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

ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS DO REPOLHO ROXO UTILIZANDO FILMES DE QUITOSANA

VALÉRIA VIEIRA CARVALHO DE LIMA

RIO GRANDE – RS
2018

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

ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS DO REPOLHO ROXO UTILIZANDO FILMES DE QUITOSANA

VALÉRIA VIEIRA CARVALHO DE LIMA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande.

Orientador: Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes

Coorientadores: Prof. Dr. Luiz A. A. Pinto
Prof. Dr. Adriano da Silva

RIO GRANDE – RS
2018

APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Valéria Vieira Carvalho de Lima e aprovada em 28 de fevereiro de 2018, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes – FURG

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto – FURG

Prof. Dr. Carlos Alberto Severo Felipe – FURG

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto – UFSM

Dedico este trabalho ao meu
pai (*in memorian*) com todo
meu amor, saudade e
gratidão.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Mara, meu infinito agradecimento. Obrigada pela confiança em mim depositada, pelo amor incondicional e por todo o esforço realizado para que eu atingisse esse sonho.

A minha avó, por ser meu exemplo de mulher e minha eterna amiga.

A todos os meus colegas de laboratório, pela ajuda, conselhos e ótima convivência. Em especial para minhas amigas, Janaína, Monique e Jeniffer nas quais pude me espelhar para a realização deste trabalho. Vou levar a amizade de vocês para sempre.

Ao meu orientador, Toni Jefferson Lopes, pela atenção e paciência. A distância nunca foi um problema e nem uma desculpa para sua total dedicação. Obrigada pelos conselhos profissionais e pessoais os quais foram de grande ajuda nessa caminhada.

Ao meu coorientador, Luiz Antonio de Almeida Pinto, por me acolher de braços abertos e com todo o amor do mundo em seu laboratório. Obrigada pelas noites mal dormidas corrigindo trabalhos e pelos ensinamentos prestados. Você é um exemplo a ser seguido.

Ao professor Tito Roberto Sant'anna Cadaval Jr., pelo apoio direto na realização deste trabalho, por ter feito eu acreditar em mim nas dificuldades e pelo exemplo de profissional que és. A realização deste trabalho teria sido muito mais difícil sem a sua ajuda.

Ao seu Luiz, pelos conselhos de pai, pelas risadas de um amigo e pelas cucas de um mestre na cozinha.

A FURG pela estrutura física e por contar com excelentes profissionais.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

Muito Obrigada!!

RESUMO

Corantes alimentícios são amplamente utilizados com o intuito de aprimorar o aspecto visual dos produtos e com isso melhorar sua aceitação. Usualmente se utilizam corantes de origem sintética, porém a substituição destes por corantes de origem natural vem ganhando força devido à demanda por produtos mais saudáveis. Este trabalho teve como objetivo extrair a antocianina do repolho roxo e separá-la da solução através da técnica de adsorção utilizando filmes de quitosana. A extração da antocianina do repolho roxo foi feita em solução aquosa com sistema de refluxo a uma temperatura de 100ºC por aproximadamente 30 minutos. A quitosana produzida de resíduos de camarão apresentou grau de desacetilação de 85%. Os filmes de quitosana foram obtidos pela técnica *casting*, e foram caracterizados de acordo com as propriedades mecânicas, apresentando alongamento de aproximadamente 11%, tensão de ruptura de 25 MPa e espessura com aproximadamente 103 μm. O efeito do pH foi verificado para adsorção de antocianina por filmes de quitosana. Curvas de equilíbrio foram obtidas em diferentes temperaturas e os modelos de Henry, Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Também foram determinados parâmetros termodinâmicos. O comportamento cinético foi avaliado através dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich. O pH que apresentou maior capacidade de adsorção e percentual de remoção foi o de 8,0. Todos os modelos de isotermas apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. Os parâmetros termodinâmicos revelaramm uma adsorção endotérmica e um processo espontâneo. O modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos de adsorção. Através da modelagem dos dados experimentais em batelada determinou-se os parâmetros k_F e D_{ef}, com o intuito da melhor compreensão da transferência de massa de antocianina para o filme de quitosana e o número de Bi > 100 indicou que existe uma resistência a transferência de massa interna. Os resultados apresentados nesta pesquisa mostram que a quitosana é um adsorvente promissor para separação de antocianina.

PALAVRA CHAVE: antocianina; repolho roxo; quitosana; adsorção.

ABSTRACT

Food dyes are widely used in order to improve the visual appearance of the products and thereby improve their acceptance. Usually synthetic dyes are used, but the substitution by natural dyes has been gaining strength due to the demand for healthier products. This work aimed to extract the anthocyanin from the red cabbage and separate it from the solution through the adsorption operation using chitosan films. The extraction of the anthocyanin from red cabbage was in aqueous solution with reflux system at a temperature of 100ºC for approximately 30 minutes. Chitosan produced from shrimp residues showed a degree of deacetylation of 85%. Chitosan films were obtained by the *casting* technique, and were characterized according to the mechanical properties, showing elongation of approximately 11%, tensile strength of 25 MPa and thickness with approximately 103 μm. The effect of pH was verified for adsorption of anthocyanin by chitosan films. Equilibrium curves were obtained at different temperatures and the models of Henry, Langmuir and Freundlich were adjusted to the experimental data. The thermodynamic parameters were also determined. The kinetic behavior was evaluated using the pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich models. The pH with the highest adsorption capacity and removal percentage was 8.0. All the isothermal models presented good adjustments to the experimental data. The thermodynamic parameters shows an endothermic adsorption and a spontaneous process. The pseudo-first order model best fitted the kinetic adsorption data. The parameters k_F and D_{ef} were determined by modeling the experimental data in order to better understand the mass transfer of anthocyanin to the chitosan film and the Biot numbers higher than 100 indicates that there is an internal mass transfer resistance. The results presented in this research showed that chitosan is a promising adsorbent for the separation of anthocyanins

KEYWORDS: anthocyanin; red cabbage; chitosan; adsorption.

LISTA DE FIGURA

Figura 1- Molécula da antocianina representada como cátion *flavilium*. 18
Figura 2 - Estrutura químicas da antocianina e sua coloração. 19
Figura 3 – Estruturas químicas (a) da quitina e (b) da quitosana. 23
Figura 4 - Fluxograma representativo de extração da quitina 24
Figura 5 - Fluxograma representativo da obtenção da quitosana 25
Figura 6 - Isotermas características de adsorção 28
Figura 7 - Ilustração do sistema de refluxo 35
Figura 8- Diagrama tridimensional de cores. 40
Figura 9 - Ensaios de isotermas com diferentes concentrações de antocianina 41
Figura 10 - Cinética de extração de antocianina do repolho roxo 43
Figura 11 - Curvas cinéticas para a adsorção de antocianina com carvão ativado..... 45
Figura 12 - Gráfico da influência do pH na capacidade de adsorção da antocianina por filmes de quitosana. 48
Figura 13 - Gráfico da influência do pH no percentual de remoção da antocianina por filmes de quitosana. 49
Figura 14 - Isotermas experimentais de equilíbrio para adsorção de antocianina por filmes de quitosana 50
Figura 15- Curvas cinéticas para a adsorção de antocianina por filmes de quitosana .. 52
Figura 16 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de antocianina extraído do repolho roxo utilizando filmes de quitosana..... 54
Figura 17 - Filme de quitosana antes e após a adsorção..... 56
Figura 18 - Análise de infravermelho A) filme de quitosana puro B) filme de quitosana após adsorção de antocianina 57
Figura 19 - Imagens de MEV: a) filme de quitosana puro (×500); b) filme de quitosana após a adsorção de antocianina (×500) ; c) filme de quitosana puro (×1000); d) filme de quitosana após a adsorção de antocianina (×1000) 58
Figura 20 - Variação da concentração na fase líquida em função do tempo para agitação de 100 rpm 60
Figura 21 - Variação da concentração na fase líquida em função do tempo para agitação de 150 rpm 61
Figura 22 - Variação da concentração na fase líquida em função do tempo para agitação de 200 rpm 61

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Radicais das principais antocianinas. 19
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da extração de antocianina do repolho roxo..... 44
Tabela 3- Massa de antocianina extraída após o equilíbrio..... 44
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção de antocianinas com carvão ativado..... 46
Tabela 5- Capacidade de adsorção do carvão comercial e dos filmes de quitosana..... 47
Tabela 6 - Características do filme de quitosana..... 47
Tabela 7 - Parâmetros das isotermas de adsorção de antocianina por filme de quitosana. 51
Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de antocianina em filmes de quitosana..... 52
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos utilizados na cinéticos da adsorção de antocianinas 53
Tabela 10 - Ajuste dos dados experimentais com a primeira porção linear das curvas de Weber e Morris. 55
Tabela 11 - Ajuste dos dados experimentais com a segunda porção linear das curvas de Weber e Morris. 55
Tabela 12 - Parâmetros de cor para os filmes de quitosana antes e após a adsorção de antocianina..... 56
Tabela 13 - Condições experimentais e parâmetros do modelo para o processo de adsorção em batelada..... 59
Tabela 14 - Resultado dos parâmetros ajustados para as Equações 18-24 60

NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
[a]	Taxa de adsorção inicial do modelo Elovich	[mg g^{-1} min^{-1}]
[a*]	Cromaticidade – verde ao vermelho	[º]
[b]	Constante de dessorção do modelo de Elovich	[g mg^{-1}]
[b*]	Cromaticidade – azul ao amarelo	[º]
[Bi]	Número de Biot	[-]
[c]	Coeficiente do modelo de segunda ordem	[-]
[C]	Concentração da solução de antocianina	[mg L^{-1}]
[C_A]	Concentração de adsorbato na fase líquida	[mg L^{-1}]
[$C_{A_P}\|_{X=L}$]	Concentração na superfície do material adsorvente	[mg L^{-1}]
[C_{A0}]	Concentração inicial de antocianina na solução	[mg L^{-1}]
[C_{Ar}]	Concentração de adsorbato dentro do poro	[mg L^{-1}]
[C_e]	Concentração de adsorbato no equilíbrio	[mg L^{-1}]
[C_f]	Concentração máxima obtida após a extração de antocianina	[mg L^{-1}]
[C_i]	Constante do modelo de Weber e Morris	[mg g^{-1}]
[D_{ef}]	Coeficiente de difusão efetiva	[cm^2s^{-1}]
[GD]	Grau de Desacetilação	[%]
[Hue]	Ângulo Hue	[º]
[k_1]	Constante cinética de pseudoprimeira ordem	[min^{-1}]
[k_2]	Constante cinética de pseudossegunda ordem	[g mg^{-1} min^{-1}]
[k_A]	Constante de taxa de extração	[min^{-1}]
[k_B]	Constante de taxa de extração	[min^{-1}]
[k_C]	Constante de taxa de extração	[min^{-1}]
[K_D]	Constante de equilíbrio termodinâmico	[-]
[k_F]	Coeficiente convectivo de transferência de massa	[cm s^{-1}]
[k_{Fr}]	Constante de Freundlich	[(mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{1/n_F}$]
[k_H]	Constante de Henry	[-]
[k_L]	Constante de Langmuir	[L mg^{-1}]
[L]	Espessura do filme de quitosana	[µm]

[L*]	Luminosidade	[º]
[m]	Massa de quitosana	[g]
[MM]	Massa molar	[Da]
[n]	Coeficiente do modelo de Brimberg	[-]
[n_F]	Parâmetro do modelo de Freundlich	[-]
[q]	Capacidade de adsorção	[mg g^{-1}]
[q_1]	Capacidade de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem	[mg g^{-1}]
[q_2]	Capacidade de adsorção do modelo de pseudosegunda ordem	[mg g^{-1} min^{-1}]
[q_e]	Capacidade de adsorção no equilíbrio	[mg g^{-1}]
[q_m]	Máxima capacidade de adsorção na monocamada	[mg g^{-1}]
[r]	Constante Universal dos gases	[J mol^{-1} K^{-1}]
[R]	Percentual de remoção	[%]
[RMSE]	Erro médio quadrático	[mg g^{-1}]
[t]	Tempo	[s]
[T]	Temperatura	[K]
[V]	Volume de solução	[L]
[ΔE]	Diferença total de cor	[-]
[ΔG^o]	Variação da energia livre de Gibbs	[kJ mol^{-1}]
[ΔH^o]	Variação da entalpia	[kJ mol^{-1}]
[ΔS^o]	Variação da entropia	[kJ mol^{-1} K^{-1}]
[ε_P]	Porosidade do material adsorvente	[-]
[η]	Viscosidade intrínseca	[mL g^{-1}]
[ρ_P]	Massa específica aparente do adsorvente	[g cm^{-3}]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
2. OBJETIVOS 17
2.1. Objetivo Geral 17
2.2 Objetivos Específicos 17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
3.1 ANTOCIANINAS 18
3.2 Fatores que interferem na estabilidade das antocianinas 20
3.2.1 pH 20
3.2.2 Temperatura 20
3.2.3 Oxigênio 21
3.2.4 Luz 21
3.3 Extração sólido-líquido 21
3.4 QUITOSANA 22
3.4.1 Aspectos químicos 22
3.4.2 Processo de produção da quitosana 23
3.4.3 Fontes de obtenção 25
3.4.4 Propriedades e aplicações da quitosana 26
3.5 ADSORÇÃO 26
3.5.1 Isotermas de adsorção 27
3.5.1.1 Isoterma de Henry 29
3.5.1.2 Isoterma de Langmuir 29
3.5.1.3 Isoterma de Freundlich 30
3.5.2 Termodinâmica de adsorção 30
3.5.3 Cinética de adsorção 31
3.5.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem 31
3.5.3.2 Modelo de pseudossegunda ordem 31
3.5.3.3 Modelo de Elovich 32
3.5.3.4 Modelo de Weber-Morris 32
3.6 MODELO DIFUSIVO PARA ADSORÇÃO EM BATELADA 33
4. MATERIAL E MÉTODOS 35

4.1 Material 35
4.2 Extração da antocianina do repolho roxo 35
4.2.1 Análise da cinética de extração da antocianina do repolho roxo 36
4.3 Obtenção da quitosana 36
4.3.1 Extração da quitina 36
4.3.1.1 Pré-tratamento dos resíduos 36
4.3.1.2 Desmineralização 36
4.3.1.3 Desproteinização 36
4.3.1.4 Desodorização 37
4.3.1.5 Secagem da quitina 37
4.3.2 Desacetilação da quitina 37
4.3.3 Purificação da quitosana 37
4.3.4 Secagem 37
4.4 Caracterização da quitosana 38
4.4.1 Massa molar 38
4.4.2 Grau de desacetilação 38
4.5 Obtenção dos filmes de quitosana 39
4.6 Caracterização dos filmes de quitosana 39
4.6.1 Propriedades mecânicas 39
4.6.2 Cor dos filmes de quitosana 39
4.6.3 Espessura dos filmes de quitosana 40
4.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) 40
4.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de quitosana 41
4.7 Tratamento dos dados de adsorção 41
4.7.1 Análise das isotermas de equilíbrio 41
4.7.2 Estimação dos parâmetros termodinâmicos 42
4.7.3 Análise da cinética de adsorção 42
4.8 Análise de regressão 42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 43
5.1 Caracterização do extrato de repolho roxo 43
5.1.1 Cinética de extração do repolho roxo 43
5.2 Resultados dos experimentos de adsorção 45
5.2.1 Estudos preliminares com carvão ativado 45

5.2.1.1 Cinética de adsorção de antocianina com carvão ativado 45
5.3 Estudos comparativos de adsorção utilizando filmes de quitosana e carvão ativado47
5.4 Caracterização dos filmes de quitosana 47
5.4.1 Propriedades mecânicas e espessura..... 47
5.5 Estudo do pH na adsorção de antocianinas com filme de quitosana 48
5.6 Isotermas de adsorção de antocianina por filmes de quitosana 49
5.7 Termodinâmica de adsorção de antocianina por filmes de quitosana 51
5.8 Cinética de adsorção de antocianina por filmes de quitosana 52
5.9 Análise de cor dos filmes de quitosana antes e após a adsorção de antocianina..... 55
5.10 Análise de infravermelho dos filmes de quitosana após a adsorção de antocianinas 56
5.11 Microscopia eletrônica de varredura 58
5.12 Modelagem experimental em batelada 58
5.12.1 Estimativa do coeficiente de transferência de massa externa..... 59
5.12.2 Aplicação do modelo difusivo 59
6. CONCLUSÕES 63
7 . REFERÊNCIAS 64

1. INTRODUÇÃO

Corantes alimentícios se fazem necessários uma vez que os processos industriais pelos quais os alimentos são processados, ocasionam modificações na sua cor original, sendo que o aspecto visual de um produto está diretamente ligado com sua aceitação ou rejeição (DOWNHAM e COLLINS, 2000).

Os corantes sintéticos são os mais utilizados no setor alimentício por serem bastante estáveis com relação às mudanças de temperatura, contato com luz e oxigênio, além de apresentarem uma cor intensa e vibrante no produto final. Entretanto, durante o processamento a taxa de fixação desses corantes é relativamente baixa, ocasionando a produção de efluentes coloridos. Essas moléculas são de difícil degradação e dificultam a passagem de luz, aumentam a demanda biológica de oxigênio (DBO) (QI, et al., 2017) e, além disso, existem estudos que mostram que o consumo excessivo destas substâncias pode causar desde urticárias até doenças carcinogênicas (DOWNHAM e COLLINS, 2000).

A segunda classe de corantes mais utilizados e que vem ganhando força devido à demanda por produtos mais saudáveis são os corantes naturais (DOWNHAM e COLLINS, 2000). O Decreto nº 55.871 (BRASIL, 1965, art. 10) classifica o corante natural como sendo o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal. Apresentam uma vantagem ecológica, pois não criam problemas ambientais na fase de produção e aplicação (SIVAKUMAR et al., 2010). O uso de corantes naturais pode prevenir muitos problemas gerados pelo uso de corantes sintéticos, tais como toxicidade e contaminação de mananciais (TICHA et al., 2016). Assim, se faz necessário à realização de estudos a respeito da extração, separação e concentração de moléculas naturais capazes de substituir os corantes sintéticos nas mais diversas áreas da produção de bens de consumo.

As antocianinas são o maior grupo de pigmentos solúveis em água entre os vegetais e, pertencem à família de compostos conhecidos como flavonoides. São responsáveis pelos tons vermelhos, roxos e azuis em frutas, vegetais, flores e grãos (SHIPP et al., 2010). Além disso, as antocianinas atraem a atenção devido às suas atividades antioxidantes, que podem prevenir ou reduzir o risco de doenças neuronais e cardiovasculares, câncer e diabetes (ARICI et al., 2016).

Dentre as fontes de antocianinas o repolho roxo se destaca não só devido à alta concentração de substrato, mas também pelo fato deste possuir um elevado grau de

acilação, o que proporciona estabilidade química ao corante (BRIDLE e TIMBERLAKE, 1997).

Alguns métodos já foram estudados para a separação de antocianinas, como cromatografia contracorrente de alta velocidade (SHENG et al., 2014), cromatografia líquida de alta eficiência preparatória (HPLC) (WANG et al., 2014), extração em fase sólida (SANTOS et al., 2014) entre outros. Em comparação a esses métodos, a adsorção apresenta a vantagem de ser um processo de fácil operação, com alta eficiência e com interessante custo benefício, principalmente quando são utilizados adsorventes provenientes de fontes renováveis (GUPTA et al., 2009).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado comercialmente, porém tem-se estudado outras alternativas de adsorventes com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção e, a possibilidade de regeneração e reúso (KANAMADI et al., 2006). Dentre estes adsorventes alternativos, a quitosana ganha destaque devido a sua versatilidade, alta eficiência e cinética rápida (GUIBAL, 2004; WAN NGAH et al., 2011).

A quitosana é um aminopolissacarídeo biodegradável, hidrofílico e não tóxico, e pode ser obtida a partir da desacetilação alcalina da quitina, sendo constituída quimicamente por monômeros de D-glucosamina e N-acetilglucosamina (ZHAO et al., 2011). A quitosana possui diversas vantagens, tais como, alta seletividade, ambientalmente aceitável, obtida de fontes naturais renováveis e é o único polissacarídeo catiônico em meio ácido (WAN NGAH et al., 2011).

Entretanto, quando se utiliza a quitosana na forma de pó torna-se necessário operações, como centrifugação ou filtração, para a separação das fases após a adsorção (DOTTO et al., 2013). Nesse contexto, o uso de filmes de quitosana torna-se atraente, por manter as características adsortivas do biopolímero e facilitar a separação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo extrair a antocianina do repolho roxo em solução aquosa e, separá-la através da operação de adsorção com filmes de quitosana.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as condições de extração da antocianina do repolho roxo;
- Realizar testes preliminares utilizando carvão ativado como adsorvente;
- Obter quitosana a partir de rejeitos de camarão e os filmes de quitosana, e caracterizá-los;
- Obter experimentalmente as isotermas de equilíbrio de adsorção de antocianina utilizando filmes de quitosana;
- Ajustar os dados de equilíbrio aos modelos de isotermas da literatura em diferentes temperaturas, e determinar os parâmetros termodinâmicos da adsorção de antocianina por filmes de quitosana;
- Obter experimentalmente as curvas cinéticas da adsorção de antocianina por filmes de quitosana, e determinar os parâmetros de transferência de massa no processo de adsorção;
- Verificar as possíveis interações das moléculas de antocianina com o filme de quitosana;
- Determinar parâmetros de transferência de massa de antocianina para o filme de quitosana através da modelagem dos dados experimentais em batelada.

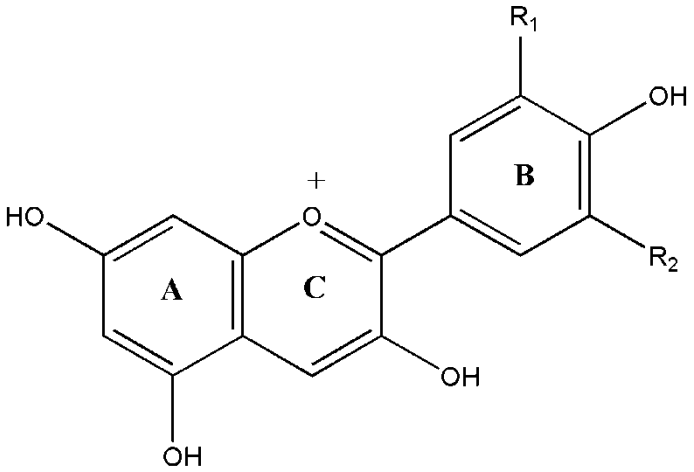
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ANTOCIANINAS

Os flavonóides são um grupo de compostos naturais com estruturas fenólicas amplamente encontradas nas plantas (KUMAR e PANDEY, 2013). Dentre os subgrupos dos flavonóides se encontram as antocianinas, as quais são importantes pigmentos vegetais responsáveis pelas cores vermelha, rosa, roxa e azul em plantas (GROTEWOLD, 2006).

As antocianinas possuem agliconas que partilham um esqueleto de carbono C-6 (anel A) -C-3 (anel C) -C-6 (anel B), como ilustrado na Figura 1.

Figura 1- Molécula da antocianina representada como cátion *flavilium*.



Fonte: Timberlake (1980)

Existem diversas antocianidinas ou agliconas identificadas na natureza, que variam de acordo com a hidroxilação e metilação nas diferentes posições dos anéis, porém apenas seis delas são comumente encontrados na natureza, que estão descritas na Tabela 1 (KONG et al., 2003).

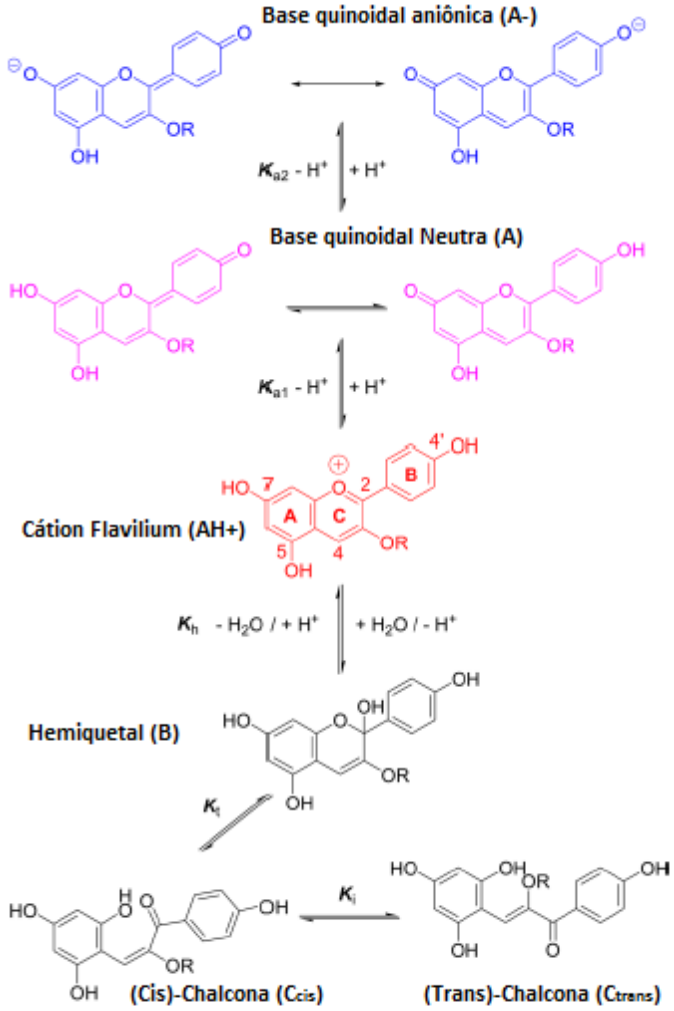
O repolho roxo *(Brassica oleraceae)* contém mais de 15 antocianinas diferentes que são acil-glicosídicas de cianidina (DYRBY et al., 2001). O conteúdo de antocianinas no repolho roxo é alto em comparação com outras fontes de alimentos (WU et al., 2006) e, é influenciado pelo período de vegetação (WICZKOWSKI et al., 2014).

Tabela 1 - Radicais das principais antocianinas.

Antocianina	R_1	R_2
Pelargonidina	H	H
Cianidina	OH	H
Peonidina	OCH_3	H
Delfinidina	OH	OH
Petunidina	OH	OCH_3
Malvidina	OCH_3	OCH_3

A cor das antocianinas é bastante afetada pelo pH e pela hidratação, conforme mostra a Figura 2.

Figura 2 - Estrutura químicas da antocianina e sua coloração.



Fonte: Trouillas et al. (2016).

Como pode ser observado na Figura 2, a presença do cátion *flavilium* aumenta conforme a redução do pH, se tornando predominante em pH 2. Conforme aumenta-se o pH, o cátion *flavilium* perde um próton em condições ácidas e dá origem a base quinoidal neutra. Elevando-se ainda mais o pH, ocorre novamente a desprotonação e dá-se origem a uma base quinoidal aniônica. Além disso, em pH superior a 2 o cátion *flavilium* também se torna propenso à hidratação para formar uma mistura em equilíbrio dehemiquetal incolor e chalcona (TROUILLAS et al., 2016).

3.2 Fatores que interferem na estabilidade das antocianinas

Muitos fatores interferem na estabilidade das antocianinas e, este é um tema bastante estudado quando se trata desta substância. É fundamental definir as condições de obtenção do pigmento, de modo que o mesmo apresente o mínimo de alterações de suas características para o seu uso posterior. Estudos mostram que essas substâncias são mais estáveis em condições ácidas, podendo sofrer degradação por vários mecanismos iniciando com perda da cor, seguida da formação de coloração marrom e de produtos insolúveis. A estabilidade da cor das antocianinas depende da estrutura e da concentração dos pigmentos, além de outros fatores como pH, temperatura, presenças de luz e oxigênio, e concentração de açúcar.

3.2.1 pH

As antocianinas mostram bastante sensibilidade ao pH, sendo mais estáveis em meios ácidos, a baixos valores de pH, do que em soluções alcalinas com altos valores de pH (BROUILLARD, 1982). Entretanto, as antocianinas são conhecidas por exibir uma grande variedade de cor na faixa de pH de 1-14. A natureza iônica das antocianinas permite as mudanças da estrutura da molécula de acordo com o pH predominante, resultando em diferentes cores (REIN, 2005).

3.2.2 Temperatura

A estabilidade das antocianinas diminui durante o processamento e o armazenamento à medida que a temperatura aumenta (BOBBIO e MERCADANTE, 2008). Eventualmente, a degradação térmica leva a produtos de cor castanha, especialmente na presença de oxigênio (MARKAKIS, 1982).

Em um estudo de degradação térmica de quatro diferentes extratos de antocianinas de diferentes fontes de plantas, as antocianinas de repolho roxo foram as

mais estáveis, seguido das antocianinas de groselha preta, casca de uva e as antocianinas da sabugueira (DYRBY et al., 2001).

BRIDLE e TIMBERLAKE (1997) afirmam que a ocorrência extensiva de acilação nos pigmentos do repolho roxo, confere a estes características superiores na estabilidade e na cor.

3.2.3 Oxigênio

O oxigênio amplifica o impacto de outros processos de degradação de antocianinas. O efeito deletério do oxigênio nas antocianinas pode ocorrer por mecanismo oxidativo direto ou por oxidação indireta, onde os componentes oxidados dos meios reagem ainda mais com antocianinas dando origem a produtos incolores ou castanhos (JACKMAN et al., 1987). Precipitados e o desenvolvimento de uma turbidez em sucos de frutas podem resultar da oxidação direta da base carbinol de antocianinas (JACKMAN e SMITH, 1992).

3.2.4 Luz

A luz é essencial para a biossíntese de antocianinas, mas também acelera sua degradação (MARKAKIS, 1982). As antocianinas preservam sua cor muito melhor quando mantidas no escuro, a diferença já foi observada após 24 h quando as antocianinas foram armazenadas na luz e no escuro à temperatura ambiente (KEARSLEY e RODRIGUEZ, 1981).

3.3 Extração sólido-líquido

A extração sólido-líquida é a técnica mais comum para obtenção de antocianina a partir de plantas (CASTAÑEDA-OVANDRO et al., 2009). É uma técnica tradicional, que consiste na imersão da planta em solvente adequado durante certo período de tempo, com ou sem agitação e temperatura controlada.

A maior dificuldade na extração sólido-líquido é a remoção do solvente, podendo o solvente residual causar alterações químicas nas moléculas e provocar efeitos tóxicos nos consumidores (MELECCHI, 2005). Diversos solventes podem ser utilizados para extração, sendo os mais comuns na extração de antocianinas a água destilada, metanol, etanol, ácido clorídrico e ácido acético, bem como a mistura desses solventes (PAULA et al., 2013; BARBOSA et al., 2008; LOPES, 2002; OSZMIANSKI e SAPIS, 1988).

A avaliação da cinética de extração pode ser feita através dos modelos de primeira ordem, segunda ordem e modelo de Brimberg descritos pelas Equações 1, 2, 3, respectivamente.

$$\frac{C}{C_f} = 1 - \exp(-k_A t) \quad (1)$$

$$\frac{C}{C_f} = \frac{t}{\left(1/k_B c^2\right) + t/c} \quad (2)$$

$$\frac{C}{C_f} = 1 - \exp(-k_C t^n) \quad (3)$$

sendo, C a concentração da solução (mg L^{-1}), C_f é a máxima concentração obtida ao final da extração (mg L^{-1}), *t* é o tempo (min), k_A, k_B e k_C são as constantes de taxa de extração (min^{-1}), *n* e *a* são os coeficientes do modelo.

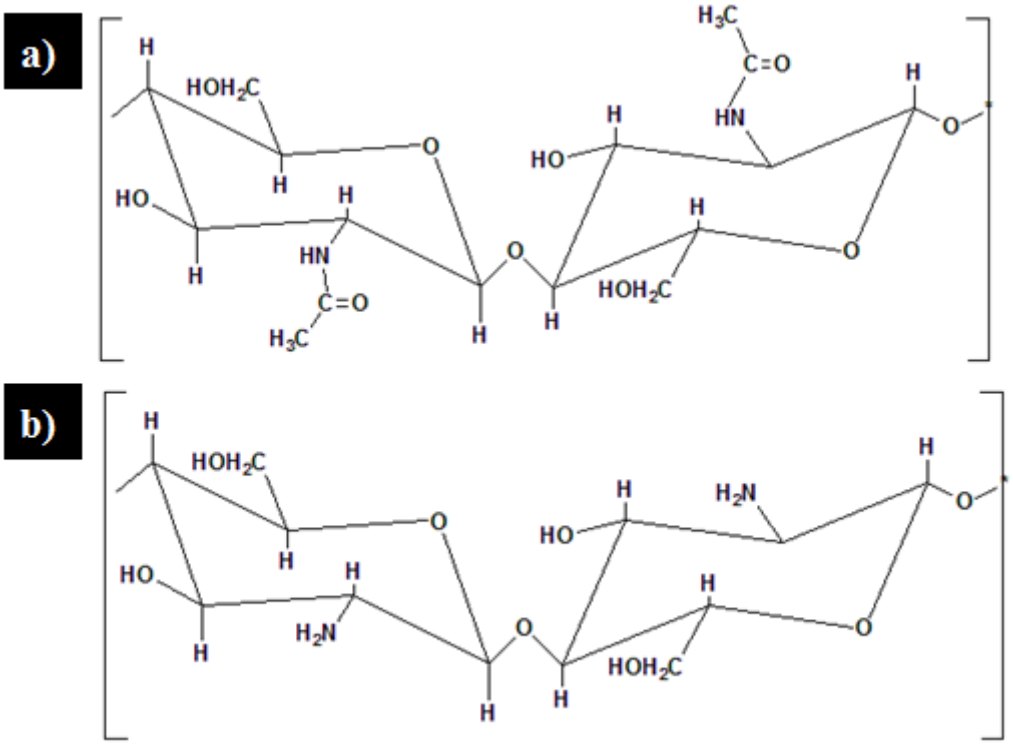
3.4 QUITOSANA

3.4.1 Aspectos químicos

A quitosana, (β-(1-4)-D-glicosamina) é um polímero formado a partir da desacetilação da quitina (β-(1-4)-N-acetil-D-glicosamina) (WESKA et al., 2007), que juntamente com a celulose são os biopolímeros mais abundantes que existem. A quitosana é uma poliamina, de alta massa molar, na qual os grupos amino encontram-se disponíveis para reações químicas. A única diferença entre a quitosana e a quitina é a substituição do grupo acetamino na posição 2 (RINAUDO et al., 2006). A Figura 3 apresenta as estruturas químicas da quitina e da quitosana.

Do ponto de vista reacional, a quitosana torna-se mais atrativa em relação à quitina devido a existência dos grupamentos amina livres, que propiciam modificação química na estrutura polimérica original. Além disso, pode-se afirmar que este grupamento é o responsável pela maioria das propriedades e aplicações da quitosana (RINAUDO, 2006).

Figura 3 – Estruturas químicas (a) da quitina e (b) da quitosana.



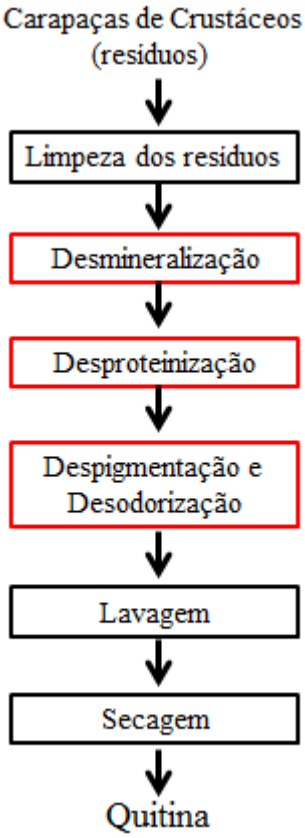
Fonte: Guibal (2004)

A principal característica da quitosana é o seu grau de desacetilação. Na quitina esse valor está abaixo de 50%, dependendo da origem do polímero. Já na quitosana, esses valores variam desde 70% podendo chegar até 95%. A quitosana é solúvel em meio aquoso ácido devido a protonação do $–NH_2$ das repetidas unidades de D-glucosamina. A quitosana apresenta a vantagem de ser o único biopolímero pseudonatural catiônico e, devido a esse fato, possui diversas aplicações nesse sentido. Sendo solúvel em soluções aquosas, é largamente usado em diferentes formas tais como géis, filmes, fibras entre outros (RINAUDO, 2006; PILLALet al., 2009).

3.4.2 Processo de produção da quitosana

A extração da quitina consiste na desmineralização, desproteinização e desodorização (etapa que também remove pigmentos) (RINAUDO, 2006; PRASHANTH e THARANATHAN, 2007; WESKA et al., 2007; MOURA et al., 2011), como apresentado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma representativo de extração da quitina



Fonte: Moura et al. (2011)

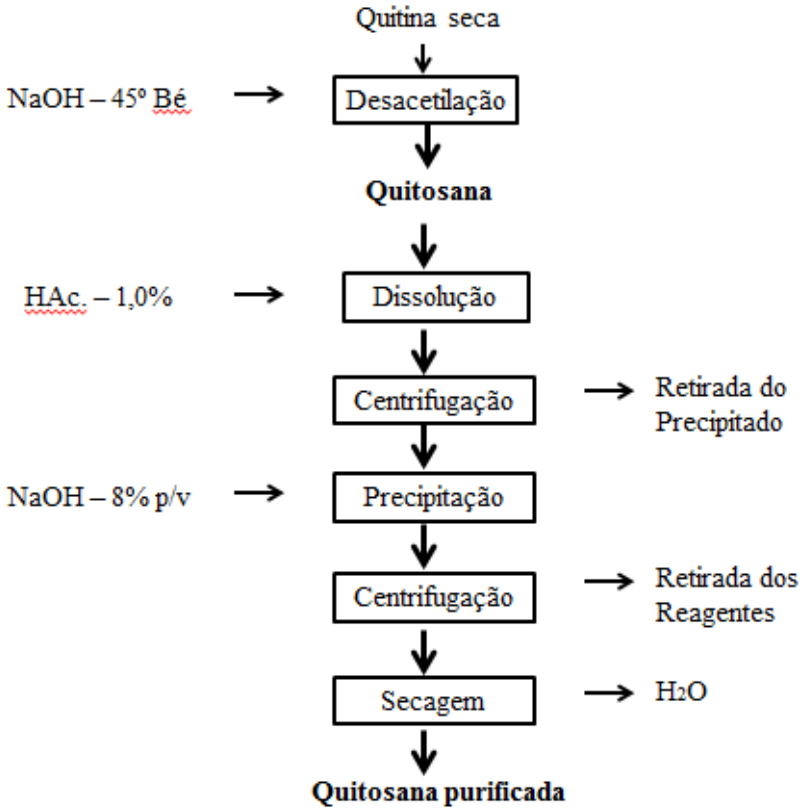
A quitina pode ser convertida em quitosana por meios enzimáticos ou por desacetilação alcalina, sendo este último método o mais utilizado. Ao longo da desacetilação, parte das ligações N-acetil do polímero são rompidas com a formação de unidades de D-glucosamina, o qual contém um grupo amina livre, responsável pelo aumento da solubilidade do polímero em meios aquosos (PRASHANTH e THARANATHAN, 2007).

Após a desacetilação, o polímero já é considerado quitosana, e geralmente passa por um processo de purificação para diminuir o conteúdo de cinzas e, consequentemente, concentrar a quitosana (WESKA et al., 2007).

A última etapa para obtenção da quitosana é a secagem, como pode ser observado na Figura 5. Tal operação é muito importante, pois deve garantir a umidade comercial do produto (abaixo de 10%, base úmida) sem causar alterações no material. A quitosana é seca em bandeja (BATISTA et al., 2007) e secadores spray (SRINIVASA et al., 2004). Porém foi demonstrado que o secador de leito de jorro é uma alternativa para

a secagem de quitosana, produzindo um pó fino uniforme e de alta qualidade (DOTTO et al., 2011).

Figura 5 - Fluxograma representativo da obtenção da quitosana



Fonte: Moura et al. (2011)

3.4.3 Fontes de obtenção

A quitosana disponível para o processo industrial é geralmente obtida a partir da desacetilação da quitina (JAYAKUMAR et al., 2010). Atualmente, os crustáceos são os maiores produtores de quitina. As melhores fontes de quitina são oriundas do camarão, caranguejo, lagosta, krill, ostras e lula (PILLAI et al., 2009).

A quantidade de quitina em crustáceos varia de 2% a 12% (base úmida) da massa de corpo inteiro. Tais quantidades, juntamente com as proteínas, minerais e carotenoides variam dependendo das condições de descasque durante o processamento, além da espécie, a parte do organismo, estado de nutrição e fase do ciclo reprodutivo. A idade também é uma variável para a quantidade de quitina, quanto maior esta for mais calcificado o exoesqueleto se torna, e menor é o conteúdo de quitina (RINAUDO, 2006).

3.4.4 Propriedades e aplicações da quitosana

A quitosana e seus derivados possuem ilimitadas áreas de aplicações, como por exemplo, na agricultura, medicina, biotecnologia, engenharia, odontologia, bebidas e alimentos, farmacêuticos entre outros. Suas aplicações estão relacionadas com propriedades como grau de desacetilação, massa molar, viscosidade, biodegradabilidade, bioatividade e outras (RINAUDO, 2006; PRASHANTH e THARANATHAN, 2007; PILLAI et al., 2009). As propriedades da quitosana que a torna um eficiente material adsorvente são suas propriedades intrínsecas (biodegradabilidade, capacidade de formação de filmes, bioadesividade, polifuncionalidade, hidrofilicidade) e, principalmente, seu caráter policatiônico em meio ácido e sua capacidade de formar complexos, ligações de hidrogênio e interações de Van der Walls com as moléculas dos adsorbatos (GUIBAL, 2004).

O caráter policatiônico da quitosana em meio ácido é consequência da sua característica de base fraca, desta forma, seus amino grupos são facilmente protonados. Além disso, os grupamentos hidroxila dos carbonos 3 e 6 também podem ser protonados (CRINI e BADOT, 2008). A protonação destes grupamentos faz com que ocorra sua interação eletrostática com os íons carregados negativamente (ânions) (GUIBAL, 2004). Por outro lado, em meio alcalino, geralmente prevalecem interações intermoleculares de ligações de hidrogênio, quelações e forças de Van der Walls devido à redução do número de grupamentos amina protonados (SAKKAYAWONG et al., 2007).

3.5 ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno no qual ocorre a adesão espontânea de moléculas presentes em um fluido (adsorbato) sobre uma superfície sólida (o adsorvente). As condições termodinâmicas, a superfície do adsorvente e as interações entre adsorvente e adsorbato são fatores responsáveis na operação (MYERS, 2004). A adsorção se dá pela existência de forças não balanceadas na superfície do sólido, que causam a atração das moléculas presentes no fluido em contato com o adsorvente sólido por um tempo determinado (RUTHVEN, 1984).

O fenômeno de adsorção pode se apresentar de duas formas: adsorção química e adsorção física. A adsorção química, ou quimissorção, é caracterizada por ligações fortes, onde ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando características como: formação de uma única camada sobre a superfície

sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). A adsorção física, ou fisissorção, já é caracterizada por ligações mais fracas, da ordem de Van der Walls. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio. A adsorção física é um fenômeno reversível, onde se observa geralmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente (RUTHVEN, 1984; SUZUKY, 1990).

Para uma melhor compreensão de um processo que utilize a operação de adsorção, devem ser elaborados estudos com objetivo de elucidar os fatores relevantes no sistema, tais como parâmetros de capacidade de adsorção e parâmetros físico-químicos. Neste contexto, autores vêm desenvolvendo trabalhos para a adsorção através de planejamentos experimentais fatoriais (AYDIN e AKSOY, 2009; DOTTO e PINTO, 2011b), modelos de isotermas e cinéticos (FUTALAN et al., 2010, DOTTO e PINTO, 2011a) e modelos termodinâmicos (KANNAMBA et al., 2010), buscando explicações mais detalhadas sobre os processos adsortivos e de que forma eles podem ser aplicados. A distribuição do adsorbato entre as fases do sólido e do líquido é obtida pela variação da concentração inicial do adsorbato (C_o), mantendo-se o volume de solução (V) e massa de adsorvente (m) constantes. A concentração residual do adsorbato em solução é usada para calcular a capacidade de adsorção pelo balanço de massa (GUIBAL, 2004) utilizando-se a Equação 4.

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \tag{4}$$

O percentual de remoção (R) pode ser determinado pela Equação 5.

$$R = \frac{(C_0 - C_f)100}{C_0} \tag{5}$$

3.5.1 Isotermas de adsorção

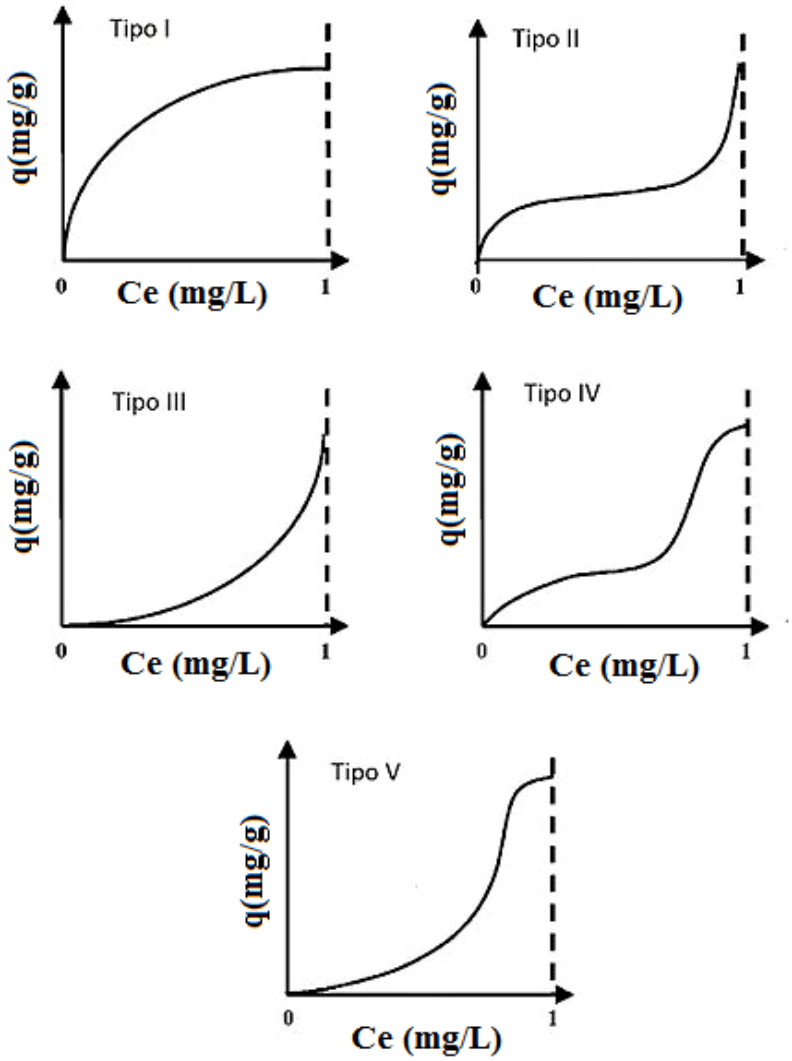
A afinidade ou capacidade de adsorção de um adsorvente pelo adsorbato pode ser avaliada através do estudo do equilíbrio em processos de adsorção, sendo este um dos critérios mais importantes na seleção de um adsorvente satisfatório. Tal equilíbrio é estabelecido quando as concentrações do adsorbato na fase líquida e na fase sólida não se alteram com o passar do tempo. Esse comportamento pode ser estudado através de modelos matemáticos denominados de isotermas de adsorção (RUTHVEN, 1984).

As isotermas de adsorção são curvas que relacionam a capacidade de adsorção (q_e) com a concentração residual do adsorbato em solução no equilíbrio (C_e), sob as determinadas condições experimentais. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) pode ser determinada pela Equação 6, sendo, C_e a concentração de soluto no equilíbrio (mg L^{-1}).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \tag{6}$$

Ruthven (1984) apresentam cinco tipos característicos de isotermas de adsorção, como mostrado na Figura 6.

Figura 6 - Isotermas características de adsorção



Fonte: Ruthven (1984)

As isotermas do tipo I apresentam um platô convexo, o qual está associado à formação de uma camada monomolecular em adsorventes não porosos ou microporosos, nos quais os tamanhos dos poros não são muito maiores que o diâmetro molecular do adsorbato. Os tipos II e III descrevem a adsorção em multicamadas geralmente em adsorventes com poros de tamanhos heterogêneos. Isotermas do tipo IV são relativas à adsorção em duas camadas ou que ocorram nas paredes de poros muito mais largas do que o diâmetro molecular do adsorbato. As curvas do tipo V descrevem comportamento similar ao tipo IV, considerando interações fortes e/ou fracas entre o adsorvente e o adsorbato (RUTHVEN, 1984; BLÁZQUEZ et al., 2010).

Existem vários modelos disponíveis de isotermas para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de adsorção, onde as mais utilizadas são as isotermas de Henry, Langmuir, Freundlich, BET, Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Sips, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey, Henderson e Dubinin-Radushkevich (CRINI e BADOT, 2008). A seguir são apresentadas as isotermas mais usuais na adsorção.

3.5.1.1 Isoterma de Henry

A isoterma de Henry é utilizada quando a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme e a solução diluída, para que as moléculas encontrem-se quase sem efeito de interação com as moléculas vizinhas. A relação entre a quantidade de adsorbato na fase fluida e a quantidade de adsorbato na fase sólida é linear, com uma constante de proporcionalidade chamada de constante de equilíbrio de Henry (K_H) e pode ser representada pela Equação 7 (RUTHVEN, 1984):

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

3.5.1.2 Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi proposto primeiramente para a adsorção de gases em superfícies metálicas. Este modelo assume que um adsorvente possui sítios específicos, homogêneos e energeticamente idênticos de adsorção, e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Dessa forma, quando uma molécula atinge determinado sítio nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele local. Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com $C_e \rightarrow \infty$) pode ser representada pela Equação 8 (RUTHVEN, 1984; ZHANG et al., 2010):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

sendo, q_m a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1}) e k_L a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

3.5.1.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma Equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, onde a heterogeneidade é caracterizada pelo fator $1/n$ (Equação 9) (RUTHVEN, 1984; ZHANG et al., 2010):

$$q_e = k_{Fr} C_e^{1/nF} \quad (9)$$

sendo, k_{Fr} a constante de Freundlich ((mg g^{-1})(L mg^{-1})$^{1/n}$) e $1/n_F$ o fator de heterogeneidade.

3.5.2 Termodinâmica de adsorção

A termodinâmica de adsorção tem o objetivo de verificar a intensidade energética do processo de adsorção e, pode ser determinada utilizando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos em diferentes temperaturas e concentrações (RUTHVEN, 1984; DOTTO et al., 2012).

As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs ($\Delta G°$), variação de entalpia de adsorção ($\Delta H°$) e variação da entropia de adsorção ($\Delta S°$). Estes valores indicam se a operação é espontânea, endotérmica ou exotérmica e oferecem informações sobre o ordenamento do sistema (ELWAKEEL, 2009). De acordo com a termodinâmica, ΔG^0 pode ser calculado pela Equação 10:

$$\Delta G^0 = -RT\ln(\rho_{H_2O} K_D) \quad (10)$$

sendo, ρ_{H2O} a massa específica da água (g L^{-1}), T a temperatura (K), R a constante universal dos gases (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) e K_D a constante de equilíbrio termodinâmico (MILONJIC, 2007; CARDOSO et al., 2011; DOTTO et al., 2012). De acordo com a termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs corresponde à diferença entre a entalpia de adsorção ($\Delta H°$) e o produto da variação de entropia de adsorção ($\Delta S°$) com a

temperatura do processo. Desta maneira, aplicando este conceito à Equação 10, os parâmetros termodinâmicos *ΔH°* e *ΔS°* podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 11 e obtendo-se um coeficiente angular *ΔH/RT* e uma intercepção *ΔS/R* (ELWAKEEL, 2009):

$$ln\, k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (11)$$

3.5.3 Cinética de adsorção

O estudo cinético é de fundamental importância em um processo de adsorção. A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que o fenômeno ocorre e sobre os fatores que influenciam a taxa de adsorção (CRINI e BADOT, 2008).

Os modelos cinéticos mais usuais são os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e modelo Elovich (QIU et al., 2009).

3.5.3.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Baseado na lei de resfriamento de Newton, este modelo foi proposto por Lagergrem em 1898. Este modelo assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução, e pode ser expresso de acordo com a Equação 12 (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

sendo, q_t e q_e as capacidades de adsorção no instante t e no equilíbrio respectivamente (mg g^{-1}), e k_1 a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

Resolvendo a Equação 12 por variáveis separáveis, considerando $q_t = 0$ em $t=0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, e rearranjando, a cinética de pseudoprimeira ordem pode ser representada pela Equação 13 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (13)$$

sendo q_1 o valor da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudoprimeira ordem.

3.5.3.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem acopla na mesma Equação os efeitos interno e externo de transferência de massa e, geralmente, é adequado em

processos de quimissorção (SKODRAS et al., 2008). Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 14 (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

sendo, k_2 a constante cinética de pseudossegunda ordem (g $mg^{-1}min^{-1}$).

Resolvendo a Equação 14 por variáveis separáveis, considerando q_t=0 em t=0 e q_t= q_t em t=t, e rearranjando, a cinética de pseudossegunda ordem pode ser representada pela Equação 15 (SKODRAS et al., 2008):

$$q_t = \frac{t}{\left(1/k_2 q_2^2\right) + \left(t/q_2\right)} \quad (15)$$

sendo, q_2 o valor da capacidade de adsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudossegunda ordem.

3.5.3.3 Modelo de Elovich

Este modelo é utilizado para processos de adsorção que envolve quimissorção em superfície sólida e, que a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial. Pode ser representado pela Equação 16 (RUTHVEN, 1984; WU et al., 2009):

$$q_t = \frac{1}{a}\ln(1+abt) \quad (16)$$

sendo, a a velocidade inicial devido (dq/dt) = a, quando q_t=0 (mg $g^{-1}min^{-1}$), e b a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) que indica a extensão da cobertura da superfície (WU et al., 2009).

3.5.3.4 Modelo de Weber-Morris

A elucidação dos mecanismos que ocorrem no fenômeno de adsorção é de fundamental relevância, para verificar de que maneira ocorrem as interações entre o adsorvente e o adsorbato (CRINI e BADOT, 2008). De uma maneira geral os mecanismos envolvidos na adsorção de um determinado adsorbato por um adsorvente são: transferência de massa externa, difusão intrapartícula e reação química (RUTHVEN, 1984).

Para identificar estes mecanismos de transferência de massa, geralmente é utilizada a teoria de Weber e Morris, (1963). Segundo estes autores, construindo um gráfico da capacidade de adsorção em função da raiz quadrada do tempo é possível a

identificação de diferentes porções lineares, sendo que cada uma delas representa um mecanismo distinto de transferência de massa.

A primeira porção linear pode ser atribuída ao mecanismo de transferência de massa externo, e a segunda é relativa à difusão intrapartícula. O modelo de Weber e Morris está apresentado na Equação 17:

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C_i \tag{17}$$

3.6 MODELO DIFUSIVO PARA ADSORÇÃO EM BATELADA

A taxa de adsorção em um sólido poroso inclui as etapas de transporte de massa externo e difusão intrapartícula. A difusão intrapartícula pode ser devido a difusão no volume do poro, à difusão na superfície ou a combinação de ambos os mecanismos.

O modelo difusivo deduzido neste estudo foi baseado nos seguintes pressupostos (Leyva−Ramos and Geankoplis, 1985):

- O filme ser homogêneo, isotrópico, de porosidade uniforme e retangular;
- O coeficiente de difusão no filme de quitosana é assumido constante e dado por um D_{ef};
- O filme não incha durante a operação de adsorção;
- A etapa de reação é instantânea;
- A temperatura durante a adsorção permanece constante;
- Resistência externa do filme constante durante o processo, utilizando-se para isso um modelo convectivo de transferência de massa com a introdução do coeficiente k_F;
- A mistura ser ideal (corante + solvente) na fase liquida, externa à partícula de forma a se poder utilizar uma concentração "bulk" representativa;
- Os poros do filme são preenchidos de líquidos.

$$\frac{dC_A}{dt} = -\frac{m\,k_F}{L}\left(C_A - C_{A,\,p}\big|_{x=L}\right) \tag{18}$$

Condição Inicial

$$\text{Em } t=0 \qquad C_A = C_{AO} \tag{19}$$

$$\varepsilon_P \frac{\partial C_{A,p}}{\partial t} + \rho_P \frac{\partial q}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial C_{A,p}}{\partial x}\right) \tag{20}$$

Condição Inicial

Em t =0; $0 \leq x \leq L$ $\quad C_{A,P} = 0;\ q = 0$ (21)

Condições de Contorno

No centro da partícula:

$$x = 0 \qquad \left.\frac{\partial C_{A,p}}{\partial x}\right|_{x=0} = 0 \tag{22}$$

Na superfície da partícula:

$$x = L \qquad D_{ef}\frac{\partial C_{A,p}}{\partial x} = k_F\left(C_A - C_{A,p}\big|_{x=L}\right) \tag{23}$$

Os parâmetros k_F e D_{ef} correspondem ao transporte de massa externo e ao transporte difusivo dentro da partícula, respectivamente.

Uma vez assumida a hipótese de que a adsorção do corante em sítios ativos é instantânea (Ocampo-Perez et al., 2010; Dotto et al., 2016) pode-se constatar que existe um equilíbrio entre a concentração de adsorbato dentro do poro (C_{Ar}) e a massa de adsorbato adsorvida na superfície do poro (q). Essa relação de equilíbrio entre C_{Ar} e q é representada pela isoterma de adsorção:

$$q = f\,(C_{Ar}) \tag{24}$$

4. MATERIAL E MÉTODOS

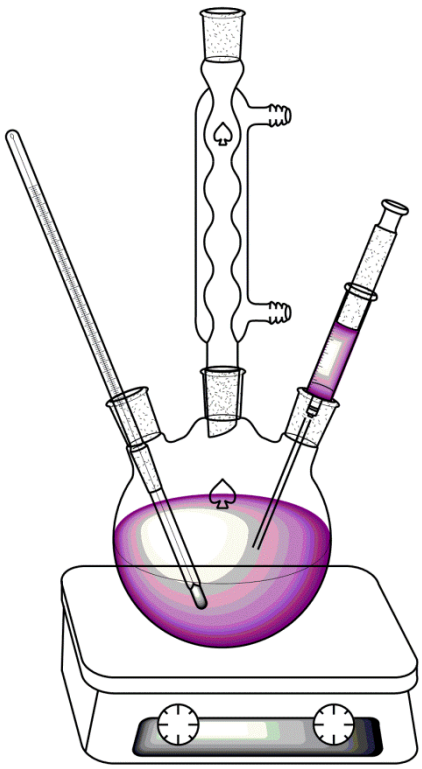
4.1 Material

- Repolho Roxo *(Brassica oleraceae)* adquirido de comércio local de Rio Grande/RS;
- Resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) das indústrias pesqueiras da cidade de Rio Grande/RS;
- Reagentes de grau analítico (PA).

4.2 Extração da antocianina do repolho roxo

Para a produção do extrato, as folhas de repolho foram fracionadas em partículas de 1 cm² e, a extração realizada a 100 ºC utilizando sistema de refluxo, conforme ilustrado na Figura 7. O solvente utilizado para a extração foi a água, e as relações solvente/matéria prima e tempo de extração foram determinadas a fim de maximizar a concentração de antocianina. Para a determinação da concentração de antocianina foi utilizado o método espectrofotométrico, no comprimento de onda de 550 nm. Após o tempo de extração, o resíduo foi separado da fase líquida utilizando um sistema de filtração.

Figura 7 - Ilustração do sistema de refluxo



4.2.1 Análise da cinética de extração da antocianina do repolho roxo

A cinética de extração de antocianina do repolho roxo foi realizada em diferentes relações solvente/matéria prima (1:1, 1,5:1, 2:1) (v/m), com 100 g da matéria prima, sem sistema de rotação e a temperatura de 90 ºC.

Os dados cinéticos da extração foram analisados com base nos modelos de primeira ordem (Equação 1), segunda ordem (Equação 2) e Brimberg (Equação 3), conforme apresentados anteriormente.

4.3 Obtenção da quitosana

4.3.1 Extração da quitina

A quitina foi extraída de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis)* obtidos de uma indústria pesqueira da cidade de Rio Grande/RS. Os resíduos foram armazenados em um freezer, a -18ºC, até seu processamento.

4.3.1.1 Pré-tratamento dos resíduos

Os resíduos passaram por um pré-tratamento feito com lavagem em água corrente tendo como objetivo a separação do material grosseiro, entre eles material vegetal, porções de tecido e outros materiais que eventualmente possam acompanhar os resíduos (SOARES et al., 2003; WESKA et al., 2007).

4.3.1.2 Desmineralização

Com o objetivo de reduzir o teor de cinzas da matéria-prima, a etapa de desmineralização foi feita com 7 kg de resíduos e ácido clorídrico 2,5% (v/v) sob agitação em temperatura ambiente, por um período de 2 h. Ao final, foram feitas lavagens com água até atingir o pH neutro. (SOARES et al., 2003).

4.3.1.3 Desproteinização

Após a desmineralização, ao produto resultante foi adicionado uma solução de hidróxido de sódio 5% (p/v), agitando-se por um período de 2 h. Em seguida, foram realizadas diversas lavagens deste material com água, até atingir o pH neutro. Esta etapa consistiu em reduzir o teor de proteínas (SOARES et al., 2003).

4.3.1.4 Desodorização

A desodorização, etapa com o intuito de remover odores e cor, foi realizada adicionando-se solução de hipoclorito de sódio/água 0,36%v/v e agitando-se durante 3 h. Ao final do processo, foram realizadas sucessivas lavagens a fim de atingir o pH neutro (WESKA et al., 2007).

4.3.1.5 Secagem da quitina

A quitina foi desidratada em secador de bandejas a uma temperatura de 80ºC por 4 h (BATISTA et al., 2007).

4.3.2 Desacetilação da quitina

A reação de desacetilação da quitina foi realizada em escala de bancada, utilizando solução alcalina concentrada (42,1%, p/v) à 130±2ºC, mantida sob agitação mecânica constante de 50 rpm, em um reator batelada com manta térmica. Para obtenção de quitosana com grau de desacetilação de 85% o tempo de reação foi de aproximadamente 90 min (MOURA et al., 2011).

4.3.3 Purificação da quitosana

A quitosana obtida da reação de desacetilação foi então purificada na forma neutra após a dissolução em solução de ácido acético. A solução foi centrifugada (SIGMA 6-15, D37520, Alemanha) à 6600 × g por 30 min para retirada do material não dissolvido. A precipitação total da quitosana ocorreu por adição de solução de hidróxido de sódio até pH 12,5, sendo após neutralizada até pH 7,0. A suspensão de quitosana resultante foi centrifugada para a separação do sobrenadante (WESKA et al., 2007).

4.3.4 Secagem

A pasta de quitosana obtida da etapa anterior foi seca em leito de jorro. Foi utilizado um secador de geometria cônica e, as condições de operação foram temperatura de entrada do ar de secagem de 90 °C, concentração de pasta de 4% e taxa de alimentação de 0,18 kg_{pasta}/kg_{inerte} h (DOTTO et al., 2011).

4.4 Caracterização da quitosana

4.4.1 Massa molar

A massa molar da quitosana foi determinada através do método viscosimétrico (viscosímetro capilar CANNON-FENSKE, GMBH - D65719, SCHOTT GERÄTE, Alemanha). Inicialmente, a viscosidade reduzida foi determinada utilizando a Equação de Huggins, e em seguida esta foi convertida em massa molar por meio da Equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 25) (ZHANG et al., 2001):

$$[\eta]=K(MM)^{\alpha} \tag{25}$$

sendo, η a viscosidade intrínseca (mL g^{-1}), MM a massa molar (Da), K=1,81x10^{-3}mL g^{-1} e α = 0,93 (ZHANG e NEAU, 2001).

4.4.2 Grau de desacetilação

O grau de desacetilação da quitosana foi determinado pelo método de titulação potenciométrica linear, utilizando-se uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} como titulante.

A curva de titulação linear foi obtida do gráfico de f(x) em função do volume correspondente de NaOH. O grau de desacetilação da amostra de quitosana foi determinado pela Equação 26:

$$GD\ (\%)=\frac{100\phi}{\left(\frac{W-161\phi}{204}\right)+\phi} \tag{26}$$

onde:

$$\phi=\frac{N_A V_A - N_B V_B}{1000} \tag{27}$$

sendo, N_A a concentração de HCl (mol L^{-1}) utilizado para solubilizar a quitosana, V_A o volume de HCl (mL), N_B a concentração de NaOH (mol L^{-1}), V_e o volume de NaOH ao fim da titulação (mL), W a massa de quitosana (g), 161 corresponde a massa molar da unidade de quitosana em mg mol^{-1} e 204 corresponde a massa molar da unidade de quitina em mg mol^{-1} (JIANG et al., 2003).

4.5 Obtenção dos filmes de quitosana

Os filmes de quitosana foram produzidos de acordo com a técnica casting, que consiste em pesar uma amostra de 1,5 g de quitosana e dissolver em uma solução de ácido acético 0,1 mol L^{-1} (50 mL) sob agitação constante (300 rpm), à temperatura ambiente (25 ± 1°C) durante 24 h. A solução foi colocada em placa de Petri de 14 cm de diâmetro e levada para estufa com circulação de ar a 40ºC durante 24h para evaporação do solvente. Ao final, os filmes foram removidos da placa de Petri, fracionados em partículas de 1 cm² e armazenados em dessecadores até a realização dos ensaios de adsorção (MOURA, 2015).

4.6 Caracterização dos filmes de quitosana

4.6.1 Propriedades mecânicas

Foram determinadas a resistência a tração e alongamento utilizando o texturômetro (Stable Microsystems SMD, TA.XP2i, Reino Unido) de acordo com o método padrão D00882-00 (ASTM, 2000), com célula de carga de 50 N.

4.6.2 Cor dos filmes de quitosana

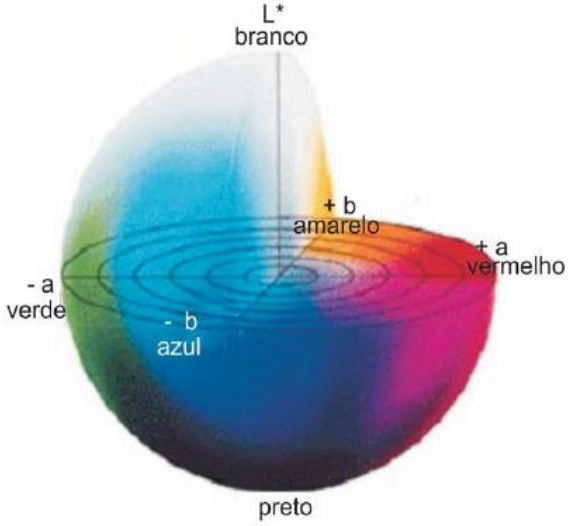
As cores dos filmes de quitosana (antes e após a adsorção) foram determinadas utilizando o colorímetro Minolta (Minolta Corporation, CR-300, Japão), com o intuito de comparar a diferença de cor dos filmes antes e após a adsorção. A cor foi determinada a partir de um diagrama tridimensional de cores (*L**-*a**-*b**) (Figura 8), sendo que *L** indica luminosidade, *a** cromaticidade tendendo do verde (-) até vermelho (+) e *b** a cromaticidade que varia do azul (-) até amarelo (+). Para avaliar o ângulo Hue foram utilizadas as Equações 28a e 28b.

$$\text{Hue}=\tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \tag{28a}$$

$$\text{Hue}=360^{o}-\tan^{-1}\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \tag{28b}$$

O ângulo Hue é o valor em graus correspondente ao diagrama tridimensional de cores: 0º (vermelho), 90º (amarelo), 180º (verde) e 270º (azul).

Figura 8- Diagrama tridimensional de cores.



Fonte: Silva et al. (2007)

A diferença de cor dos filmes antes e após a adsorção (*ΔE*) foi calculada pela substituição dos parâmetros *L**, *a** e *b** na Equação 29.

$$\Delta E^2=(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2 \quad (29)$$

O Δ*E* é um valor único que leva em consideração a diferença entre os valores de *L**, *a** e *b** de uma amostra (filme após a adsorção) e de um padrão (filme puro).

4.6.3 Espessura dos filmes de quitosana

Para a determinação da espessura foi utilizado um paquímetro digital (Mitutoya Corp, MDC-25S, Japão). Uma média da espessura dos filmes foi calculada a partir de dez medidas aleatórias na amostra, de acordo com Ferreira et al (2009).

4.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada a fim de identificar os grupamentos funcionais presentes nos filmes de quitosana. As amostras foram submetidas à radiação eletromagnética na região do infravermelho (450-4500 cm^{-1}) (PRESTIGE 21, 210045, Japão) usando a técnica de refletância atenuada total (ATR-FTIR).

4.6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de quitosana

As análises morfológicas dos filmes foram verificadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (JEOL, JSM 6060, Japão). As amostras foram metalizadas com ouro, utilizadas acelerações de voltagem de 5 e 15 kV e faixas de magnificação variando de 30 a 10.000 vezes.

4.7 Tratamento dos dados de adsorção

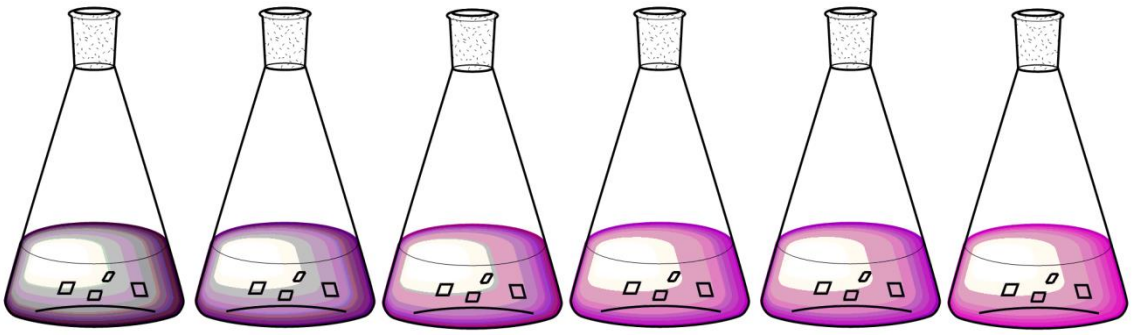
Foram realizados ensaios de adsorção, em sistema batelada, para determinar os parâmetros de equilíbrio, termodinâmicos e cinéticos. Os resultados foram expressos em termos de capacidade de adsorção e percentual de remoção, de acordo com as Equações (4) e (5) respectivamente.

4.7.1 Análise das isotermas de equilíbrio

Os dados experimentais de equilíbrio foram avaliados através do ajuste das isotermas de Henry, Langmuir e Freundlich, conforme as Equações 7, 8 e 9 respectivamente.

Os ensaios de equilíbrio foram realizados em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K) e concentrações iniciais de antocianina (900, 800, 700, 600, 500 e 400 mg L^{-1}) com massa constante de adsorvente para todos os experimentos (0,14 g) e 100 mL da solução de antocianina. O pH da solução foi de 5,5 e não houve alteração ao longo da operação. Os ensaios foram realizados em um agitador termostatizado do tipo Wagner.

Figura 9 - Ensaios de isotermas com diferentes concentrações de antocianina



4.7.2 Estimação dos parâmetros termodinâmicos

Os valores da variação da energia livre de Gibbs foram estimados de acordo com a Equação 10. Os parâmetros termodinâmicos $\Delta H°$ e $\Delta S°$ foram determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados à Equação 11 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$ (ELWAKEEL, 2009).

4.7.3 Análise da cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada em um sistema em batelada, com relação de adsorvente:adsorbato de 2:1, a temperatura de 298 K e com diferentes rotações (100, 150 e 200 rpm). O volume de solução utilizado foi de 200 mL com concentração inicial de antocianina de 700 mg L^{-1}. O pH da solução foi de 5,5 e não se alterou ao longo da adsorção. Durante o ensaio cinético, alíquotas foram retiradas em um intervalo de tempo de 300 min.

As cinéticas de adsorção de antocianina por filmes de quitosana foram analisadas com base nos modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 13), pseudossegunda (Equação 15), Elovich (Equação 16) e Modelo de Weber e Morris (Equação 17), conforme apresentados anteriormente.

4.8 Análise de regressão

Os coeficientes dos modelos estatístico, de isotermas e cinéticos foram estimados por regressão não linear com auxílio do *software* Statistica 7.0 (Statsoft, EUA). Foi utilizada a função objetivo Quasi-Newton. O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado mediante o coeficiente de determinação (R^2) e o erro médio relativo (EMR) (Equação 30):

$$\text{EMR (\%)} = \frac{100}{n}\sum_{1}^{n}\left|\frac{V_{exp} - V_{pre}}{V_{exp}}\right| \qquad (30)$$

sendo V_{exp} e V_{pre} os valores experimentais e teóricos.

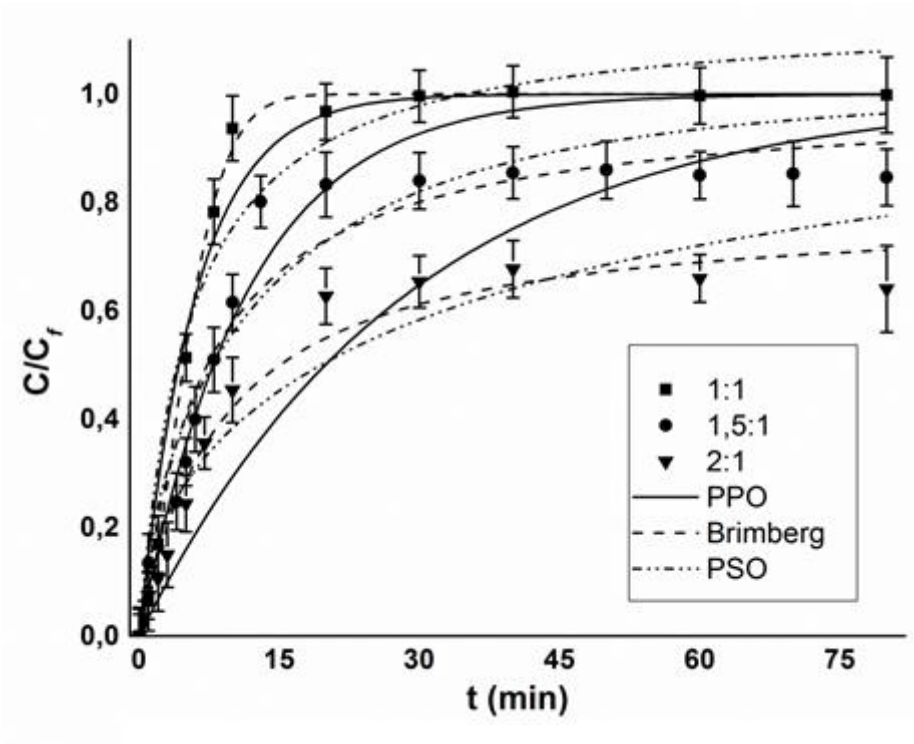
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do extrato de repolho roxo

5.1.1 Cinética de extração do repolho roxo

A Figura 10 apresenta o perfil cinético da extração de antocianina do repolho roxo, para diferentes relações de solvente/matéria prima. Notou-se que a extração ocorreu nos primeiros 30 min, para todas as relações de solvente/matéria prima e, que quanto menor essa relação maior foi a concentração da solução de antocianina obtida ao final da extração.

Figura 10 - Cinética de extração de antocianina do repolho roxo



A Tabela 2 apresenta os parâmetros dos modelos utilizados para representar a cinética de extração de antocianina do repolho roxo. Com base nos valores de menor *EMR* e maior R^2, verificou-se que o modelo mais adequado para representar os parâmetros da extração foi o modelo de Brimberg, para todas as relações de matéria-prima/solvente utilizadas.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos da extração de antocianina do repolho roxo

	Relação volume de solução /massa de repolho		
	1:1	1,5:1	2:1
Primeira ordem			
k_1 (min^{-1})	0,16461	0,08732	0,03482
R^2	0,98	0,90	0,72
EMR (%)	37,7	12,2	28,8
Segunda ordem			
k_2 (min^{-1})	0,16547	0,14079	0,14538
a	1,15034	0,99215	0,78978
R^2	0,95	0,92	0,92
EMR (%)	53,3	12,5	24,9
Brimberg			
k_B (min^{-n})	0,05529	0,17243	0,1389
n	1,62095	0,67567	0,54171
R^2	0,99	0,95	0,97
EMR (%)	5,5	9,2	10,1

Analisando a Tabela 2, pode-se observar que houve uma redução no valor do parâmetro *n* do modelo de Brimberg com o aumento da relação volume de solução/massa de repolho.

A Tabela 3 apresenta os resultados de massa extraída do repolho roxo para diferentes relações de solvente/matéria prima.

Tabela 3- Massa de antocianina extraída após o equilíbrio

Experimentos	**Relação solvente/matéria prima (v/m)**	**Massa Extraída (mg)**
1	1:1	113,55±3,12
2	1,5:1	138,67±4,47
3	2:1	141,93±2,62

Segundo LANCASTER et al. (1997), a concentração média de antocianinas no repolho roxo é de 175 mg g^{-1}. Assim, os rendimentos de extração ficaram entre 65 e

81% para os experimentos nº 1 e nº 3, respectivamente, em relação aos valores destes autores.

5.2 Resultados dos experimentos de adsorção

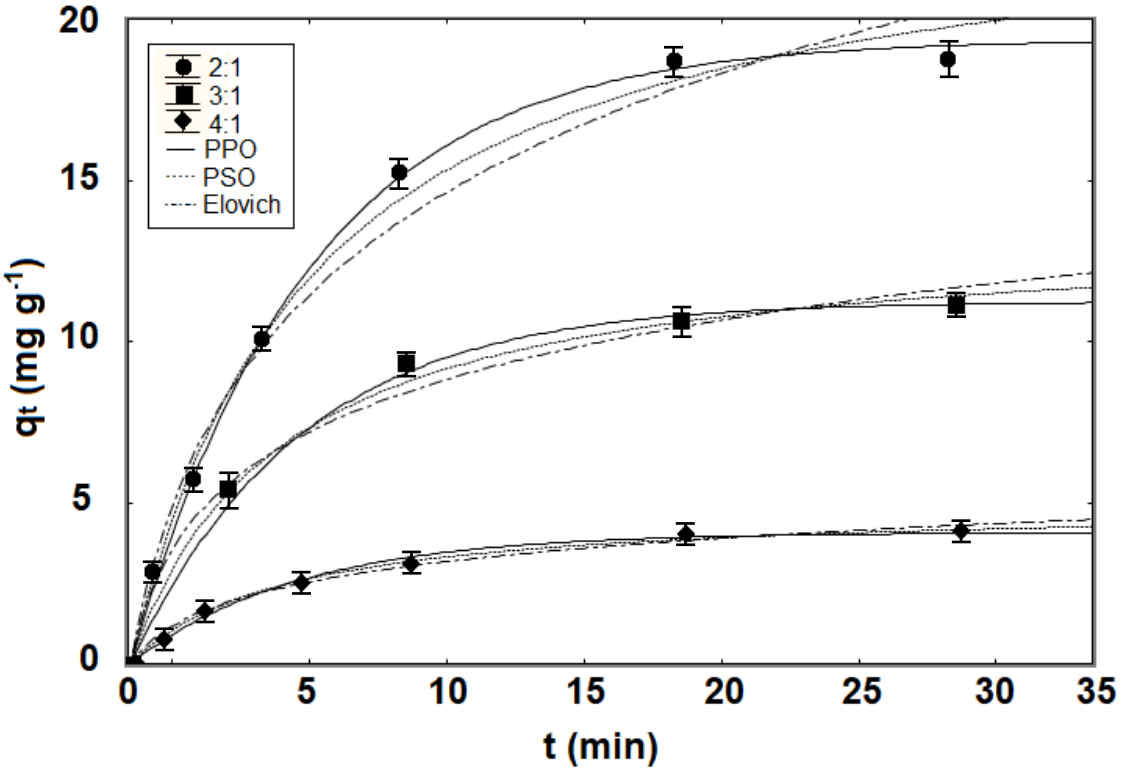
5.2.1 Estudos preliminares com carvão ativado

Foram realizados estudos preliminares de adsorção de antocianina com um adsorvente comercial, o carvão ativado. O carvão utilizado apresentou diâmetro de partícula de 3,0 ± 0,34 mm, área superficial de 650,0 ± 10,51 $m^2\ g^{-1}$, diâmetro de poro de 2 ± 0,05 nm, porosidade de 0,38 ± 0,05 e massa específica 1100 ± 10 kg m^{-3}.

5.2.1.1 Cinética de adsorção de antocianina com carvão ativado

As curvas cinéticas de adsorção de antocianina com carvão ativado foram obtidos em pH 5,5, com temperatura de 298 K, rotação de 100 rpm e volume de solução de 200 mL. A Figura 11 apresenta o perfil cinético da adsorção de antocianinas com carvão ativado para diferentes relações de adsorvente/adsorbato.

Figura 11 - Curvas cinéticas para a adsorção de antocianina com carvão ativado



Notou-se que a adsorção ocorreu rapidamente nos primeiros 8 min, para todas as relações de adsorvente/adsorbato e, posteriormente, as curvas tenderam a um platô.

Também, foi possível observar que quanto menor a relação de adsorvente/adsorbato maior foi a capacidade de adsorção obtida. As capacidades de adsorção variaram entre 3 e 20 mg L^{-1} entre as diferentes relações de adsorvente/adsorbato.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros dos modelos utilizados para representar a cinética de adsorção estudada. Com base nos valores de menor *EMR* e maior R^2, verificou-se que o modelo mais adequado para representar os parâmetros cinéticos foi o de pseudoprimeira ordem. Na análise dos parâmetros observou-se que a constante cinética de pseudoprimeira ordem aumenta conforme aumenta-se a relação adsorvente/adsorbato enquanto que a capacidade de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem é inversamente proporcional a relação adsorvente/adsorbato.

Para a relação 4:1 de adsorvente/adsorbato, além do modelo de pseudoprimeira ordem, os outros dois modelos também foram satisfatórios para representar os dados experimentais uma vez que apresentaram elevado coeficiente de correlação e baixo EMR.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção de antocianinas com carvão ativado

Parâmetros	Relação de Adsorvente/Adsorbato		
	2:1	3:1	4:1
Pseudoprimeira ordem			
q_1 (mg g^{-1})	19,38±1,62	11,24±0,84	4,07±0,32
k_1 (min^{-1})	0,154±0,01	0,162±0,01	0,165±0,01
R^2	0,99	0,99	0,99
EMR (%)	3,16	1,86	2,54
Pseudossegunda ordem			
q_2 (mg g^{-1})	24,16±2,26	13,50±1,11	4,93±0,38
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,006±0,001	0,013±0,001	0,036±0,002
R^2	0,94	0,97	0,98
EMR (%)	6,35	4,50	3,2
Elovich			
a (g mg^{-1})	0,155±0,01	0,324±0,01	0,812±0,05
b (mg g^{-1} min^{-1})	4,87±0,51	4,42±0,24	1,30±0,08
R^2	0,93	0,95	0,98
EMR (%)	10,1	1,91	5,37

*média ± desvio padrão (n=3)

5.3 Estudos comparativos de adsorção utilizando filmes de quitosana e carvão ativado

Com o intuito de comparar a capacidade de adsorção dos filmes de quitosana com o carvão ativado, realizou-se ensaios de adsorção com os filmes de quitosana nas mesmas condições testadas na cinética do carvão ativado para relação de 2:1 de adsorvente/adsorbato.

A Tabela 5 apresenta os resultados da capacidade de adsorção obtidos com o carvão comercial e com filmes de quitosana.

Tabela 5- Capacidade de adsorção do carvão comercial e dos filmes de quitosana

Adsorvente	Capacidade de Adsorção (mg g^{-1})
Carvão ativado	18,61 ± 1,39
Quitosana	53,34 ± 3,27

Com os ensaios preliminares pode-se observar que os filmes de quitosana apresentaram, nas condições do experimento, capacidade de adsorção de aproximadamente três vezes maior que a do carvão ativado.

5.4 Caracterização dos filmes de quitosana

5.4.1 Propriedades mecânicas e espessura

Os filmes de quitosana puros foram caracterizados de acordo com as propriedades mecânicas (alongamento e tensão de ruptura) e espessura. Os resultados estão demonstrados na Tabela 6. Moura et al. (2015) encontrou valores similares, com tensão de ruptura variando de 26 a 28% e alongamento variando de 10-20%.

Tabela 6 - Características do filme de quitosana

	Características	Valores*
Propriedades mecânicas	Tensão de ruptura (MPa)	25,1±1,9
	Alongamento (%)	10,5±3,5
Espessura (µm)		103,1±1,3

*média ± desvio padrão (n=3)

5.5 Estudo do pH na adsorção de antocianinas com filme de quitosana

As Figuras 12 e 13 apresentam o comportamento da capacidade de adsorção e do percentual de remoção em função do pH, respectivamente. Os pHs foram ajustados utilizando soluções tampão de fosfato dissódico/ácido cítrico 0,1 mol L^{-1}, e monitorados utilizando um pHmetro (Mars, MB10, Brasil). A máxima capacidade de adsorção foi obtida em pH 8,0 com valor de aproximadamente 200 mg g^{-1} e um percentual de remoção por volta de 40%. Observou-se que, tanto a capacidade de adsorção quanto o percentual de remoção aumentam conforme o aumento do pH. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que em pH ácido (< 7,0), tanto a quitosana quanto a antocianina encontram-se parcialmente protonadas, reduzindo assim as interações entre adsorvente adsorbato, dificultando a adsorção da antocianina.

Embora a maior capacidade de adsorção tenha ocorrido em pH 8, foi escolhido o pH da solução (5,6) para os ensaios de equilíbrio e cinéticos. Esta escolha teve como objetivo não utilizar solução tampão mantendo a solução original extraída da matriz natural.

Figura 12 - Gráfico da influência do pH na capacidade de adsorção da antocianina por filmes de quitosana.

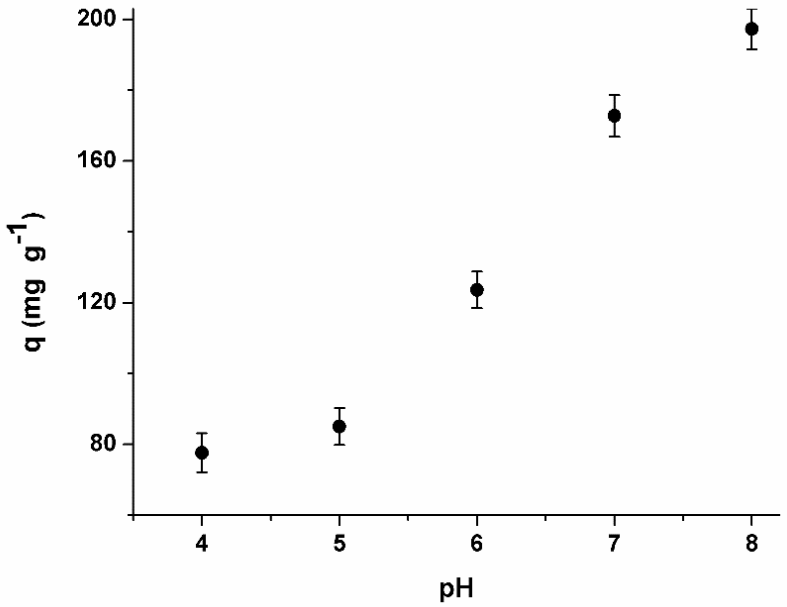
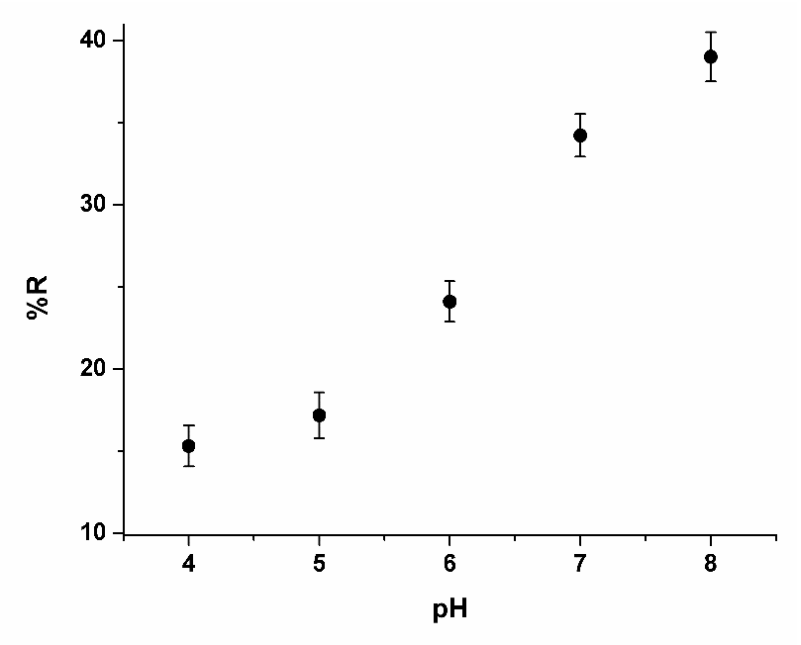


Figura 13 - Gráfico da influência do pH no percentual de remoção da antocianina por filmes de quitosana.

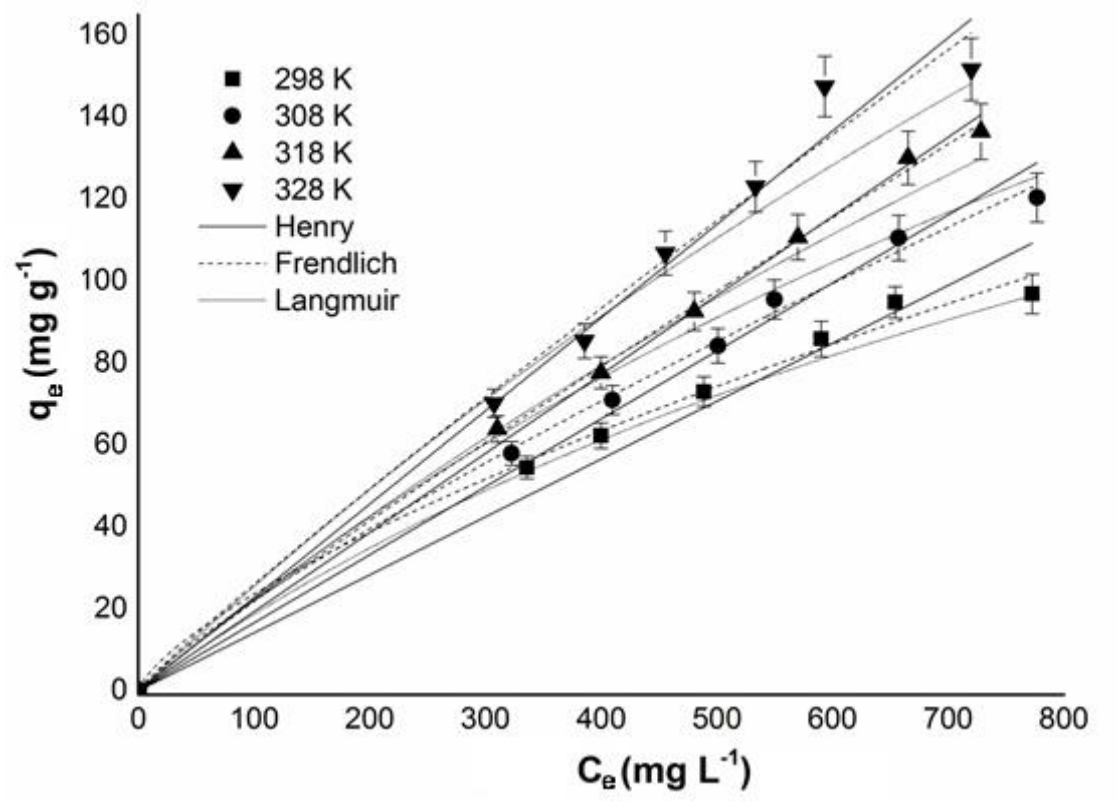


5.6 Isotermas de adsorção de antocianina por filmes de quitosana

As curvas foram ajustadas com os modelos de Henry, Freundlich e Langmuir. A Figura 14 apresenta as isotermas de equilíbrio em todas as temperaturas para a adsorção de antocianina por filmes de quitosana.

Na Figura 14 pode ser observado que o aumento da temperatura causou um aumento na capacidade de adsorção, obtendo capacidades na ordem de 150 mg g^{-1}. As curvas apresentam um formato linear, provavelmente porque não houve saturação do filme de quitosana.

Figura 14 - Isotermas experimentais de equilíbrio para adsorção de antocianina por filmes de quitosana



A Tabela 7 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção de antocianina por filme de quitosana, em todas as temperaturas estudadas. Com base nos valores de menor *EMR* e maior R^2 constatou-se que os três modelos representam satisfatoriamente o equilíbrio de adsorção.

Analisando os parâmetros dos modelos de isoterma, pode-se verificar que para o modelo de Henry, um aumento na temperatura acarreta em coeficientes angulares (k_H) superiores, confirmando que a adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura. Comportamento semelhante pode ser observado no modelo de Langmuir, em que um aumento na temperatura acarreta um aumento da capacidade de adsorção na monocamada (q_m).

Tabela 7 - Parâmetros das isotermas de adsorção de antocianina por filme de quitosana.

T (K)	Henry			
	k_H (L g^{-1})		R^2	*EMR* (%)
298	0,14		0,96	6,5
308	0,16		0,99	3,7
318	0,19		0,99	1,7
328	0,23		0,98	3,4
T (K)	Langmuir			
	k_L (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})	R^2	*EMR* (%)
298	0,0008	252,25	0,99	2,4
308	0,0005	407,6	0,99	2,0
318	0,0004	575,4	0,99	1,4
328	0,0004	662,7	0,98	3,9
T (K)	Freundlich			
	k_{Fr} (mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/n_F}$	n_F	R^2	*EMR* (%)
298	0,887	1,4	0,99	2,4
308	0,462	1,2	0,99	2,4
318	0,298	1,1	0,99	2,6
328	0,374	1,1	0,98	4,5

5.7 Termodinâmica de adsorção de antocianina por filmes de quitosana

O comportamento termodinâmico da adsorção de antocianina por filme de quitosana foi mensurado através das variações da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. A Tabela 8 apresenta os valores destes parâmetros para o processo de adsorção. Os valores da variação da energia livre de Gibbs foram estimados de acordo com a Equação 10, e mostraram valores negativos para todas as temperaturas, indicando que o processo foi espontâneo.

A variação de entalpia (ΔH^0) (kJ mol^{-1}) e variação de entropia (ΔS^0) (kJ mol^{-m} K^{-K}) foram determinados pelo método gráfico de Van't Hoff de acordo com a Equação 11. O valor positivo de ΔS^0 mostra que ocorreu um aumento da entropia na interface sólido líquido após a adsorção. A variação de entalpia obteve o valor de +12,83±0,10 kJ mol^{-1} (+3,067±0,024 kcal mol^{-1}), um valor baixo, que indica a adsorção endotérmica e provavelmente física. Segundo MASEL (1996) as energias típicas da adsorção química ficam na faixa compreendida entre os valores de 15 a 100 kcal mol^{-1}, para moléculas simples, e de 2 a10 kcal mol^{-1} para adsorção física.

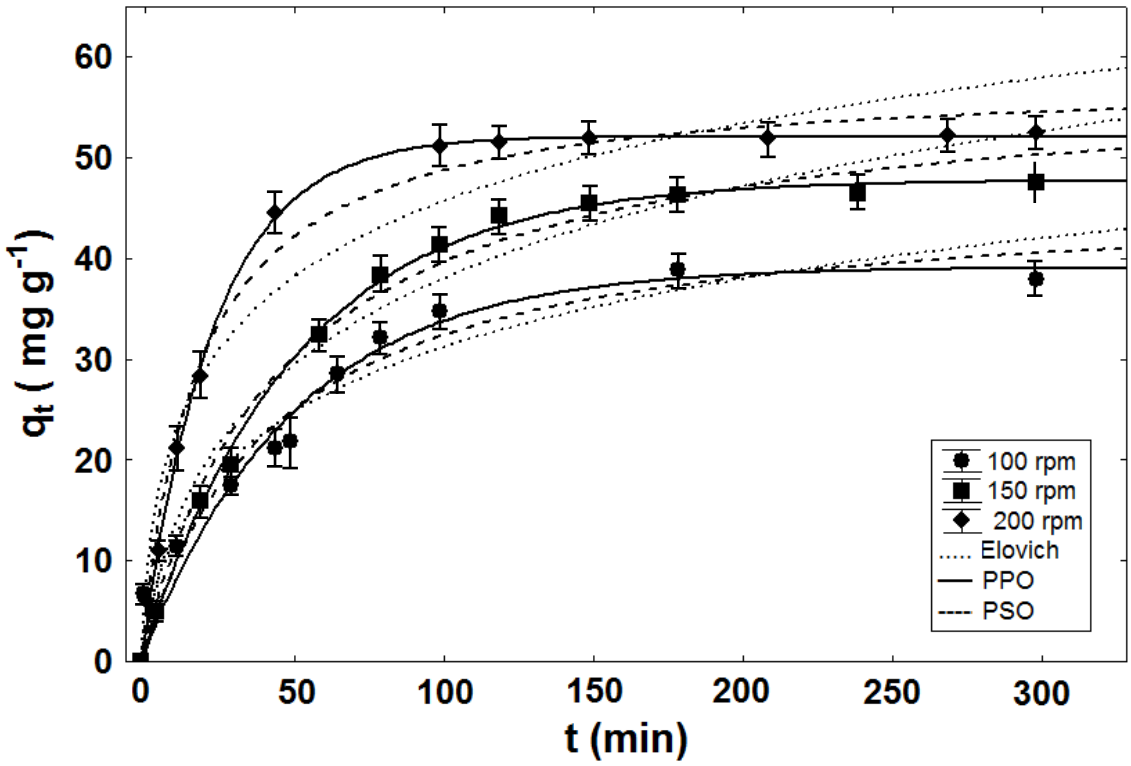
Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de antocianina em filmes de quitosana

Temperatura (K)	ΔG^0 (kJ mol^{-1})*	ΔH^0 (kJ mol^{-1})*	ΔS^0 (kJ mol^{-1} K^{-1})*
298	-12,26±0,01	12,83±0,10	0,08±0,01
308	-13,08±0,01		
318	-13,90±0,01		
328	-14,79±0,01		

5.8 Cinética de adsorção de antocianina por filmes de quitosana

As curvas cinéticas de adsorção de antocianina por filmes de quitosana foram obtidos em pH 5,5 e à temperatura de 298 K. Também foi verificado o efeito da variação da taxa de agitação (100, 150 e 200 rpm) no processo.

Figura 15- Curvas cinéticas para a adsorção de antocianina por filmes de quitosana



A Figura 15 apresenta o perfil cinético da operação de adsorção de antocianina utilizando filmes de quitosana em diferentes rotações. Notou-se que a operação ocorreu rapidamente nos primeiros 50 min, para todas as rotações e, posteriormente, as curvas tenderam a um platô por volta dos 150 min. Também, foi possível observar que quanto

maior o valor da rotação utilizada no experimento, mais rapidamente ocorreu à migração das moléculas de antocianina para a superfície do biopolímero.

A Tabela 9 apresenta os parâmetros dos modelos utilizados para representar a cinética de adsorção estudada. Com base nos valores de menor *EMR* e maior R^2 verificou-se que o modelo mais adequado para representar os parâmetros cinéticos foi o de pseudoprimeira ordem, para todas as rotações. Observou-se uma relação diretamente proporcional entre o aumento da rotação e a capacidade de adsorção do modelo de pseudoprimeira ordem (q_1).

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos utilizados na cinéticos da adsorção de antocianinas

Parâmetros	**Taxa de Agitação**		
	100 rpm	150 rpm	200 rpm
Pseudoprimeira ordem			
q_1 (mg g^{-1})	39,16±2,94	47,82±2,17	52,13±1,43
k_1 (min^{-1})	0,019±0,003	0,019±0,004	0,04±0,006
R^2	0,97	0,99	0,99
EMR (%)	8,5	2,71	3,73
Pseudossegunda ordem			
q_2 (mg g^{-1})	48,18±6,26	58,22±2,93	55,55±0,95
k_2(g mg^{-1} min^{-1})	0,061±0,0001	0,0004±0,0001	0,098±0,0001
R^2	0,93	0,97	0,96
EMR (%)	19,1	5,30	8,4
Elovich			
a (g mg^{-1})	0,098±0,019	0,072±0,010	0,088±0,005
b (mg g^{-1} min^{-1})	2,05±0,55	1,98±1,09	6,23±1,16
R^2	0,93	0,96	0,95
EMR (%)	11,5	11,6	13,40

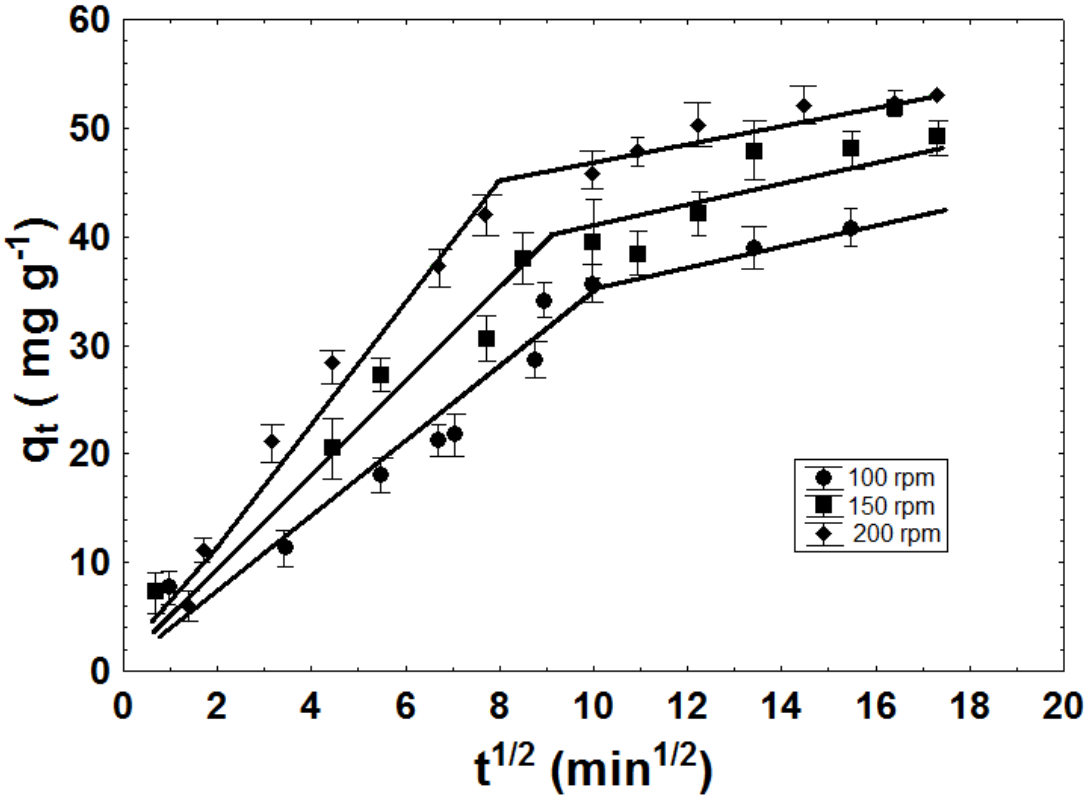
Média± erro padrão (n=2)

A Figura 16 apresenta o gráfico de Weber-Morris para a adsorção de antocianina por filmes de quitosana em diferentes taxas de agitação.

Constatou-se que o fenômeno ocorreu em duas etapas distintas, representadas pelos diferentes coeficientes angulares das retas em cada rotação. Primeiramente ocorreu transferência de massa externa, seguida de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). Além disso, conforme o aumento na rotação, a quebra na curva identifica

a mudança de mecanismo de transferência de massa que ocorreu em um menor tempo, mostrando assim a influência na taxa de adsorção convectiva devido ao aumento da turbulência no meio.

Figura 16 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de antocianina extraído do repolho roxo utilizando filmes de quitosana.



A Tabela 10 apresenta os valores dos coeficientes angulares da primeira etapa de transferência de massa para cada rotação. É possível observar que com o aumento da rotação, ocorreu um aumento na taxa de adsorção representada pelo coeficiente angular das retas.

A Tabela 11 apresenta os dados experimentes da segunda porção linear, onde é possível observar que os coeficientes angulares desta etapa do fenômeno se mostraram muito similares e menores que os da primeira etapa, demostrando que a variação da rotação não afetou a etapa difusiva da operação.

Tabela 10 - Ajuste dos dados experimentais com a primeira porção linear das curvas de Weber e Morris.

Taxa de Agitação (rpm)	k_{WB1} (mg g^{-1} min$^{-1/2}$)
100	3,51±0,19
150	4,44±0,15
200	5,62±0,21

Tabela 11 - Ajuste dos dados experimentais com a segunda porção linear das curvas de Weber e Morris.

Taxa de Agitação (rpm)	k_{WB2} (mg g^{-1} min$^{-1/2}$)	C_1 (mg g^{-1})
100	0,933±0,012	26,17±1,03
150	0,941±0,014	31,95±1,23
200	0,915±0,021	37,08±1,31

5.9 Análise de cor dos filmes de quitosana antes e após a adsorção de antocianina

A Tabela 12 apresenta os resultados dos parâmetros de cor para os filmes de quitosana antes e após a adsorção de antocianina. É possível notar que os valores do croma *a** e do croma *b** foram reduzidos após a operação de adsorção. Essas alterações levaram a uma mudança de mais de 180º no ângulo Hue. O filme puro apresentou uma cor amarelada com ângulo próximo de 85°. Após a adsorção houve uma redução no ângulo Hue e os filmes apresentaram uma cor azulada com ângulo próximo a -90º (270°).

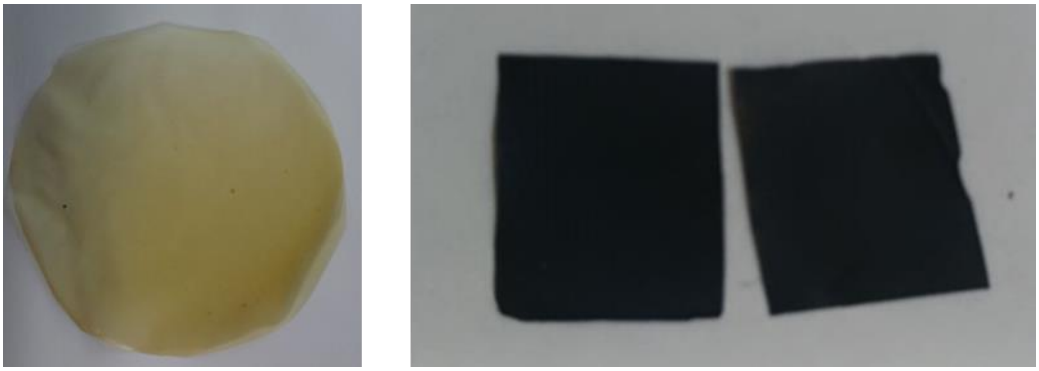
Além disso, a luminosidade do biopolímero reduziu bruscamente devido a presença do corante natural na superfície do filme. Com respeito à diferença de cor total (ΔE^*) pode-se observar um aumento significativo, confirmando a adsorção de antocianina e a alteração no ângulo Hue.

Tabela 12 - Parâmetros de cor para os filmes de quitosana antes e após a adsorção de antocianina

Parâmetros	Filme puro	Filme após adsorção
*a**	5,57±1,38	0,05±0,01
*b**	38,10±2,42	-0,64±0,03
*L**	73,75±2,62	25,06±2,35
*Hue**	81,76±1,55	-85,60±1,01
*ΔE**	---	92,95±2,07

Na Figura 17 é possível visualizar a diferença de cor dos filmes de quitosana antes e após a adsorção.

Figura 17 - Filme de quitosana antes e após a adsorção



5.10 Análise de infravermelho dos filmes de quitosana após a adsorção de antocianinas

Foram analisados espectros de infravermelho dos filmes de quitosana antes (Figura 18A) e após (Figura 18B) a adsorção de antocianina, a fim de identificar os grupamentos funcionais do biopolímero e as alterações causadas nos mesmos após a adsorção.

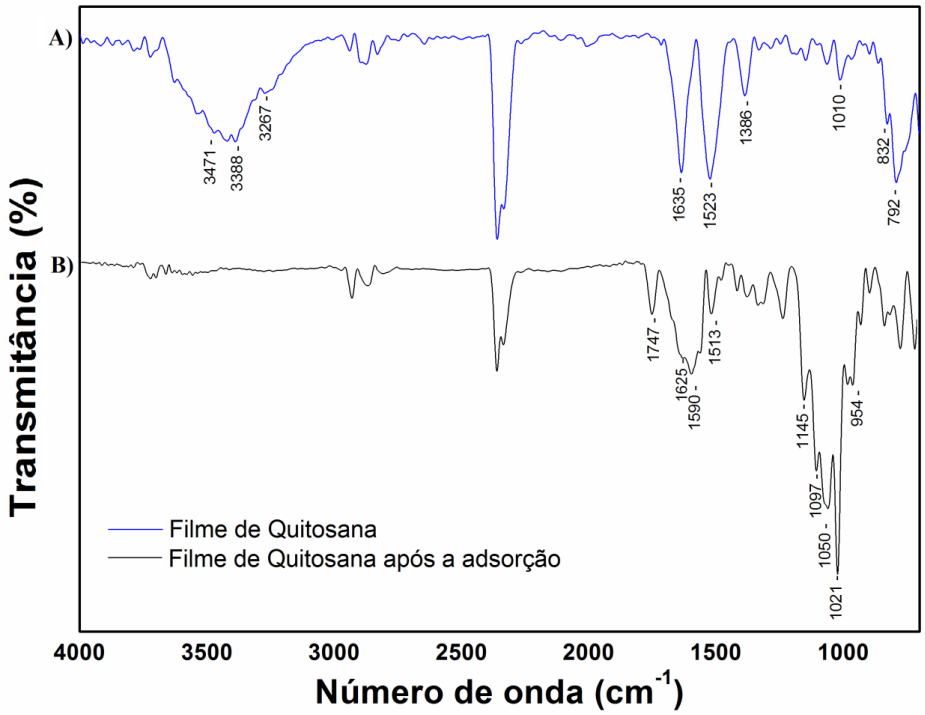
Os espectros realizados antes da adsorção mostraram os grupos funcionais característicos da molécula de quitosana. Entre 3500 e 3100 cm^{-1} estão às bandas relativas aos estiramentos das ligações N-H e O-H. A banda em 1635 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=O dos grupamentos amidas não desacetilados. A banda em 1523 cm^{-1}pode ser atribuída as deformações angulares N-H existentes no biopolímero. Em 1386 cm^{-1} foi observado estiramento das ligações C-N das amidas. Em 1010 cm^{-1} foi observado estiramento das ligações C-N das aminas. As deformações angulares para

fora do plano do anel glicosídico C-H, N-H e O-H estão representadas na região entre 850 e 690 cm^{-1}.

Após a adsorção de antocianina, pode ser observado que a banda relativa aos estiramentos N-H e O-H entre 3500 e 3100 cm^{-1} foram suprimidos. Este comportamento pode ter ocorrido devido as interações entre estes sítios ativos do adsorvente e os grupamentos dos adsorbato. Além disso é possível observar o surgimento de bandas relativas aos grupamentos existentes nos flavonóides. Em 1747 cm^{-1} é possível observar a banda relativa a ligação da carbonila ao anel aromático (Ar-C=O) da antocianina. Sobrepondo as bandas dos grupamentos da quitosana entre 1600 e 1500 cm^{-1} podem ser observadas as bandas relativas aos grupamentos C=C dos anéis aromáticos do corante e entre 1100 e 900 cm^{-1} podem ser observadas as bandas atribuídas aos estiramentos C-O de fenóis e éteres das moléculas dos flavonóides.

As deformações angulares para fora do plano também foram alteradas devido a presença dos grupos funcionais da antocianina.

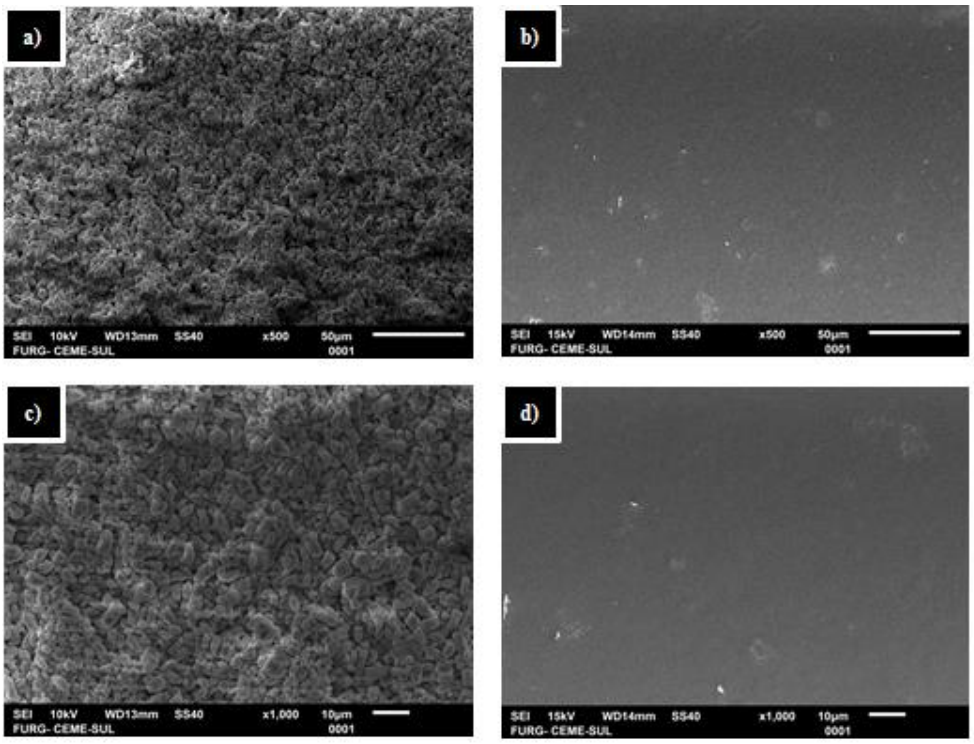
Figura 18 - Análise de infravermelho A) filme de quitosana puro B) filme de quitosana após adsorção de antocianina



5.11 Microscopia eletrônica de varredura

Com o objetivo de identificar as alterações morfológicas do filme de quitosana após a adsorção de antocianinas, foram realizadas imagens utilizando um microscópio eletrônico de varredura. As imagens dos filmes antes e após a adsorção estão apresentados na Figura 19, onde é possível identificar que houve um recobrimento da superfície do filme e uma redução da rugosidade da mesma. Isto pode ser atribuído a deposição das moléculas de antocianina na superfície do material.

Figura 19 - Imagens de MEV: a) filme de quitosana puro (×500); b) filme de quitosana após a adsorção de antocianina (×500) ; c) filme de quitosana puro (×1000); d) filme de quitosana após a adsorção de antocianina (×1000)



5.12 Modelagem experimental em batelada

Nesta etapa procurou-se descrever o conjunto de valores experimentais obtidos através de mecanismos simultâneos de convecção na superfície externa e de difusão intrapartícula.

A implementação computacional foi realizada através do software Matlab. Sendo que, a Equação 31 que representa o erro médio quadrático, juntamente com as Figuras 20 a 22, foram utilizadas para analisar o ajuste dos modelos de transferência de massa das Equações propostas na seção 3.3.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(V_{exp}-V_{cal})^2}{N}} \quad (31)$$

Os dados de entrada utilizados na modelagem estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições experimentais e parâmetros do modelo para o processo de adsorção em batelada

Concentração Inicial de antocianina na fase líquida (mg L^{-1})	700
Volume da solução (mL)	200
Massa de adsorvente (g)	0,28
Área Superficial (cm²)	1
Espessura do filme de quitosana (μm)	103
Massa específica do filme (g L^{-1})	1333
Porosidade do filme	0,14

5.12.1 Estimativa do coeficiente de transferência de massa externa

O coeficiente de trasnferência de massa externa "k_F" pode ser determinado através da correlação proposta por Furusawa e Smith (1973), que deriva da Equação 18 sob as condições $t \rightarrow 0$; $C_{Ar} \rightarrow 0$ e $C_A \rightarrow C_{A0}$.

$$\left[\frac{d\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)}{dt}\right]_{t=0} = \frac{-mk_F}{L} \quad (31)$$

O termo do lado direito da Equação 31 corresponde a inclinação da curva C_A/C_{A0} versus o t, em t = 0. Os valores de k_F calculados através da Equação são mostrados na Tabela 14.

5.12.2 Aplicação do modelo difusivo

A Tabela 14 apresenta os valores obtidos na modelagem dos dados experimentais em batelada da adsorção de antocianina extraída do repolho roxo com filmes de quitosana. O número de Biot (Bi) relacioma as resistências à transferência de massa interna por difusão e a resistência à transferência de massa externa por convecção e pode ser calculado através da Equação 32 para cada rotação.

$$Bi = \frac{k_F L}{D_{ef}} \quad (32)$$

Sendo L o comprimento caracteristico do filme de quitosana (cm).

Tabela 14 - Resultado dos parâmetros ajustados para as Equações 18-24

Rotação	k_F [cm/s]	D_{ef} [cm²/s]	R²	RMSE	Bi
100 rpm	$8{,}72 \times 10^{-4}$	$2{,}91 \times 10^{-8}$	0,963	0,0035	308,65
150 rpm	$1{,}03 \times 10^{-3}$	$3{,}63 \times 10^{-8}$	0,971	0,0034	292,26
200 rpm	$2{,}80 \times 10^{-3}$	$3{,}87 \times 10^{-8}$	0,978	0,0037	745,22

De acordo com a literatura, Bi < 1 indica uma resistência a transferência de massa externa, para 1 < Bi < 100 a adsorção é caracterizada por ambas as etapas de transferência de massa externa e interna, enquanto que para valores de Bi > 100 há uma resistência a transferência de massa interna (TRAEGNER e SUIDAN, 1989). Uma vez que os valor de Bi encontrados neste trabalho variam entre 250 e 750 pode-se constatar que a resistência à difusão nos poros controla a velocidade de adsorção.

Nas Figuras 20-22 apresentam-se as cinéticas de adsorção experimentais juntamente com os ajustes do modelo para as rotação de 100, 150 e 200 rpm.

Figura 20 - Variação da concentração na fase líquida em função do tempo para agitação de 100 rpm

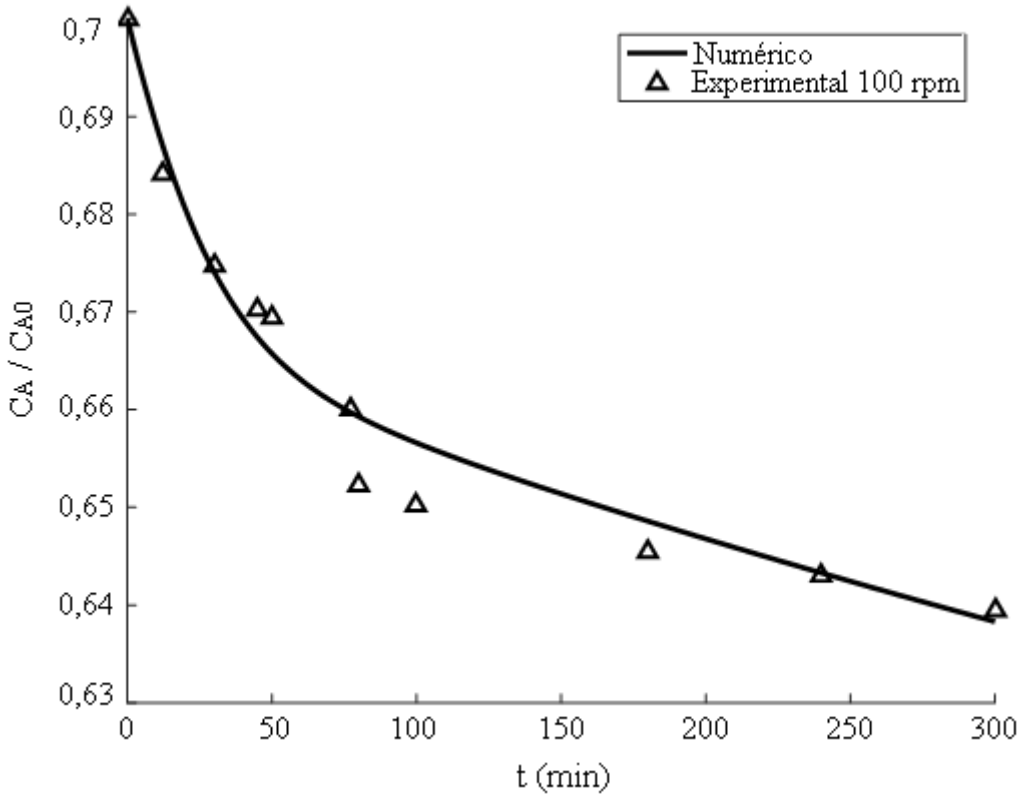


Figura 21 - Variação da concentração na fase líquida em função do tempo para agitação de 150 rpm

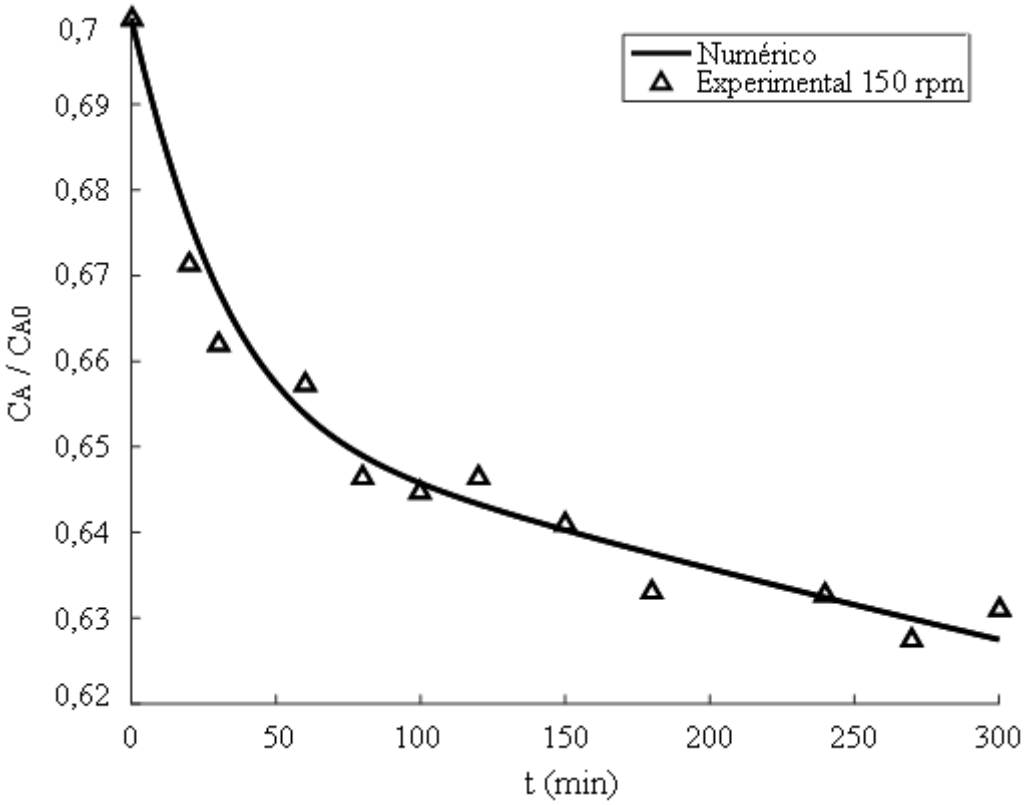
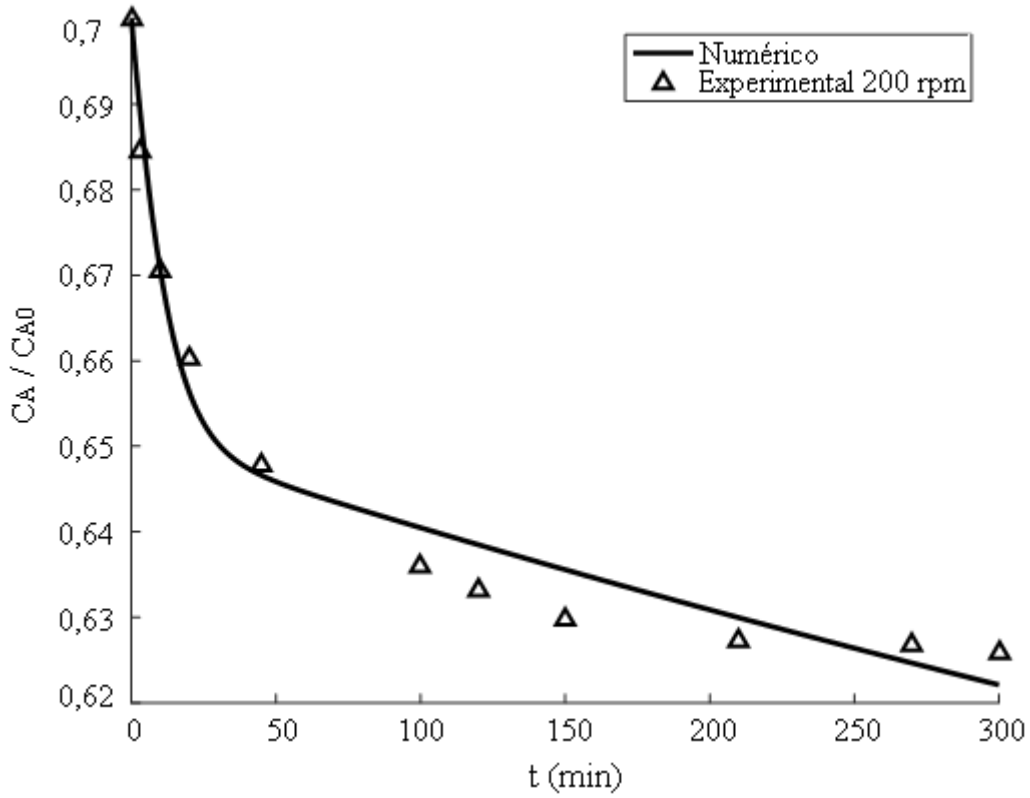


Figura 22 - Variação da concentração na fase líquida em função do tempo para agitação de 200 rpm



Analisando os valores de RMSE e de R^2 apresentados na Tabela 14, juntamente com as Figuras 20 a 22, pode-se observar um bom ajuste entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo de transferência de massa da seção 3.3. Os valores de RMSE são baixos (menores que $3{,}67 \times 10^{-3}$), representando pouco desvio entre os valores experimentais e previstos, mesmo comportamento, é observado nos gráficos de cinética de adsorção de antocianinas em filme de quitosana. Também, corrobora com os valores de R^2 alto (superior a 0,96). Portanto, os modelos utilizados se mostram aptos a previsão dos valores experimentais nas faixas de operação utilizadas neste trabalho e também, em colocar em evidência diversos aspectos relacionados ao transporte, como por exemplo, difusão intraparticular (D_{ef}) e resistência de filme (k_f).

6. CONCLUSÕES

Este trabalho visou obter antocianina extraída do repolho roxo concentrada através da operação de adsorção com filmes de quitosana. O estudo foi realizado mediante isotermas de equilíbrio, análise termodinâmica, cinéticas de extração e adsorção e análise das interações entre adsorvente e adsorbato.

O modelo de Brimberg foi o mais adequado para representar os dados cinéticos da extração de antocianina do repolho roxo ($R^2 \geq 0{,}94$ e $EMR \leq 10{,}0\%$). A extração utilizando água como solvente se mostrou eficiente, uma vez que obteve rendimento de extração em torno de 80% de acordo com a literatura.

Todos os modelos de isoterma analisados representaram o equilíbrio de adsorção ($R^2 \geq 0{,}98$ e $EMR \leq 5{,}0\%$). A capacidade de adsorção foi favorecida pelo aumento da temperatura, alcançando um valor máximo de 150 mg g^{-1} à 328 K. Os valores de ΔG^o, ΔH^o e ΔS^o mostraram que a adsorção de antocianina por filmes de quitosana foi um processo espontâneo, endotérmico e que ocorreu um aumento da entropia na interface sólido líquido após a adsorção.

O modelo de pseudoprimeira ordem foi o mais adequado para representar os dados experimentais cinéticos da adsorção de antocianina por filmes de quitosana ($R^2 \geq 0{,}97$ e $EMR \leq 10{,}0$ %), sendo que o processo ocorreu mais rapidamente em função do aumento da taxa de agitação. A análise de Weber e Morris mostrou que a adsorção ocorreu por transferência de massa externa e difusão no filme de quitosana, e que o aumento na taxa de agitação causou uma diminuição no efeito externo. A análise das interações dos espectros de infravermelho mostrou a presença de antocianina na quitosana, que também pôde ser evidenciada com a microscopia eletrônica de varredura e na mudança dos parâmetros de cor.

Através da modelagem determinou-se valores para o coeficiente de transferência de massa externo (k_F), variando de 0,87 a 2,80 $x10^{-3}$ cm s^{-1}e para o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), obtendo-se valores nas dimensões de 2,91 a 3,87 $x10^{-8}$ cm^2 s^{-1}. O modelo aplicou-se satisfatoriamente aos dados experimentais, com R^2 superior a 0,96 para todos os experimentos e erro médio quadrático menor que $3{,}67x10^{-3}$. O número de Biot superior a 100 indicou que resistência à difusão nos poros controla a velocidade de adsorção.

7 . REFERÊNCIAS

ARICI, M.; KARASU, S.; BASLAR, M.; TOKER, O. S.; SAGDIC, O.; KARAAGACLI, M. Tulip petal as a novel natural food colorant source: Extraction optimization and stability studies. **Industrial Crops and Products**, v. 91, p. 215-222, 2016.

ASTM, Standard test methods for tensile properties on thin plastic sheeting.**ASTM annual book of ASTM standards**.Método: D00882-00. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, p. 160-168, 2000.

AYDIN, Y.A.; AKSOY, N. D. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 188–194, 2009.

BARBOSA, W. L. R.; PINTO, L. N.; QUIGNARD, E.; VIEIRA, J. M. S.; SILVA JÚNIOR, J. O. C.; ALBUQUERQUE, S. *Arrabidaea chica* (HBK) Verlot: phytochemical approach, antifungal and trypanocidal activities. **Brazilian Journal of Pharmacognosy,** v. 18, p. 544-548, 2008.

BATISTA, L. M.; ROSA, C. A.; PINTO, L. A. A. Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 127–132, 2007.

BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production.**Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 615–622, 2010.

BOBBIO, F. O.; MERCADANTE, A. Z. Anthocyanins in foods: Occurrence and physicochemical properties. **Chemical and Functional Properties**, v.1, p. 241−276, 2008.

BRASIL. Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. **Normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos.** Acessado em 01 de dez. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/1950-1969/d55871.htm

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanin as natural food colours – selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, p.103-109, 1997.

BRIMBERG, U. I. Kinetics of Bleaching of Vegetable Oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society,** v. 59(2), p. 74-78, 1982

BROUILLARD, R. Chemical structure of anthocyanins. In P. Markakis (Ed.), Anthocyanins as Food Colors. New York: Academic Press Inc., p. 1-40, 1982.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, R. B.; ALENCAR, W. S. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes reactive black 5 and reactive orange 16 from aqueous solution. **Journal of Chemical Engineering and Data**, v. 56, p. 1857–1868, 2011.

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,** v. 113, p. 859-871, 2009.

CHEN, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, T.; LI, F.; ZHANG, M.; LI, J.; ZOU, Y.; WANG, W.; COBBINA, S. J.; WU, X.; YANG, L. Adsorption properties of macroporous adsorbent resins for separation of anthocyanins from mulberry. **Food Chemistry**, v. 194, p. 712-722, 2016.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science,** v. 33, p. 399-447, 2008.

DOTTO, G. L.; MOURA, J. M.; CADAVAL,T. R. S.; PINTO, L. A. A. Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 8–16, 2013.

DOTTO, G. L.; OCAMPO-PÉREZ, R.; MOURA, J. M.; CADAVAL JR., T. R. S; PINTO, L. A. A. Adsorption rate of Reactive Black 5 on chitosan based materials: geometry and swelling effects. **Journal of the International Adsorption Society,** v. 22, p. 973-983, 2016.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials,** v. 187, p. 164-170, 2011a.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 231- 238, 2011b.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; 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 Technlogy,** v. 44, p. 1786-1792, 2011.

DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 35, p. 5–22, 2000.

DYRBY, M., WESTERGAARD, N., & STAPELFELDT, H. Light and heat sensitivity of red cabbage extract in soft drink model systems. **Food Chemistry**, v. 72, p. 431–437, 2001.

EBADI, A.; SOLTAN, M. J. S.; KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption?. **Adsorption**, v. 15, p. 65−73, 2009.

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

FERREIRA, C. O.; NUNES, C. A.; DELGADILLO, I.; LOPES DA SILVA, J. A. Characterization of chitosan–whey protein films at acid pH. **Food Research International**, v. 42, p. 807–813, 2009.

FURUSAWA, T., SMITH, J.M. Fluid-particle and intraparticle mass transport rates in slurries. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals,** v. 12, p. 197–203, 1973.

FUTALAN, C. M.; KAN, C. C.; DALIDA, M. L.; HSIEN, K. J.; PASCUA, C.; WAN, M. W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 528–536, 2010.

GROTEWOLD, E.The Genetics and Biochemistry of Floral Pigments.**The Annual Review of Plant Biology**, v. 57, p. 761-780, 2006.

GUIBAL E.; Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. **Separation and Purification Technology** v. 38, p. 43–74, 2004.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-costadsorbentsfordyeremoval – A review. **Journal of Environmental Management,** v. 90, p. 2313-2342, 2009.

JACKMAN, R. L.; YADA, R. Y.; TUNG, M. A.; SPEERS, R. A. Anthocyanins as food colorants - a review. **Journal of Food Biochemistry**, v. 11, p. 201-247, 1987.

JAYAKUMAR, R.; PRABAHARAN, M.; NAIR, S.V.; TAMURA, H. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 142–150, 2010.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. I. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 457–463, 2003.

KANAMADI, R. D.; AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T. V. Low cost biosorbents for dye removal. **CES Technical Report**, nº 113, 2006.

KANNAMBA, B.; K. REDDY, L.; APPA, R. B. V. Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 939–948, 2010.

KEARSLEY MW, RODRIGUEZ N. The stability and use of natural colors in foods: anthocyanin, β-carotene and riboflavin. **Journal of Food Technology**, v. 16, p. 421-431, 1981.

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

KUMAR, S.; PANDEY, A. K. Chemistry and Biological Activities of Flavonoids: An Overview. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 1-16, 2013.

LANCASTER, J. E.; LISTER, C. E.; REAY, P. F.; TRIGGS, C. M. Influence of pigment composition on skin color in a wide range of fruit and vegetables. **Journal American Society For Horticultural Science**, v. 122, p. 594-598, 1997.

LEYVA−RAMOS, R., GEANKOPLIS, C.J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**, v. 40, p. 799−807, 1985.

LOPES, T. J. **Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

MARKAKIS, P. Stability of anthocyanins in foods. In P. Markakis (Ed.), Anthocyanins as Food Colors. New York: Academic Press Inc., p. 163-178, 1982.

MASEL, R.I. Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces. Canada: John Wiley & Sons , Inc., p 112, 1996.

MCMULLAN, G; MEEHAN, C; CONNEELY, A; KIRBY, N; ROBINSON, T; NIGAM, P; BANAT, I. M; MARCHANT, R; SMYTH, W, F. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 81-87, 2011.

MELECCHI, M. I. S. **Caracterização química de extratos de *Hibiscus tiliaceus L.*: estudo comparativo de métodos de extração.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

MILONJIC, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, p. 1363–1367, 2007.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A.A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: used to produce biofilm. **Chemical Engineering and Processing**, v. 50, p. 351–355, 2011.

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 of Polymers and the Environment,** v. 23, p. 470-477, 2015.

MUCHA, M.; PAWLAK, A. Thermal analysis of chitosan and its blends.**Thermochimica Acta,** v. 427, p. 69-76, 2005.

MYERS, A. L. Thermodynamics of Adsorption. **Chemical Thermodynamics for Industry** - Ed. T.M. Letcher, 2004.

OCAMPO−PEREZ, R., LEYVA−RAMOS, R., ALONSO−DAVILA, P., RIVERA−UTRILLA, J., SÁNCHEZ−POLO, M. Modeling adsorption rate of pyridine onto granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 133−141, 2010.

OSZMIANSKI, J.; SAPIS, J. C. Anthocyanins in fruit of Aronia melanocarpa (chokeberry). **Journal of Food Science,** v. 53, p. 1241-1242, 1988.

PAULA, J. T.; LOSIANE, C. P.; FOGLIO, M. A.; SOUSA, I. M. O.; CABRAL, F. A. Extraction of anthocyanin from *Arrabidaea chica* in fixed bed using CO_2 and CO2/ethanol/water mixtures as solvents. **The Journal of Supercritical Fluids,** v. 81, p. 33-41, 2013.

PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red n°40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 295–304, 2011.

PICCIN, J. S.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30–38, 2012.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, p. 641–678, 2009.

PRASHANTH, K. V. H.; THARANATHAN, R. N. Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential an overview. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 117–131, 2007.

QI, Y.; YANG, M.; XU, W.; HE, S.; MEN, Y. Natural polysaccharides-modifiedgraphene oxide foradsorption of organicdyesfromaqueoussolution. **Jornal of Colloid and Interface Science,** v. 486, p. 84-96, 2017.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W. Critical review in adsorption kinetic models.**Journal of Zhejiang University Science A**, v. 10, p.716–724, 2009.

REIN, M. **Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins.** Dissertação (Mestrado em Química de Alimentos) – Universidade de Helsinki, Helsinki, FI, 2005.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 603–632, 2006.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 250–255, 2007.

SANTOS, V.; BISEN, H. E.; YU, Y.; CABRAL, R. I.; NARDINI, V.; CULBRETH, M.; ASCHNER, M. Anthocyanin-rich acai (Euterpe oleracea Mart.) extract attenuates manganese-induced oxidative stress in rat primary astrocyte cultures. **Journal of Toxicology and Environmental Health (Part A)**, v. 77, p. 390–404, 2014.

SHENG, F.; WANG, Y.; ZHAO, X.; TIAN, N.; HU, H.; LI, P. Separation and identification of anthocyanin extracted from mulberry fruit and the pigment binding properties toward human serum albumin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 6813–6819, 2014.

SHIPP, J.; EL-SAYED, M.; ABDEL, A. Food Applications and Physiological Effects of Anthocyanins as Funtional Food Infredients.**The Open Food Science journal,** v. 4, p. 7-22, 2010.

SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. **Revista Escola de Mineração**, v. 60, p. 477-482, 2007.

SIVAKUMAR, V; VIJAEESWARRI, J; LAKSHMI, A, J. Effective natural dye extraction from different plant materials using ultrasound. **Industrial crops and products**, v. 33, p 116-122, 2010.

SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I.; PANTOLEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in

activated carbon fixed bed reactor: Review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 1–13, 2008.

SOARES, N. M.; MOURA, C.; VASCONCELOS, S.; RIZZI, J.; PINTO, L. A. A. Obtenção e purificação de quitosana a partir de resíduos de camarão em escala piloto. **Revista UniVap**, v. 10(18), p. 88-92, 2003.

SRINIVASA, P. C.; RAMESH, M. N.; KUMAR, K. R.; THARANATHAN, R. N. Properties of chitosan films prepared under different drying conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 63, p. 79–85, 2004.

SUZUKY, M. Adsorption Engineering. Tokyo: Kodansha, 1990.

TICHA, M. B.; HADDAR, W.; MEKSI, N.; GUESMI, A.; MHENNI, F. M. Improving dyeability of modified cotton fabrics by the natural aqueous extract from red cabbage using ultrasonic energy. **Carbohydrate Polymers,** v. 10, p. 287-295, 2016.

TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins: occurrence extraction and chemistry. **Food Chemistry,** v. 5, p. 69-80, 1980.

TRAEGNER, U. K.; SUIDAN, M. T. Parameter Evaluation for Carbon Adsorption. **Journal of Environmental Engineering**, v. 115, p. 109 – 128,

TROUILLAS, P.; GARCÍA, J. C. S.; FREITAS, V.; GIERSCHNET, J.; OTYEPKA, M.; DANGLES, O. Stabilizing and Modulating Color by Copigmentation: Insights fromTheory and Experiment. **Chemical Reviews**, v. 116, p. 4937-4982, 2016.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1446–1456, 2011.

WANG, E.; YIN, Y.; XU, C.; LIU, J. Isolation of high-purity anthocyanin mixtures and monomers from blueberries using combined chromatographic techniques. **Journal of Chromatography (Part A)**, v. 1327, p. 39–48, 2014.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. **Journal of Sanitary Engineering**, v. 89, p. 31-63, 1963.

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**, v. 80, p. 749–753, 2007.

WICZKOWSKI, W., TOPOLSKA, J., & HONKE, J. Anthocyanins profile and antioxidant capacity of red cabbages are influenced by genotype and vegetation period. **Journal of Functional Foods**, v. 7, p. 201-211, 2014.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366–373, 2009.

WU, X., BEECHER, G. R., HOLDEN, J. M., HAYTOWITZ, D., GEBHARDT, S. E., & PRIOR, R. L. Concentration of anthocyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 4069-4075, 2006.

ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. **Biomaterials**, v. 22, p. 1653–1658, 2001.

ZHANG, Z.; MENENDEZ, Y. J. A.; NIU, H.; PENG, J.; ZHANG, L.; GUO, S. Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 2569–2576, 2010.

ZHAO, J.; HAN, W.; CHEN, H.; TU, M.; ZENG, R.; SHI, Y.; CHA, Z.; ZHOU, C. Preparation, structure and crystallinity of chitosan nanofibers by a solid-liquid phase separation technique. **Carbohydrate Polymers,** v. 83, p. 1541-1546, 2011.