{,}0007\pm$	$0{,}0024\pm$	0,0006 ±	$0{,}0020\pm$	$0{,}0006 \pm$
min <sup>-1</sup> )	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
$R^2$	0,994	0,993	0,992	0,992	0,992	0,993
ERM	8,2	9,2	7,3	6,4	8,2	5,8
			Elovich			
	0,077 ±	0,028 ±	0,057 ±	0,021 ±	0,049 ±	0.02 + 0.01
$q (mg g^{-})$	0,002	0,003	0,003	0,002	0,003	$0,02 \pm 0,01$
$a (mg g^{-1})$ min <sup>-1</sup> )	$1,\!39\pm0,\!04$	$1,36 \pm 0,03$	$1,9 \pm 0,1$	1,9±0,2	2,2 ± 0,4	2,8 ± 0,3
$R^2$	0,989	0,987	0,988	0,986	0,989	0,985
ERM	9,2	11,2	8,4	9,6	9,2	10,2

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos para adsorção de antocianinas em esferas de quitosana ou

\*Média ± erro padrão (n=3)

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de adsorção de antocianinas em coluna de leito fixo para diferentes alturas de leito em esferas de alginato em pH 4, e quitosana em pH 8. Alginato e quitosana apresentaram comportamentos diferentes. Em meio ácido, a quitosana é protonada (ÁVILA et al., 2020) e o alginato não. No entanto, as antocianinas também possuem carga positiva em meio ácido devido à formação do cátion flavílio (KHOO et al., 2017). Assim, a adsorção de antocianinas usando quitosana como adsorvente em meio ácido não é viável (GACESA, 1988; GE et al., 2018). Por sua vez, as esferas de alginato não são estáveis com o aumento do pH, elas são completamente dissolvidas em pH maior que 7, devido à desprotonação dos grupos ácido carboxílico (PINHEIRO et al., 2021). A interação entre o alginato e o cátion flavílio pode ser explicada pelo fato de que o alginato pode se ligar à cargas positivas, como íons metálicos bivalentes (CADAVAL JR; DOTTO; PINTO, 2015).

	<i>h</i> (cm)	$t_f(\min)$	<i>m<sub>ad</sub></i> (g)	<i>q<sub>eq</sub></i> (mg g <sup>-1</sup> )	$m_t(\mathbf{g})$	<i>R(%)</i> (%)	ZTM (m)
Alginate	5	$210\pm2^{e}$	$48 \pm 2^{\circ}$	$44\pm2^{\rm f}$	$105 \pm 1^{e}$	$45,7 \pm 1^{C}$	-
	10	$380\pm2^{\text{c}}$	$92\pm2^{\text{b}}$	$61\pm1^{\text{d}}$	$190\pm1^{\text{c}}$	$48,\!4\pm1^{\rm B}$	-
	15	$480\pm4^{b}$	$128\pm2^{\rm a}$	$70\pm1^{b}$	$240\pm2^{a}$	$53,3\pm2^{\mathrm{A}}$	$13{,}5\pm0{,}6$
Chitosan	5	$180\pm3^{\rm f}$	$47 \pm 1^{\circ}$	$54 \pm 1^{e}$	$90\pm2^{\rm f}$	$52,2 \pm 1^{C}$	-
	10	$330\pm3^{d}$	$95\pm1^{\text{b}}$	$74\pm1^{\circ}$	$165\pm3^{d}$	$57,6\pm1^{\mathrm{B}}$	-
	15	$420\pm4^{\rm a}$	$128\pm2^{\rm a}$	$82\pm2^{\rm a}$	$210\pm1^{b}$	$61,0\pm1^{\mathrm{A}}$	$14,1\pm0,5$

**Tabela 11** - Parâmetros de adsorção de antocianinas em coluna de leito fixo para diferentesalturas de leito em esferas de alginato em pH 4 e quitosana em pH 8.

\*Média ± erro padrão (n=3). Diferentes letras na mesma coluna indicam diferença significativa (p <0,05).

Como pode se observar na Tabela 11, o aumento da altura do leito utilizado acarretou um aumento da porcentagem de remoção e da capacidade de adsorção, apresentando uma relação proporcional. Isso ocorre devido a que o aumento da parte utilizado do leito aumenta a quantidade de adsorvente e, consequentemente, aumenta a força motriz do processo, que é a diferença entre a concentração de antocianinas na fase liquida e na fase sólida. Além disso, o aumento da altura do leito aumenta a área de adsorção do adsorvente. A maior capacidade de adsorção,  $q_{eq}$ , foi obtida para as esferas de quitosana com altura de 15 cm, 82 mg g<sup>-1</sup>. A maior capacidade de adsorção obtida pelas esferas de alginato foi de 70 mg g<sup>-1</sup> também para altura de 15 cm.

A maior capacidade de adsorção obtido pelas esferas de quitosana pode estar relacionado ao fato que, em meio ácido o cátion flavilium das antocianinas disputam com os outros íons do meio os grupos carboxílicos do alginato. Ávila et al. (2020) em meio descontinuo (batelada) obtiveram uma capacidade de adsorção de 85 mg g<sup>-1</sup> para as antocianinas adsorvidas em esferas de vidro recobertas com quitosana. Isso demonstra que as capacidades de adsorção para ambas as esferas em leito fixo são viáveis. Carvalho et al. (2019) usando filmes de quitosana para adsorção descontínua de antocianinas de repolho roxo obtiveram 150 mg g<sup>-1</sup> a 55°C. Este trabalho em leito fixo obteve um resultado equivalente a 55% (82 mg g<sup>-1</sup>) em temperatura e tempo menores. Pinheiro et al. (2021) obtiveram em adsorção descontínua para esferas de alginato uma capacidade de adsorção de 126 mg g<sup>-1</sup> em

pH 4. Para uma altura de 15 cm, este trabalho obteve 55 % (70 mg g<sup>-1</sup>) deste valor em menor tempo. Um aumento na altura da coluna de leito fixo ou concentração inicial de antocianinas provavelmente aumentaria a capacidade de adsorção. Além disso, as esferas de quitosana apresentaram um percentual de remoção maior que 52 % para todas as alturas utilizadas, obtendo assim uma alta concentração de antocianinas. Enquanto as esferas de alginato obtiveram um percentual de remoção maior que 50 % apenas para altura de 15 cm. O aumento na porcentagem de remoção com o aumento da altura é devido ao aumento do adsorvente e do tempo de contato entre o afluente e o adsorvente. Ge et al. (2018) obtiveram eficiência máxima de 43,8 % para encapsulação de antocianinas com quitosana modificada, e He et al. (2017) encontraram eficiências de encapsulamento entre 39,0 % e 63,8 % para antocianinas derivadas de mirtilo encapsuladas com quitosana modificada.

O aumento da profundidade do leito aumentou o tempo total de processo  $(t_f)$ , porque o número de sítios de adsorção disponíveis aumentou, resultando em maior probabilidade de contato entre adsorvente e antocianinas (HE et al., 2017).

A ZTM também foi calculada para as três alturas. No entanto, tanto para as esferas de quitosana como de alginato para as alturas de leito de 5 e 10 cm, a concentração inicial na saída da coluna de leito fixo para o instante zero segundo foi superior a 0,05 % da concentração inicial de antocianinas, de modo que o tempo de ruptura foi zero. Geralmente, a menor ZTM possível é preferível, mas os valores encontrados para uma altura de 15 cm estão dentro dos valores da literatura (ANG et al., 2020). O ZTM está associado ao tempo de ruptura. Para observar um tempo de ruptura maior que zero, é necessária uma ZTM menor que a altura do leito utilizado.

A Figura 8 apresenta as curvas de ruptura para adsorção com esferas de alginato ou quitosana usando diferentes alturas de leito. Como pode se observar na Figura 8, a ruptura ocorreu no início do processo para as alturas de 5 e 10 cm, para ambos os adsorventes. Porém, para altura de 15 cm a ruptura ocorreu em torno de 50 min para as esferas de alginato e 25 min para as esferas de quitosana. Isso se deve ao fato que ao aumentar a quantidade de adsorvente ou a concentração da solução de antocianinas aumenta a força motriz do processo, e aumentar o tamanho do leito também aumenta o tempo entre contato entre adsorvente e antocianinas, pois as moléculas de antocianinas têm uma maior distância para percorrer antes de deixar a coluna. Na adsorção contínua em leito fixo, é desejável se obter altos tempos de ruptura com curvas inclinadas, mas esse comportamento geralmente é obtido apenas para materiais ideais.





A Tabela 12 apresenta os parâmetros para os modelos ajustados na adsorção contínua de antocianinas em leito fixo.

		Alginate		Chitosan			
	5 cm	10 cm	15 cm	5 cm	10 cm	15 cm	
Thomas							
$k_{TH}$ (mL	$0,994 \pm$	0,289 ±	0,018 ±	$0,335 \pm$	$0,\!176 \pm$	0,085 ±	
$mg^{-1}min^{-1}$ )	0,002 <sup>A</sup>	$0,004^{B}$	0,005 <sup>C</sup>	0,002 <sup>A</sup>	$0,004^{B}$	0,007 <sup>C</sup>	
$q_e (\mathrm{mg \ g^{-1}})$	$33\pm0,\!6^{\rm C}$	$52\pm0,7^{\mathrm{B}}$	$61 \pm 1,7^{\mathrm{A}}$	$36\pm2,7^{\mathrm{C}}$	$58\pm0,\!7^{\rm B}$	$72\pm1,7^{\mathrm{A}}$	
<i>m</i> (g)	29	72	102	22	65	96	
$R^2$	0,995	0,994	0,995	0,996	0,995	0,995	
Yoon-Nelson							
$\tau$ (min)	$140 \pm 1^{\text{C}}$	$312\pm2^{\rm B}$	$402\pm3^{\rm A}$	$102 \pm 1^{\text{C}}$	$260\pm2^{B}$	$355\pm1^{\rm A}$	
$k_{YN}(\min^{-1})$	$0{,}004 \pm$	0,013 $\pm$	$0{,}027 \pm$	$0{,}012 \pm$	$0{,}027\pm$	$0{,}036 \pm$	
	0,002 <sup>C</sup>	0,001 <sup>B</sup>	0,002 <sup>A</sup>	0,002 <sup>C</sup>	0,001 <sup>B</sup>	0,002 <sup>A</sup>	
$R^2$	0,981	0,983	0,983	0,983	0,980	0,985	
Adams-Bohart							
<i>K</i> <sub>AB</sub> (L mg <sup>-</sup>	0,186 ±	0,136 ±	$0,008 \pm$	0,235 ±	0,198 ±	0,076 ±	
<sup>1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,005 <sup>A</sup>	0,003 <sup>B</sup>	0,006 <sup>C</sup>	0,002 <sup>A</sup>	0,003 <sup>B</sup>	0,005 <sup>C</sup>	
$M$ (m $\alpha$ I -1)	100 C + 1 7C	$233,1\pm0,8^{\mathrm{B}}$	311,2 $\pm$	$242.6 \pm 2.20$	$270.4 \pm 1.0B$	412,6 ±	
1V0 (IIIg L ')	$100,0 \pm 1,7^{\circ}$		2,2 <sup>A</sup>	$242,0 \pm 2,3^{\circ}$	$5/9,4 \pm 1,0^{5}$	2,0 <sup>A</sup>	
<i>z</i> (cm)	5	10	15	5	10	15	
$R^2$	0,856	0,886	0,885	0,855	0,891	0,882	

**Tabela 12** - Parâmetros dinâmicos de ajuste dos modelos Thomas, Yoon–Nelson e Adams-Bohart para a adsorção de antocianinas em coluna de leito fixo.

\*Média ± erro padrão (n=3). Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa (p <0,05).

O modelo Thomas é adequado para os processos de adsorção em que a difusão não é a etapa limitante. O valor de  $k_{TH}$  diminuiu com o aumento da altura do leito para ambos os adsorventes e o  $q_e$  aumentou com o aumento da altura do leito utilizada para ambas as esferas. Este comportamento também é encontrado na literatura (ABDOLALI et al., 2017; LIU et al., 2013). Portanto, a dispersão axial é desprezível em relação à transferência de massa por difusão, e o aumento do comprimento do leito aumenta o tempo de residência e reduz a taxa de adsorção. O modelo estabelece que a força motriz está relacionada à diferença na concentração de antocianinas entre o afluente e a superfície das esferas. O erro de  $q_e$  para as esferas de alginato foi entre 13 % e 25 % e para as esferas de quitosana entre 13 % e 33 %, quando comparado com os valores experimentais obtidos para capacidade de adsorção. No modelo de Yoon-Nelson, o valor de  $\tau$  (tempo necessário para atingir 50 % de saturação do adsorbato) aumentou com o aumento da profundidade do leito para ambas as esferas, porque a coluna demora mais para ficar saturada com o aumento da altura do leito utilizado (LAKSHMIPATHY; SARADA, 2015). Para o modelo de Adams-Bohart, o  $K_{AB}$  diminuiu com o aumento da altura do leito, e este modelo sugere que a difusão superficial controla a adsorção.

Ao comparar os valores de  $R^2$  da Tabela 12, percebe-se que o modelo de Thomas foi o que melhor que se ajustou aos dados experimentais. Isso indica que a cinética de segunda ordem e a isoterma de Langmuir são predominantes, além de indicar que a diminuição da taxa de adsorção está relacionada ao rompimento do leito.

A Tabela 13 apresentam os parâmetros da análise do modelo BDST para a adsorção de antocianinas na coluna de leito fixo.

<i>C</i> <sub>0</sub> / <i>C</i>	<i>a</i> ' (min/cm)	t <sub>b,previsto</sub> (min)	t <sub>b,medido</sub> (min)	£ (%)				
Esferas de alginato								
2 mL min <sup>-1</sup> , 250 mg L <sup>-1</sup>								
0,5	$6,1 \pm 0,4$	$54,1\pm0,7^{\mathrm{A}}$	$45,0\pm1,\!4^{\rm B}$	$20,3 \pm 0,6$				
0,95	$52{,}5\pm0{,}7$	$316{,}3\pm0{,}8^{\mathrm{B}}$	$445,0 \pm 1,6^{A}$	$\textbf{-28,9} \pm \textbf{0,8}$				
4 mL min <sup>-1</sup> , 250 mg L <sup>-1</sup>								
0,5	$1,1 \pm 0,2$	$3{,}7\pm0{,}3^{\rm B}$	$4{,}9\pm0{,}3^{\rm A}$	$-26,00 \pm 0,6$				
0,95	$8,7\pm0,9$	$89,1\pm0,\!4^{\text{B}}$	$124{,}9\pm0{,}9^{\rm A}$	$-28,7 \pm 0,4$				
Esferas de quitosana								
2 mL min <sup>-1</sup> , 250 mg L <sup>-1</sup>								
0,5	$3,\!38\pm0,\!3$	$29{,}16\pm0{,}5^{\rm A}$	$25{,}00\pm0{,}4^{\mathrm{B}}$	$16{,}64\pm0{,}6$				
0,95	$47{,}23\pm0{,}4$	$307{,}38\pm0{,}5^{\mathrm{B}}$	$400{,}00\pm0{,}4^{\mathrm{A}}$	$-23,15 \pm 0,6$				
4 mL min <sup>-1</sup> , 250 mg L <sup>-1</sup>								
0,5	$0,57\pm0,2$	$3{,}34\pm0{,}3^{\mathrm{A}}$	$2{,}74\pm0{,}2^{\mathrm{B}}$	$22,\!18\pm0,\!8$				
0,95	$7,\!85\pm0,\!4$	$87{,}48\pm0{,}8^{\rm B}$	$112,\!31\pm0,\!8^{\rm A}$	$-22,11 \pm 0,4$				

**Tabela 13** – Parâmetros para o modelo BDST na altura de 15 cm e vazões de 2 mL min<sup>-1</sup> e de  $4 \text{ mL min}^{-1}$ .

\*Média ± erro padrão (n=3). Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa (p <0,05).

A análise BDST foi usada para prever o tempo de ruptura para 5 % e 90 %. Isso é útil para prever os parâmetros de uma nova vazão sem a necessidade de vários testes durante o escalonamento do processo. O erro,  $\varepsilon$  (%), entre o tempo de ruptura previsto e o experimental foi entre 29 % e 20 % para as esferas de alginato e entre 17 % e 22 % para as esferas de quitosana. Ang et al. (2020) relataram um erro máximo de 27 % e Han et al. (2009) uma discrepância de 58 %. O aumento da vazão reduziu o tempo de ruptura. A vazão está associada ao tempo de contato entre as antocianinas e o adsorvente. Assim, uma taxa de fluxo mais baixa pode diminuir a resistência à difusão.

As esferas de quitosana ou alginato apresentaram umidades iniciais elevadas, antes e após a adsorção das antocianinas, conforme apresentado na Tabela 14. Assim foi necessário reduzir a umidade das esferas, pois, a maioria dos microrganismos que causam deterioração ou transmitem doenças por alimentos, crescem com atividade de água ( $a_w$ ) de 0,91 a 0,99, e elevada umidade. Embora não haja uma relação linear entre o teor de água e a atividade de água, porém, a secagem é uma forma eficaz de reduzir a  $a_w$ , pois a redução do teor de água afeta a atividade de água até certo ponto. Juven et al. (1984) mostraram que para alguns produtos perecíveis, a redução da umidade para 10,1 % inibiu o crescimento de Salmonella Serotypes.

	Umidade (%, b.s.)				
	Inicial	Bandeja, 40 °C,	Bandeja, 40 °C,	Vácuo, 40 °C, 12 h	
	Inicial	24 h	48 h		
Esferas de	$02.0 \pm 0.4$ A	$20,7\pm0,4^{\rm B}$	$15.8 \pm 0.5^{\circ}$	$9{,}4\pm0{,}3^{\rm D}$	
alginato	92,0 ± 0,4		$15,8 \pm 0,5$		
Alginato com	997 + 0 2A	$19,1\pm0,4^{\rm B}$	$14.2 \pm 0.0^{\circ}$	81 + 0 <b>2</b> D	
antocianinas	$88,7 \pm 0,5^{12}$		$14,2 \pm 0,9^{-1}$	$8,1 \pm 0,2^{-1}$	
Esferas de	900±0 <b>5</b> A	$18,8 \pm 0,2^{B}$	145 ± 0.20	$7.2 \pm 0.2$ D	
quitosana	$89,0 \pm 0,3^{12}$		$14,3 \pm 0,2^{-1}$	$7,2 \pm 0,2^{2}$	
Quitosana com	0 <b>5</b> 0 ± 0 4A	$17.2 \pm 0.4B$	$12.2 \pm 0.20$	$6,4\pm0,3^{\mathrm{D}}$	
antocianinas	$03,0 \pm 0,4^{11}$	$17,2 \pm 0,4^{2}$	$13,2 \pm 0,3^{\circ}$		

**Tabela 14 -** Umidade para as esferas de algianto e quitosana com e sem antocianinas secas avácuo e em bandeja com ar forçado.

\*Média ± erro padrão (n=3). Diferentes letras na mesma linha indicam diferença significativa (p <0,05).

Observando a Tabela 14, percebe-se que a secagem com ar forçado das esferas de ambos os biopolímeros não foi efetiva, pois não alcançou uma umidade de menor que 12 % nos tempos de secagem. A secagem por convecção forçada só conseguiu reduzir o teor de

umidade das esferas de alginato ou quitosana com antocianinas para 14,5 % e 13,2 % em 48 h, respectivamente. Os alimentos que possuem aproximadamente entre 15 % e 30 % de teor de umidade em base seca são referidos como "alimentos de umidade intermediária". Esses alimentos são estáveis na prateleira sem refrigeração (QIU et al., 2019). No entanto,  $a_w$  inferior a 0,6 inibe qualquer proliferação microbiana, e geralmente é obtida em alimentos com umidade inferior a 15 % (GRANT, 2004). Além disso, a umidade comercial para quitosana é de 10 % (DOTTO; SOUZA; PINTO, 2011b). A secagem a vácuo conseguiu reduzir a umidade das esferas para menos de 10% em um relativo tempo curto. A Figura 9 mostra a umidade das esferas antes e pós adsorção secas a vácuo em relação ao tempo.

Como pode ser visto na Figura 9 na secagem a vácuo a 40° C com pressão de 110 mmHg abs, as esferas de alginato com antocianinas atingiram 10 % de umidade em torno de 350 min e as esferas de quitosana com antocianinas em torno de 230 min. Assim, a secagem a vácuo pode ter seu tempo reduzido, e isso é importante, especialmente no caso da quitosana. O prolongamento do tempo pode favorecer alterações na cor das esferas de quitosana, normalmente essa alteração é resultado de reações químicas, como a reação de Millard, que utiliza açúcar redutor e aminoácidos como precursores (BAGHERI; RADI; AMIRI, 2019). Mayachiew e Devahastin (2010) obtiveram um teor de umidade de 14% para filmes de quitosana secos a vácuo a 70 °C por 85 min, e Thakhiew et al. (2010) também secaram filmes de quitosana e alcaçaram um teor de umidade de 14% para secagem a vácuo a 90 °C por 45 min.

100 Ŧ 90 A) Ŧ 80 Vácuo 40 °C 70 • Quitosana 60 A Quitosana + antocianinas т \$ 50 ; T 40 ÷ 1 30 , T 20 II IT-10 \*\*\*\*\*\*\*\*\*\*\* \*\*\*\*\*\* 0 0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 700 550 600 650 t (min) 100 İ I x 90 B) T I 80 T Vácuo 40 °C I Alginato 70 T I Alginato + antocianinas r 60 I \$ 50 I I I I 40 II 30 I x 20 10 Ŧ T ŦI Ŧ 0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 700 600 650 t (min)

Figura 9 – Curvas de secagem para as esferas de quitosana (A) e de alginato (B) com e sem antocianinas a vácuo.

\*Média  $\pm$  erro padrão (n=3).

#### 5. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi concentrar antocianinas de cascas de uva *Pinot Noir* em esferas de quitosana ou alginato por adsorção em batelada e coluna de leito fixo, utilizando diferentes condições de meio. O estudo da adsorção descontinua determinou as condições a serem usadas no estudo de adsorção contínua em leito fixo. Posteriormente, realizou-se a secagem das esferas de alginato ou quitosana com e sem antocianinas em bandeja usando convecção forçada de ar e a vácuo.

O estudo da adsorção em batelada foi realizado para a caracterização das esferas de quitosana ou alginato, antes e depois da adsorção de antocianinas, e para a avaliação da operação de adsorção pelas isotermas de equilíbrio, parâmetros termodinâmicos e cinéticos. Os termogramas TGA demonstraram que na adsorção de antocianinas, as esferas de quitosana melhoraram a estabilidade térmica das antocianinas. Em pH 8, as esferas de quitosana atingiram a maior capacidade de adsorção e porcentagem de remoção, enquanto, para as esferas de alginato foram alcançados em pH 4. As esferas de quitosana apresentaram comportamentos lineares para as curvas de isotermas de adsorção, porém, as curvas das esferas de alginato não apresentaram nenhuma característica linear. Os comportamentos endotérmico e físico da adsorção em batelada foram observados tanto para as esferas de quitosana quanto de alginato.

Na adsorção em coluna de leito fixo, a maior capacidade de adsorção e porcentagem de remoção foram obtidas para uma altura de leito de 15 cm, em ambas as esferas dos biopolímeros. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais na adsorção em leito fixo foi o modelo de Thomas, isso significou que a cinética de segunda ordem foi predominante e a isoterma de Langmuir deve ser estabelecida no equilíbrio. O aumento da taxa de fluxo de 2 mL min<sup>-1</sup> para 4 mL min<sup>-1</sup> para altura de leito de 15 cm reduziu o tempo de ruptura.

A secagem convencional por convecção forçada nas condições utilizadas de temperatura (40 °C) e tempo (24 h e 48 h) não foi eficaz para atingir o teor de umidade comercial (<10%). Entretanto, a secagem a vácuo a 40 °C e pressão de 110 mmHg abs, reduziu a umidade das esferas de alginato ou quitosana com antocianinas para abaixo de 10% em 350 min e 230 min, respectivamente. Assim, esferas de quitosana ou alginato foram promissoras para a concentração de antocianinas, pois alginato e quitosana interagiram com diferentes estruturas das antocianinas.

# 6. RESÍDUOS GERADOS E DESTINO

Os resíduos gerados foram soluções de antocianinas, ácido acético, etanol, NaOH, CaCl<sub>2</sub> e NaCl. Algumas soluções foram neutralizadas e outras recuperadas. Além disso, os resíduos das cascas de uva gerados foram descartados em lixeiras para material orgânico. Os resíduos provenientes da produção de quitosana foram devidamente descartados, as soluções foram neutralizadas ou diluídas para valores aceitáveis.
## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHOU, J. L.; ZHANG, J.; LIANG, S.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, [S. I.], v. 229, p. 78-87, 2017.

AEDÍN, C.; O'REILLY, E. J.; KAY, C.; SAMPSON, L.; FRANZ, M.; FORMAN, J.; CURHAN, G.; RIMM, E.B. Habitual intake of flavonoid sub classes and incident hypertension in adults. **The American Journal of Clinical Nutrition**, [S. I.], v. 93, p. 338-347, 2011.

AMR, A.; AL-TAMIMI, E. Stability of the crude extracts of *Ranunculus asiaticus* anthocyanins and their use as food colourants. **International Journal of Food Science and Technology**, [S. I.], v. 42, p. 985-991, 2007.

ANG, T. N.; YOUNG, B. R.; TAYLOR, M.; BURRELL, R.; AROUA, M. K.; BAROUTIAN, S. Breakthrough analysis of continuous fixed-bed adsorption of sevoflurane using activated carbons. **Chemosphere**, [S. I.], v. 239, p. 124839, 2020.

ÁVILA, M. F.; BUENO, P. D. F.; PINTO, L. A. A.; LOPES, T. J.; FELIPE, C. A. S. Parametrization of particle coating process with chitosan in spouted bed. **Particulate Science and Technology**, [S. I.], v. 38, p. 54-62, 2020.

AWIKA, J. M.; ROONEY, L. W.; WANISKA, R. D. Anthocyanins from black sorghum and their antioxidant properties. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 90, p. 293-301, 2005.

BAGCHI, D.; GARG, A.; KROHN, R. L.; BAGCHI, M.; BAGCHI, B. J.; BALMOORI, J. Protective effects of grape seed proanthocyanidins and selected antioxidants against TPA-induced hepatic and brain lipid peroxidation and DNA fragmentation, and peritoneal macrophage activation in mice. **General Pharmacology**, [S. I.], v. 30, p. 771-776, 1998.

BAGHERI, F.; RADI, M.; AMIRI, S. Drying conditions highly influence the characteristics of glycerol-plasticized alginate films. **Food Hydrocolloids**, [S. I.], v. 90, 162-171, 2019.

BAKOWSKA-BARCZAK, A. Acylated anthocyanins as stable, natural food colorants – A review. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, [S. I.], v. 14, p. 107-116, 2005.

BANERJEE, S.; SHARMA, G. C.; GAUTAMA, R. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; UPADHYAY, S. N. Removal of malachite green, a hazardous dye from aqueous solutions using *Avena sativa* (oat) hull as a potential adsorbent. **Journal of Molecular Liquids**, [S. I.], v. 213, p. 162-172, 2016.

BAYRAMOGLU, G.; ALTINTAS, B.; ARICA, M. Y Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, [S. I.], v. 152, p. 339-346, 2009.

BELL, L.; LAMPORT, D. J.; BUTLER, L. T.; WILLIAMS, C. M. A study of glycaemic effects following acute anthocyanin-rich blueberry sup plementation in healthy young adults. **Food & function journal**, [S. I.], v. 8, p. 3104-3110, 2017.

BERTONI, F. A.; GONZÁLEZ, J. C.; GARCÍA, S. I.; SALA, L. F.; BELLÚ, S. E. Application of chitosan in removal of molybdate ions from contaminated water and groundwater. **Carbohydrate Polymers**, [S. I.], v. 180, p. 55-62, 2018.

BOULTON, R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: A critical review. American Journal of Enology and Viticulture, [S. I.], v. 52, p. 67-87, 2001.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 58, p. 103-109, 1997.

CACACE, J. E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**, [S. I.], v. 59, p. 379-389, 2003.

CADAVAL JR., T. R. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Equilibrium isotherms, thermodynamics and kinetic studies for the adsorption of food azo dyes onto chitosan films. **Chemical Engineering Communications**, [S. I.], v. 202, p. 1316-1323, 2015.

CALLERY, O.; HEALY, M. G.; ROGNARD, F.; BARTHELEMY, L.; BRENNAN, R. B. Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments. **Water Research**, [S. I.], v. 101, p. 429-440, 2016.

CAMARA, A. S.; LÜTKE, S. F.; PINHEIRO, C. P.; VIEIRA, M. L. G.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Chitosan-coated sand and its application in a fixed-bed column to remove dyes in simple, binary, and real systems. **Environmental Science and Pollution Researc**, [S. I.], v. 27, p. 37938-37945, 2020.

CAO, G.; MUCCITELLI, H. U.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; PRIOR, R. L. Anthocyanins are absorbed in glycated forms in elderly women: A pharmacokinetic study. **The American Journal of Clinical Nutrition**, [S. I.], v. 73, p. 920-926, 2001.

CARVALHO, V. V. L.; GONÇALVES, J. O.; SILVA, A.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; LOPES, T. J. Separation of anthocyanins extracted from red cabbage by adsorption onto chitosan films. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. I.], v. 131, p. 905-911, 2019.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 113, p. 859-871, 2009.

CATALDOA, S.; GIANGUZZAA, A.; MILEA, D.; MURATOREA, N.; PETTIGNANO, A. Pb (II) adsorption by a novel activated carbon–alginate composite material. A kinetic and equilibrium study. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. I.], v. 92, p. 769-778, 2016.

CHEN, Z. Y.; CHAN, P. T.; HO, K. Y.; FUNG, K. P.; WANG, J. Antioxidant activity of natural flavonoids is governed by number and location of their aromatic hydroxyl groups. **Chemistry and Physics of Lipids**, [S. I.], v. 79, p. 157-163, 1996.

CHEN, Y.; CHUNG, Y.; WANG, L. W.; CHEN, K. T.; LI, S. Y. Antibacterial properties of chitosan in waterborne pathogen. Journal of Environmental Science and Health, [S. I.], v. 37, p. 1379-1390, 2002.

CHEN, C. Y.; CHEN, C. C.; CHUNG, Y. C Removal of phthalate esters by cyclodextrinlinked chitosan bead. **Bioresource Technology**, [S. I.], v. 98, p. 2578-2583, 2007.

CHEN, L. L.; JIANG, B. W.; ZHONG, C. G.; ZHANG, L. H.; TENG, M.; ZHANG, Q. Chemoprevention of colorectal cancer by black raspberry anthocyanins involved the modulation of gut microbiota and SFRP2 demethylation. **Carcinogenesis**, [S. I.], v. 39, p. 471-481, 2018.

CHING, S. H.; BANSAL, N.; BHANDARI, B. Alginate gel particles: a review pf production techniques and physical properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [S. I.], v. 57, p. 1133-1152, 2017.

CHOI, J. W.; LEE, S. H. Phosphate separation from aqueous solution using a chitosan-based biodegradable ion exchanger. **Phosphorus Recovery and Recycling**, [S. I.], v. 34, p. 483-496, 2019.

CHOWDHURY, Z. Z.; ZAIN, S. M.; RASHID, A. K.; RAFIQUE, R. F.; KHALID, K. Breakthrough curve analysis for column dynamics sorption of Mn(II) ions from wastewater by using Mangostana garcinia peel-based granular-activated carbon. **Journal of Chemistry**, [S. I.], v. 959761, p. 1-9, 2013.

CHU, K. H. Fixed bed sorption: setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. Journal of Hazardous Materials, [S. I.], v. 177, p. 1006-1012, 2010.

CLIFFORD, M. N. Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture, [S. I.], v. 80, p. 1063-1072, 2000.

CORTELL, J. M.; HALBLEIB, M.; GALLAGHER, A. V.; RIGHETTI, T. L.; KENNEDY, J. A. Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. Cv. *Pinot Noir*) Anthocyanins. 2. Anthocyanins and pigmented polymers in wine. Journal of Agricultural and Food chemistry, [S. I.], v. 55, p. 6585-6595, 2007.

DA COSTA, C. T.; NELSON, B. C.; MARGOLIS, S. A.; HORTON, D. Separation of blackcurrant anthocyanins by capillary zone electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, [S. I.], 799(1-2), 321-327, 1998.

DARRABIE, M. D.; KENDALL, W. F.; OPARA, E. C. Effect of alginate composition and gelling cation on microbead swelling. **Journal of Microencapsulation**, [S. I.], v. 23, p. 613-621, 2006.

DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S. I.], v. 138, p. 139-145, 2017a.

DARWEESH, T. M.; AHMED, M. J. Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [S. I.], v. 50, p. 159-166, 2017b.

DE FRANCO, M. A. E.; DE CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M; DE PELEGRINI SOARES, R.; FERIS, L. A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modeling. **Journal of Cleaner Production**, [S. I.], v. 161, p. 947-956, 2017.

DENG, H.; LI, Y.; WU, L.; MA, X. The novel composite mechanism of ammonium molybdophosphate loaded on silica matrix and its ion exchange breakthrough curves for cesium. **Journal of Hazardous Materials**, [S. I.], v. 324, p. 348-356, 2017.

DIMITROVSKA, M.; BOCEVSKA, M.; DIMITROVSKI, D.; MURKOVIC, M. Anthocyanin composition of *Vranec, Cabernet Sauvignon, Merlot* and *Pinot Noir* grapes as indicator of their varietal differentiation. **European Food Research and Technology**, [S. I.], v. 232, p. 591-600, 2011.

DONATI, I.; HOLTAN, S.; MORCH, Y. A.; BORGOGNA, M.; DENTINI, M.; SKJAK-BRÆK, G. New hypothesis on the role of alternating sequences in calcium-alginate gels. **Biomacromolecules**, [S. I.], v. 6, p. 1031-1040, 2005.

DONG, Y.; LIN, H. Competitive adsorption of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by modified beer lees in a fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. I.], v. 111, p. 263-269, 2017.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; MOURA, J. M.; MOURA, C. M.; PINTO, L. A. A. Influence of drying techniques on the characteristics of chitosan and the quality of biopolymer films. **Drying Technology**, [S. I.], v. 29, p. 1784-1791, 2011a.

DOTTO, G. L.; SOUZA, V. C.; PINTO, L. A. A. Drying of chitosan in a spouted bed: The influences of temperature and equipment geometry in powder quality. **LWT - Food** Science and Technology, [S. I.], v. 44, p. 1786-1792, 2011b.

DONNER, H.; GAO, L.; MAZZA, G. Separation and characterization of simple and malonylated anthocyanins in red onions, *Allium cepa* L. **Food Research International**, [S. I.], v. 30, p. 637-643, 1997.

DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. **Food Hydrocolloids**, [S. I.], v. 25, p. 251-256, 2011.

EIRO, M. J.; HEINONEN, M. Anthocyanin color behavior and stability during storage: effect of intermolecular copigmentation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. I.], v. 50, p. 7461-7466, 2002.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105, p. 314-320, 2011.

ELWAKEEL, K. Z. Removal of Reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. **Journal of Hazardous Materials**, [S. I.], v. 167, p. 383-392, 2009.

ESFANDIAN, H.; SAMADI-MAYBODI, A.; KHOSHANDAM, B.; PARVINI, M. Experimental and CFD modeling of diazinon pesticide removal using fixed bed column with Cu-modified zeolite nanoparticle. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. I.], v. 75, p. 164-173, 2017.

FADZIL, F.; IBRAHIM, S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of lead(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: batch and column studies. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. I.], v. 100, p. 1-8, 2016.

FLESCHHUT, J.; KRATZER, F.; RECHKEMMER, G.; KULLING, S. E. Stability and biotransformation of various dietary anthocyanins in vitro. **European Journal of Nutrition**, [S. I.], v. 45, p. 7-18, 2006.

FOSSEN, T.; ANDERSEN, Ø. M. Anthocyanins from red onion, *Allium cepa*, with novel aglycone. **Phytochemistry**, [S. I.], v. 62, p. 1217-1220, 2003.

GACESA, P. Alginates. Carbohydrate Polymers, [S. I.], v. 8, p. 161-182, 1988.

GAO, R.; JING, P.; RUAN, S.; ZHANG, Y.; ZHAO, S.; CAI, Z.; QIAN, B. Removal of offflavours from radish (*Raphanus sativus* L.) anthocyanin-rich pigments using chitosan and its mechanism(s). **Food Chemistry**, [S. I.], v. 146, p. 423-428, 2014.

GE, J.; YUE, P.; CHI, J.; LIANG, J.; GAO, X. Formation and stability of anthocyaninsloaded nanocomplexes prepared with chitosan hydrochloride and carboxymethyl chitosan. **Food Hydrocolloids**, [S. I.], v. 74, p. 23-31, 2018.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. New York: PTR Prentice Hall, 1993.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical Engineering Journal**, [S. I.], v. 14, p. 217-225, 2003.

GOLIE, W. M.; UPADHYAYULA, S. Continuous fixed-bed column study for the removal of nitrate from water using chitosan/alumina composite. Journal of Water Process Engineering, [S. I.], v. 12, p. 58-65, 2016.

GRANT, W. D. Life at low water activity. **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, [S. I.], v. 359, p. 1448, 2004.

HAN, R.; WANG, Y.; ZHAO, X.; WANG, Y.; XIE, F.; CHENG, J.; TANG, M. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Desalination**, [S. I.], v. 245, p. 284-297, 2009.

HAN, M. H.; KIM, H. J.; JEONG, J. W.; PARK, C.; KIM, B. W.; CHOI, Y. H. Inhibition of adipocyte differentiation by anthocyanins iso lated from the fruit of vitis coignetiae pulliat is associated with the activation of AMPK signaling pathway. **Toxicology Research**, [S. I.], v. 34, p. 13-21, 2018.

HASANZADEH, M.; ANSARI, R.; OSTOVAR, F. Synthesis and application of CeO2/sawdust nanocomposite for removal of As(III) ions from aqueous solutions using a fixed bed column system. **Global NEST Journal**, [S. I.], v. 19, p. 7-16, 2016.

HAUG, A.; LARSEN, B.; SMIDSRØT, O. Studies on the sequence of uronic acid residues in alginic acid, Acta Chemica Scandinavica, [S. I.], v. 21, p. 691–704, 1967.

HE, J.; GIUSTI, M. M. Anthocyanins: natural colorants with health-promoting properties. Annual Review of Food Science and Technology, [S. I.], v. 1, p. 163-187, 2010.

HE, K.; LI, X.; CHEN, X. Evaluation of antidiabetic potential of selected traditional chinese medicines in STZ-induced diabetic mice. **Journal of Ethnopharmacology**, [S. I.], v. 137, p. 1135-1142, 2011.

HE, B.; GE, J.; YUE, P.; YUE, X. Y.; FU, R.; LIANG, J.; GAO, X. Loading of anthocyanins on chitosan nanoparticles influences anthocyanin degradation in gastrointestinal fluids and stability in a beverage. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 221, p. 1671-1677, 2017.

HEINONEN, I. M.; MEYER, A. S.; FRANKEL, E. N. Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, [S. I.], v. 46, p. 4107-4112, 1998.

HEREDIA, F. J.; FRANCIA-ARICHA, E. M.; RIVAS-GONZALO, J. C.; VICARIO, I. M.; SANTOS- BUELGA, C. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes – I. pH effect. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 63, p. 491-498, 1998.

IGWE, E. O.; CHARLTON, K. E.; PROBST, Y. C. Usual dietary anthocyanin intake, sources and their association with blood pressure in a representative sample of Australian adults. **Journal of Human Nutrition and Dietetics**, [S. I.], v. 32, p. 578-590, 2019.

ISAAK, C. K.; PETKAU, J. C.; BLEWETT, H.; SIOW, Y. L. Lingonberry anthocyanins protect cardiac cells from oxi dative stressinduced apoptosis. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, [S. I.], v. 95, p. 904-910, 2017.

JANG, J.; LEE, D. S. Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system. **Bioresource Technology**, [S. I.], v. 218, p. 294-300, 2016.

JIAQI, L.; HONGBING, Z.; LI, S.; ZHANJUN, Y.; MIN, Q.; JIA, W.; SONGLI, S. Anthocyanins: promising natural products with diverse pharmacological activities. **Molecules**, [S. I.], v. 26, p. 3807, 2021.

JUNG, K. W.; JEONG, T. U.; CHOI, J. W.; AHN, K. H.; LEE, S. H. Adsorption of phosphate from aqueous solution using electrochemically modified biochar calcium-alginate beads:

batch and fixed-bed column performance. **Bioresource Technology**, [S. I.], v. 244, p.23-32, 2017.

JUVEN, B. J.; COX, N. A.; BAILEY, J. S.; THOMSON, J. E., CHARLES, O. W.; SHUTZE, J. V. Survival of salmonella in dry food and feed. Journal of Food Protection, [S. I.], v. 47, p. 445-448, 1984.

KAFSHGARI, F.; KESHTKAR, A. R.; MOUSAVIAN, M. A. Study of Mo (VI) removal from aqueous solution: application of different mathematical models to continuous biosorption data. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, [S. I.], v. 10, p. 1-11, 2013.

KAHKONEN, M. P.; HOPIA, A. I.; HEINONEN, M. Berry phenolics and their antioxidant activity. Journal of Agricultural and Food Chemistry, [S. I.], 49(8), 4076-4082, 2001.

KANOKPANONTA, S.; YAMDECHB, R.; ARAMWIT, P. Stability enhancement of mulberry-extracted anthocyanin using alginate/chitosan microencapsulation for food supplement application. **Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology**, [S. I.], v. 46, p. 773-782, 2017.

KAPASAKALIDIS, P. G.; RASTALL, R. A.; GORDON, M. H. Extraction of polyphenols from processed black currant (Ribes nigrum L.) residues. Journal of Agricultural and Food Chemistry, [S. I.], v. 54, p. 4016-4021, 2006.

KAY, C. C.; PEREIRA-CARO, G. P.; LUDWIG, I. A.; CLIFFORD, M. N. CROZIER, A. Anthocyanins and flavanones are more bioavailable than previously perceived: a review of recent evidence. **Annual Review of Food Science and Technology**, [S. I.], v. 8, p. 155-180, 2017.

KHAN, A. R.; ALWAHEAB, I. R.; ALHADDAD, A. A generalized equation for adsorption isotherms for multi-component organic pollutants in dilute aqueous solution. **Environmental Technology**, [S. I.], v. 17, p. 13, 1996.

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**, [S. I.], v. 61, p. 1-21, 2017.

KENNEDY, J. A.; WATERHOUSE, A. L. Analysis of pigmented high-molecular mass grape phenolics using ion-pair, normal-phase high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, [S. I.], v. 866, p. 25-34, 2000.

KIM, S. H.; SHON, H. K.; NGO, H. H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. I.], v. 16, p. 344-349, 2010.

KONG, J. M.; CHIA, L. S.; GOH, N. K.; CHIA, T. F.; BROUILLARD, R. Analysis and biological activities of anthocyanins. **Phytochemistry**, [S. I.], v. 64, p. 923-933, 2003.

KUMAR, S.; KOH, J. Physiochemical, optical and biological activity of chitosan-chromone derivative for biomedical applications. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. I.], v. 13, p. 6102-6116, 2012.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. **Journal of Cleaner Production**, [S. I.], v. 137, p. 1246-1259, 2016.

LAKSHMIPATHY, R.; SARADA, N. C. A fixed bed column study for the removal of Pb<sup>2+</sup> ions by watermelon rind. **Environmental Science: Water Research & Technology**, [S. I.], v. 1, p. 244-250, 2015.

LALEH, G. H.; FRYDOONFAR, H.; HEIDARY, R. The effect of light, temperature, pH and species on stability of anthocyanin pigments in four Berberis species. **Pakistan Journal of Nutrition**, [S. I.], v. 5, p. 90-92, 2006.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, [S. I.], v. 38, p. 2221, 1916.

LE, X. T.; HUYNH, M. T.; PHAM, T. N.; THAN, V. T.; TOAN, T. Q.; BACH, L. G.; TRUNG, N. Q. Optimization of total anthocyanin content, stability and antioxidant evaluation of the anthocyanin extract from Vietnamese Carissa Carandas L. Fruits. **Processes**, [S. I.], v. 7, p. 1-15, 2019.

LEE, J.; SKINKIS, P. A. Oregon '*Pinot noir*' grape anthocyanin enhancement by early leaf removal. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 139, p. 893-901, 2013.

LEMUS, J.; MOYA, C.; GILARRANZ, M. A.; RODRIGUEZ, J. J.; Palomar, J. Fixed-bed adsorption of ionic liquids onto activated carbon from aqueous phase. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. I.], v. 5, p. 5347-5351, 2017.

LIU, M.; HOU, L.; YU, S.; XI, B.; ZHAO, Y.; XIA, X. MCM-41 impregnated with A zeolite precursor: synthesis, characterization and tetracycline antibiotics removal from aqueous solution. **Chemical engineering journal**, [S. I.], v. 223, p. 678-687, 2013.

LIU, J.; ZHANG, Q.; WU, Z.; B, WU, J.; LI, J.; HUANG, L.; SUN, S. A high-performance alginate hydrogel binder for the Si/C anode of a Li-ion battery. **Chemical Communications**, [S. I.], v. 50, p. 6386-6389, 2014.

LIU, M.; DAI, .L.; SHI, H.; XIONG, S.; ZHOUA, C. In vitro evaluation of alginate/halloysite nanotube composite scaffolds for tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, [S. I.], v. 49, p. 700-712, 2015.

LIUDVINAVICIUTE D.; RUTKAITE R.; BENDORAITIENE, J.; KLIMAVICIUTE R.; DAGYS L. Formation and characteristics of alginate and anthocyanin complexes. International Journal of Biological Macromolecules, [S. I.], v. 164, p. 726-734. 2020.

LOYPIMAI, P.; MOONGNGARM, A.; CHOTTANOM, P. Thermal and pH degradation kinetics of anthocyanins in natural food colorant prepared from black rice bran. Journal of Food Science and Technology, [S. I.], v. 53, p. 461-470, 2016.

LU, Y.; FOO, L. Y. Unusual anthocyanin reactions with acetone leading to pyranoanthocyanin formation. **Tetrahedron Letters**, [S. I.], v. 42, p. 1371-1373, 2001.

MALEK, A.; FAROOQ, S. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. **AIChE Journal**, [S. I.], v. 42, p. 3191, 1996.

MARTÍN, J.; KUSKOSKI, E. M.; NAVAS, M. J.; ASUERO, A. G. Flavonoids-from biosynthesis to human health. London: IntechOpen, 2017.

MATSUFUJI, H.; OTSUKI, T.; TAKEDA, T.; CHINO, M.; TAKEDA, M. Identification of reaction products of acylated anthocyanins from red radish with peroxyl radicals. Journal of Agricultural and Food Chemistry, [S. I.], v. 51, p. 3157-3161, 2003.

MATSUMOTO, H.; INABA, H.; KISHI, M.; TOMINAGA, S.; HIRAYAMA, M.; TSUDA, T. Orally administered delphinidin 3-rutinoside and cyanidin 3-rutinoside are directly absorbed in rats and humans and appear in the blood as the intact forms. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. I.], v. 49, p. 1546-1551, 2001.

MATTIOLI, R.; FRANCIOSO, A.; MOSCA, L.; SILVA, P. Anthocyanins: a comprehensive review of their chemical properties and health effects on cardiovascular and neurodegenerative diseases. **Molecules**, [S. I.], v. 25, p. 3809, 2020.

MAYACHIEW, P. DEVAHASTIN, S. Effects of drying methods and conditions on release characteristics of edible chitosan films enriched with Indian gooseberry extract. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 118, p. 594-601, 2010.

MAZZA, G.; FUKUMOTO, L.; DELAQUIS, P.; GIRARD, B; EWERT, B. Anthocyanins, phenolics, and color of *Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir* wines from British Columbia. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. I.], v. 47, p. 4009-4017, 1999.

MAZZA, G.; KAY, C. D.; COTTRELL, T.; HOLUB, B. J. Absorption of anthocyanins from blueberries and serum antioxidant status in human subjects. Journal of Agricultural and Food Chemistry, [S. I.], v. 50, p. 45-48, 2002.

MENDOZA, J.; BASÍLIO, N.; FREITAS, V.; PINA, F. New procedure to calculate all equilibrium constants in flavylium compounds: application to the copigmentation of anthocyanins. **ACS Omega**, [S. I.], v. 4, p. 12058-12070, 2019.

MENG, M.; FENG, Y.; ZHANG, M.; LIU, Y.; JI, Y.; WANG, J. Highly efficient adsorption of salicylic acid from aqueous solution by wollastonite-based imprinted adsorbent: a fixed-bed column study. **Chemical Engineering Journal**, [S. I.], v. 225, p. 331-339, 2013.

METIVIER, R. P.; FRANCIS, F. J.; CLYDESDALE, F. M. Solvent extraction of anthocyanins from wine pomace. **Journal of Food Science**, [S. I.], v. 45, p. 1099-1100, 1980.

MILLAR, C. L.; DUCLOS, Q.; BLESSO, C. N. Effects of dietary flavonoids on reverse cholesterol transport, hdl metabolism, and hdl function. Advances in Nutrition, [S. I.], v. 8, p. 226-239, 2017.

MIRALLES, N.; VALDERRAMA, C.; CASAS, I.; MARTINEZ, M.; FLORIDO, A. Cadmium and lead removal from aqueous solution by grape stalk wastes: modeling of a fixedbed column. **Journal of Chemical & Engineering Data**, [S. I.], v. 55, p. 3548-3554, 2010.

MISSANG, E. C.; GUYOT, S.; RENARD, C. M. G. C. Flavonols and anthocyanins of bush butter, *Dacryodes edulis* (G. Don) H.J. Lam, Fruit. Changes in their composition during ripening. Journal of Agricultural and Food Chemistry, [S. I.], v. 51, p. 7475-7480, 2003.

MOHAMMADI, A.; DAEMI, H.; BARIKANI, M. Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. I.], v. 69, p. 447-455, 2014.

MOHAN, S.; SINGH, D. K.; KUMAR, V.; HASAN, S. H. Modelling of fixed bed column containing graphene oxide decorated by MgO nanocubes as adsorbent for Lead(II) removal from water. **Journal of Water Process Engineering**, [S. I.], v. 17, p. 216-228, 2017.

MORAZZONI, P.; BOMBARDELLI, E. Vaccinium myrtillus L. Fitoterapia, [S. I.], v. 67, p. 3-29, 1996.

MOURA, J. M.; FARIAS, B. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, C. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Preparation of chitosan with different characteristics and its application for biofilms production. **Journal Polymer Environment**, [S. I.], v. 23, p. 470-477, 2015.

MÜLLER-MAATSCH, J.; GURTNER, K.; CARLE, R.; STEINGASS, C. B. Investigation into the removal of glucosinolates and volatiles from anthocyanin-rich extracts of red cabbage. **Food Chemistry**, [S. I.], v. 278, p. 406-414, 2019.

NADAVALA, S. K.; SWAYAMPAKULAA, K.; BODDUB, V. M.; ABBURI, K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan–calcium alginate blended beads. **Journal of Hazardous Materials**, [S. I.], v. 162, p. 482-489, 2009.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELIA, M.; POUYA, E. S. Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: a fixed-bed column study. **Applied Surface Science**, [S. I.]. v. 375, p. 144-153, 2016.

NIELSEN, I. L. F.; DRAGSTED, L. O.; RAVN-HAREN, G.; FREESE, R.; RASMUSSEN, S. E. Absorption and excretion of black currant anthocyanins in humans and watanabe heritable hyperlipidemic rabbits. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. I.], v. 51, p. 2813-2820, 2003.

PHANG, Y.; CHEE, S.; LEE, C.; THE, Y. Thermal and microbial degradation of alginatebased superabsorbent polymer. **Polymer Degradation and Stability**, [S. I.], v. 96, p. 1653-1661, 2011.

PHIPPEN, W. B.; SIMON, J. E. Anthocyanins in Basil (*Ocimum basilicum* L.). Journal of Agricultural and Food Chemistry, [S. I.], v. 46, p. 1734-1738, 1998.

PINHEIRO, C. P.; MELLO, T. G.; VIEIRA, M. L. G.; PINTO, L. A. A. Chitosan-coated different particles in spouted bed and their use in dye continuous adsorption system. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. I.], v. 26, p. 28510-28523, 2019.

PINHEIRO, C. P.; MOREIRA, L. M. K.; ALVES, S. S.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Anthocyanins concentration by adsorption onto chitosan and alginate beads: isotherms, kinetics and thermodynamics parameters. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. I.], v. 166, p. 934-939, 2021.

POURRAT, H.; BASTIDE, P.; DORIER, P.; TRONCHE, P. Preparation and therapeutic activity of some anthocyanin glycosides. **Chimica Therapeutica Journal**, [S. I.], v. 2, p. 33-8, 1967.

QIU, L.; ZHANG, M.; TANG, J.; ADHIKARI, B.; CAO, P. Innovative technologies for producing and preserving intermediate moisture foods: A review. **International Food Research Journal**, [S. I.], v. 116, p. 90-102, 2019.

RAHMAN, N.; KHAN, M. F. Nitrate removal using poly-o-toluidine zirconium (IV) ethylenediamine as adsorbent: batch and fixed-bed column adsorption modeling. **Journal of Water Process Engineering**, [S. I.], v. 9, p. 254-266, 2016.

RECORD, I. R.; DREOSTI, I. E.; MCINERNEY, J. K. Changes in plasma antioxidant status following consumption of diets high or low in fruit and vegetables or following dietary supplementation with an antioxidant mixture. **British Journal of Nutrition**, [S. I.], v. 85, p. 459-464, 2001.

REIN, M. **Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins**. 2005. 87f. Dissertação (PhD em Quimica dos Alimentos) - Universidade de Helsinki. Helsinki, 2005.

RICE-EVANS, C. A.; MILLER, N. J.; PAGANGA, G. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. **Free Radical Biology and Medicine**, [S. I.], v. 20, p. 933-956, 1996.

SANCHO, J. L. S.; RODRÍGUEZ, A. R.; TORRELLAS, S. Á.; RODRÍGUEZ, J. G. Removal of na emerging pharmaceutical compound by adsorption in fixed bed column. **Desalination, Water Treatment** [S. I.], v. 45, p. 305-314, 2012.

SANDHU, A. K.; HUANG, Y.; XIAO, D.; PARK, E.; EDIRISINGHE, I.; BURTON-FREEMAN, B. Pharmacokinetic characterization and bioavailability of strawberry anthocyanins relative to meal intake. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. I.], v. 64, p. 4891-4899, 2016.

SEBASTIAN, R.S.; ENNS, C.W.; GOLDMAN, J.D.; MARTIN, C.L.; STEINFELDT, L.C.; MURAYI, T.; MOSHFEGH, A. J. New database facilitates characterization of flavonoid intake, sources, and positive associations with diet quality among U.S. adults. **Journal of Nutrition**, [S. I.], v. 145, p. 1239-48, 2015.

SEIDEL, A.; GELBIN, D. On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon. **Chemical Engineering Science**, [S. I.], v. 43, p. 79, 1988.

SEIDEL-MORGENSTERN, A.; GUIOCHON, G. Modeling of the competitive isotherms and the chromatographic-separation of 2 enantiomers. **Chemical Engineering Science**, [S. I.], v. 48, p. 2787, 1993.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. I.], v. 92, p. 961-988, 2014.

SINGH, D. K.; KUMAR, V.; MOHAN, S.; BANO, D.; HASAN, S. H. Breakthrough curve modeling of graphene oxide aerogel packed fixed bed column for the removal of Cr (VI) from water. **Journal of Water Process Engineering**, [S. I.], v. 18, p. 150-158, 2017.

SMARANDA, C.; POPESCU, M.-C.; BULGARIU, D.; MĂLUT, T.; GAVRILESCU, M. Adsorption of organic pollutants onto a Romanian soil: column dynamics and transport. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. I.], v. 108, p. 108-120, 2017.

SOARES, J. P.; SANTOS, J. E.; CHIERICE, G. O.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt. **Eclética Química**, [S. I.], v. 29, p. 2, 2004.

SONG, S. T.; HAU, Y. F.; SAMAN, N.; JOHARI, K.; CHEU, S. C.; KONG, H.; MAT, H. Process analysis of mercury adsorption onto chemically modified rice straw in a fixed bed adsorber. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. I.], v. 4, p. 1685-1697, 2016.

SOTELO, J. L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: pH influence and desorption studies. **Chemical Engineering Journal**, [S. I.], v. 228, p. 102-113, 2013.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJ, J. C. Batch and fixed bed column studies on phenolic adsorption from wine vinasses by polymeric resins. **Journal of Food Engineering**, v. 209, p. 52–60, 2017.

STERNAD, L. M. S.; TROST, K.; SIVILOTTI, P.; VRHOVSEK, U. *Pinot Noir* grape colour related phenolics as affected by leaf removal treatments in the Vipava Valley. **Journal of Food Composition and Analysis**, [S. I.], v. 24, p. 777-784, 2011.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, [S. I.], v. 74, p. 25-48, 2017.

TAYLOR, C.; WALLACE, M.; MONICA, G. Anthocyanins. Advances in Nutrition, [S. I.], v. 6, p. 620-622, 2015.

THAKHIEW, W.; DEVAHASTIN, S.; SOPONRONNARIT, S. Effects of drying methods and plasticizer concentration on some physical and mechanical properties of edible chitosan films. **Journal of Food Engineering**, [S. I.], v. 99, p. 216-224, 2010.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. Journal of the American Chemical Society, [S. I.], v. 66, p. 1664-1666, 1944

TIAN, Y.; GAO, B.; MORALES, V. L.; CHEN, H.; WANG, Y.; LI, H. Removal of sulfamethoxazole and sulfapyridine by carbon nanotubes in fixed-bed columns. **Chemosphere**, [S. I.], v. 90, p. 2597-2605, 2013.

TOLAIMATE, A.; DESBRIÈRES, J.; RHAZI, M.; ALAGUI, A.; VINCENDON, M.; VOTTERO, P. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. **Polymer**, [S. I.], v. 41, p. 256-269, 2000.

TURTURICA, M.; OANCEA, A. M., RÂPEANU, G.; BAHRIM, G. Anthocyanins: naturally occurring fruit pigments with functional properties. **The Annals of the University Dunarea De Jos of Galati- Fascicle VI - Food Technology**, [S. I.], v. 39, p. 9-24, 2015.

ULLAH, R.; KHAN, M.; SHAH, S. A.; SAEED, K.; KIM, M. O. Natural antioxidant anthocyanins — a hidden therapeutic candidate in metabolic disorders with major focus in neurodegeneration. **Nutrients**, [S. I.], v. 11, p. 1195, 2019.

VIEIRA, M. L. G.; PINHEIRO, C. P.; SILVA, K. A.; LUTKE, S. F.; CADAVAL, T. R. S.; DOTTO, G.; PINTO, L. A. A. Chitosan and cyanoguanidine crosslinked chitosancoated glass beads and its application in fixed bed adsorption. **Chemical Engineering Communications**, [S. I.], v. 206, p. 1474-1486, 2019.

WANG, W. D.; XU, S. Y. Degradation kinetics of anthocyanins in blackberry juice and concentrate. Journal of Food Engineering, [S. I.], v. 82, p. 271-275, 2007.

WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, [S. I.], v. 80, p. 749-753, 2007.

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, [S. I.], v. 54, p. 4069-4075, 2006.

XIE, Y.; LI, S.; WANG, F.; LIU, G. Removal of perchlorate from aqueous solution using protonated cross-linked chitosan. **Chemical Engineering Journal**, [S. I.], v. 156, p. 56-63, 2010.

XU, D.; HEIN, S.; LOO, S. L.; WANG, K. The fixed-bed study of dye removal on chitosan beads at high pH. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S. I.], v. 47, p. 8796-8800, 2008.

YANG, L.; LING, W.; YANG, Y.; CHEN, Y.; TIAN, Z.; DU, Z.; CHEN, J.; XIE, Y.; LIU, Z.; YANG, L. Role of purified anthocyanins in improving cardiometabolic risk factors in chinese men and women with prediabetes or early untreated diabetes — a randomized controlled trial. **Nutrients**, [S. I.], v. 9, p. 1104, 2017.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, [S. I.], v. 45, p. 509-516, 1984.

YOSHIDA, K.; KITAHARA, S.; ITO, D.; KONDO, T. Ferric ions involved in the flower color development of the Himalayan blue poppy, Meconopsis grandis. **Phytochemistry**, [S. I.], v. 67, p. 992–998, 2006.