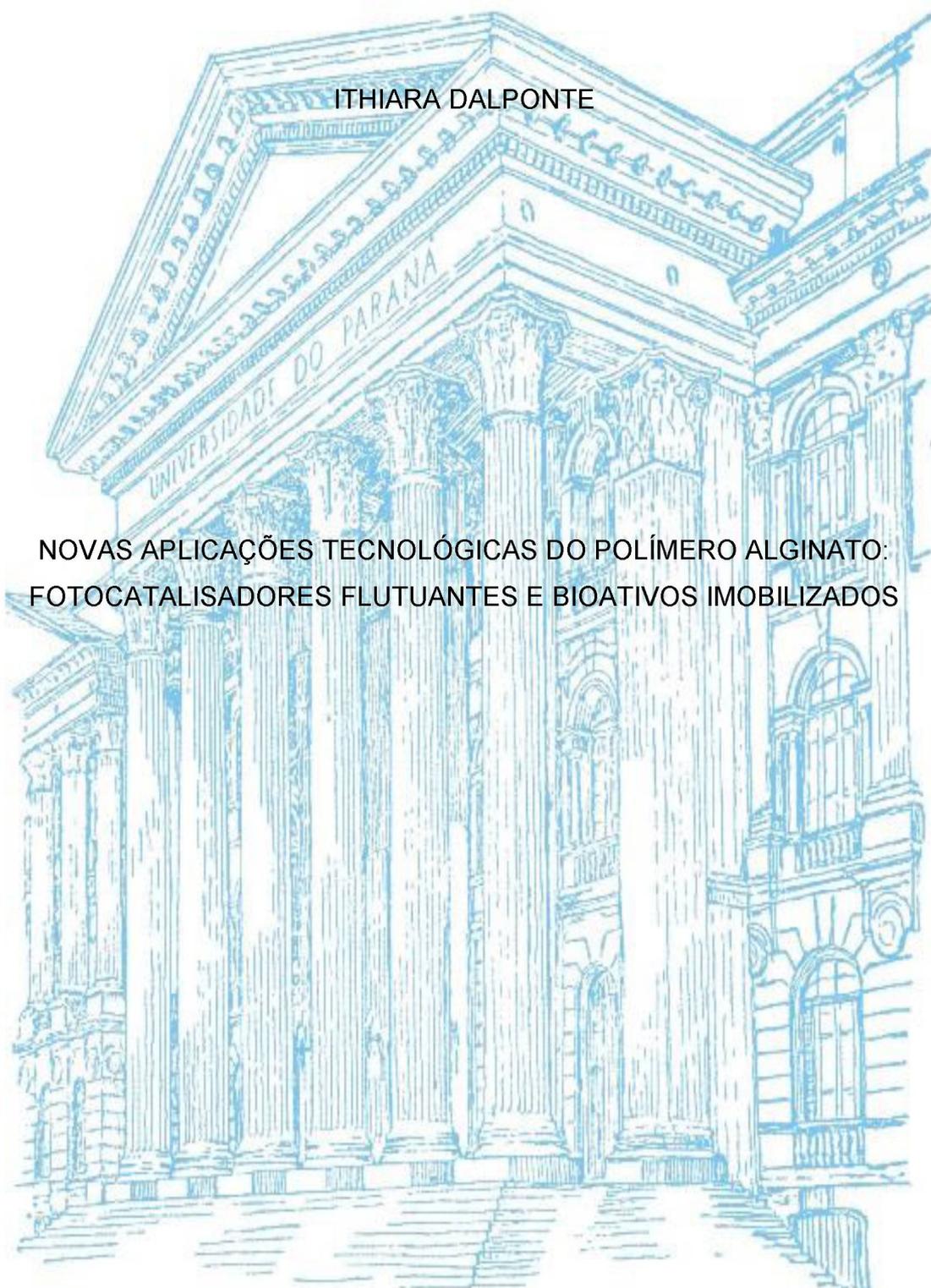


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ITHIARA DALPONTE

NOVAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DO POLÍMERO ALGINATO:
FOTOCATALISADORES FLUTUANTES E BIOATIVOS IMOBILIZADOS



CURITIBA
2020

ITHIARA DALPONTE

NOVAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DO POLÍMERO ALGINATO:
FOTOCATALISADORES FLUTUANTES E BIOATIVOS IMOBILIZADOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dr^a. Regina Maria Matos Jorge
Coorientador: Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias

CURITIBA
2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

D149n Dalponte, Ithiara
Novas aplicações tecnológicas do polímero alginato: [recurso eletrônico]
fotocatalisadores flutuantes e bioativos imobilizados / Ithiara Dalponte.
– Curitiba, 2020.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, 2020.

Orientadora: Regina Maria Matos Jorge.
Coorientador: Alvaro Luiz Mathias.

1. Polímeros. 2. Alginatos. 3. Antocianinas. 4. Compostos bioativos. 5. Jaboticaba.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Jorge, Regina Maria Matos. III. Mathias, Alvaro
Luiz. IV. Título.

CDD: 541.393

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ITHIARA DALPONTE** intitulada: **NOVAS APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DO POLÍMERO ALGINATO: FOTOCATALISADORES FLUTUANTES E BIOATIVOS IMOBILIZADOS**, sob orientação da Profa. Dra. REGINA MARIA MATOS JORGE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 20 de Julho de 2020.

Assinatura Eletrônica

22/07/2020 11:46:04.0

REGINA MARIA MATOS JORGE
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

21/07/2020 15:17:11.0

THAISA CARVALHO VOLPE BALBINOTI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO MATO GROSSO DO
SUL)

Assinatura Eletrônica

24/07/2020 16:25:16.0

LUIZ MARIO DE MATOS JORGE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ)

Assinatura Eletrônica

22/07/2020 18:13:48.0

CRISTIANE VIEIRA HELM

Avaliador Externo (EMBRAPA FLORESTAS)

Assinatura Eletrônica

25/07/2020 11:40:21.0

ARION ZANDONÁ FILHO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - PPGEQ)

Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3232 - E-mail: posalim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 47073

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 47073

Dedido este trabalho aos
meus pais, Ildo e Inez Dalponte.

AGRADECIMENTOS

Agradeço o meu crescimento como pessoa durante esse período, foram muitos altos e baixos que me fizeram enxergar a vida por outro viés. A Deus que esteve sempre comigo, me iluminando e me guiando.

Agradeço imensamente aos meus pais, Ildo e Inez. Ao meu marido, Frederico, pela paciência, compreensão e amor.

À colega e grande amiga Geovana por estar sempre disposta a conversar, agradeço aos conselhos valiosos e à nossa linda amizade.

A orientadora Regina Maria Matos Jorge e o coorientador Alvaro Luiz Mathias, pela paciência e incentivo.

Reconheço e agradeço a ajuda dos pesquisadores e colaboradores da EMBRAPA Florestas, em especial a pesquisadora Cristiane Vieira Helm que esteve sempre disponível para colaborar e auxiliar.

Aos membros de banca pelas contribuições: Thaísa Carvalho Volpe Balbinotti, Luiz Mario de Matos Jorge, Cristiane Vieira Helm, Arion Zandoná Filho, meu muito obrigada.

Aos técnicos e colaboradores do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pelo atendimento e cooperação. A técnica Rubia Bottini, do Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR, pela disponibilidade e ajuda. À Beatriz Cestaro e seu orientador prof. Dr. Bruno Gonçalves Silva pelo auxílio e parceria com a análise de cromatografia gasosa. Aos técnicos Daniel, do Laboratório de difratometria e espalhamento de raios X do Departamento de Física da UFPR, e Jair do Laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Nutrição da UFPR, pela ajuda com as análises. Ao Walderson do Laboratório de Cerâmica da UFPR e à Andrea da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFPR que estiveram sempre acessíveis e dispostos a ajudar.

Aos colegas e amigos do laboratório LEPSP: Chacon, Deocleciano, Emanuele, Fernanda, Geovana, Guilherme, Ivisson, Kauyse, Lucas, Maíra e Thainane.

A todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho, direta ou indiretamente, e que não foram citados nominalmente, meu sincero agradecimento.

*“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito.
Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”*

Marthin Luther King

RESUMO

O polímero alginato possui inúmeras aplicações, especialmente devido às suas propriedades gelificantes. Este estudo aplicou o hidrogel de alginato de cálcio no desenvolvimento de fotocatalisadores e no encapsulamento de compostos bioativos. O **Capítulo 1** apresenta uma revisão de literatura que aborda uma visão geral de todos os conceitos envolvidos nessas aplicações. No desenvolvimento de partículas fotocatalisadoras, o alginato foi utilizado como matriz de imobilização do TiO_2 e da bentonita, aplicadas na degradação de corantes sintéticos. O **Capítulo 2** apresenta a obtenção de partículas de TiO_2 /alginato flutuantes para a sua aplicação na fotocatalise heterogênea do corante amarelo tartrazina (TZ). A adição de CaCO_3 ao TiO_2 /alginato e sua posterior reticulação em meio ácido, levou a geração de bolhas de CO_2 no interior das partículas ocasionando a sua capacidade de flutuar. A formulação das partículas flutuantes TiO_2 /alginato foi investigada e otimizada para garantir 100% de flutuabilidade. A formulação ótima encontrada foi de 1,1%(m/m) de TiO_2 ; 2,3% CaCO_3 (m/m) e 6,4%(v/v) de CH_3COOH . O corante testado não adsorveu nas esferas, mas foi removido da solução aquosa por fotocatalise com eficiência de 89%. No **Capítulo 3** foi realizada a adição de bentonita modificada às esferas flutuantes, a fim de melhorar as suas propriedades adsorptivas e aprimorar a remoção fotocatalítica. 1% (m/m) da organobentonita (NaOB) preparada garantiu a flutuabilidade das esferas e promoveu a adsorção do corante aniônico amarelo tartrazina (TZ) e melhorou a adsorção do corante catiônico azul de metileno (MB) nas esferas flutuantes TiO_2 -NaOB/alginato. A capacidade adsorptiva na remoção dos corantes TZ e MB foi de 26% e 59%, respectivamente. Ao aplicar a fotocatalise, a remoção atingiu níveis de 95% e 99%, respectivamente. A adição do adsorvente também melhorou a estabilidade térmica da mistura TiO_2 /alginato e garantiu 7 ciclos de reuso com alta taxa de remoção dos corantes. O **Capítulo 4** explorou a capacidade do polímero de alginato em atuar como matriz de encapsulamento de compostos bioativos. Extratos da casca liofilizada da jabuticaba Sabará (*Plinia cauliflora*) (JE) e de própolis produzido por abelhas nativas sem ferrão (Tubuna) (PE) foram caracterizados quanto à atividade antioxidante pelos métodos DPPH e ABTS, à concentração de compostos fenólicos totais (Folin-Ciocalteu) e à concentração de antocianinas monoméricas (pH-diferencial). O alginato apresentou elevada eficiência de encapsulamento EE(%) na mistura 2:1 de extrato jabuticaba/própolis – 98% em relação aos fenólicos totais e 89% em relação a antocianinas monoméricas. As esferas JPE/alginato foram submetidas a teste de liberação *in vitro* condições gastrointestinais simuladas. As esferas se apresentaram resistentes ao pH gástrico (1,2) com liberação de 40% de antocianinas após 240 minutos, e a sua total desintegração ocorreu em pH 7,4 (intestinal). Os resultados contribuem para a utilização dessa mistura de extratos ricos em compostos fenólicos encapsulados em alginato como aditivo alimentar em alimentos e bebidas. Além de elevada capacidade antioxidante, as partículas podem ser usadas como corante natural devido à alta concentração de antocianinas encapsuladas em alginato.

Palavras-chave: imobilização de TiO_2 ; organobentonita; fotocatalisador adsorvente; encapsulamento de bioativos; antocianinas; própolis; jabuticaba.

ABSTRACT

The alginate polymer has numerous applications due to its gelling properties. This study applied the polymer in the development of photocatalysts and in the encapsulation of bioactive compounds. **Chapter 1** presents a literature review that addresses an overview of all the concepts involved in these applications. In the development of photocatalyst particles, alginate was used as an immobilization matrix for TiO₂ and bentonite clay, for the degradation of synthetic dyes. **Chapter 2** presents the synthesis of floating TiO₂/alginate beads for their application in the heterogeneous photocatalysis of tartrazine dye (TZ). The addition of CaCO₃ to TiO₂/alginate and subsequent cross-linking in the acidic aqueous medium led to the generation of CO₂ bubbles inside the particles, causing their ability to float. The formulation of floating TiO₂/alginate beads was investigated and optimized to guarantee 100% beads buoyancy. The optimal formulation was 1.1wt% of TiO₂; 2.3wt% CaCO₃ and 6.4v% CH₃COOH. TZ dye did not adsorb to the floating beads but was removed from the aqueous solution by photocatalysis with 89% efficiency. In **Chapter 3**, modified bentonite is added to the floating beads in order to improve their adsorptive properties and improve photocatalytic removal. 1wt% of prepared organobentonite (NaOB) guaranteed the beads buoyancy and promoted the adsorption of anionic dye tartrazine (TZ) and improved the adsorption of the methylation blue cationic dye (MB) in the floating TiO₂-NaOB/alginate beads. The adsorptive capacity for TZ and MB dyes removal was 26% and 59%, respectively. When applying photocatalysis, the removal reached levels of 95% and 99%, respectively. The adsorbent addition also improved the thermal stability of the TiO₂/alginate mixture and ensured 7 reuse cycles with high removal percentage. **Chapter 4** explored the alginate polymer ability to act as an encapsulation matrix for bioactive compounds. Extracts from the lyophilized peel of Sabará jaboticaba (*Plinia cauliflora*) (JE) and the propolis produced by native stingless bees (Tubuna) (PE) were characterized for antioxidant activity by the DPPH and ABTS methods, the content of total phenolic compounds (Folin-Ciocalteu) and concentration of monomeric anthocyanins (pH-differential). Alginate showed high EE encapsulation efficiency (%) for the 2:1 mixture of jaboticaba/propolis extract - 98% for total phenolics and 89% for monomeric anthocyanins. JPE/alginate beads were subjected to *in vitro* release tests with simulated gastrointestinal conditions. The beads were resistant to gastric pH (1.2) with 40% anthocyanins released after 240 minutes, and their total disintegration occurred at pH 7.4 (intestinal). The results contribute to the use of this mixture of extracts rich in phenolic compounds encapsulated in alginate as a food or beverage additive. In addition to the high antioxidant capacity, the particles can be used as a natural dye due to the high content of anthocyanins encapsulated in alginate.

Keywords: alginate; TiO₂ immobilization; organobentonite; adsorbent photocatalyst; bioactive compounds encapsulation; anthocyanins; Tubuna propolis; jaboticaba.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

FIGURA 1.1 - MONÔMEROS M E G DO ALGINATO (A) E EXEMPLO DE CONFORMAÇÃO DE CADEIA MONOMÉRICA (B)	24
FIGURA 1.2 - ESQUEMA DA GELIFICAÇÃO IONOTRÓPICA NA FORMAÇÃO DE ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO	26
FIGURA 1.3 - APLICAÇÕES DO POLÍMERO DE ALGINATO	27
FIGURA 1.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2	35
FIGURA 1.5 - ESTRUTURA DE FILOSSILICATOS 2:1	39
FIGURA 1.6 - ESQUEMA DE PROCESSO FOTOCATALÍTICO SOLAR COM TiO_2 IMOBILIZADO EM SUBSTRATO FLUTUANTE	42
FIGURA 1.7 - TRANSPORTE DO ADSORVATO DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO NO ADSORVENTE	46
FIGURA 1.8 - ESTRUTURA QUÍMICA BÁSICA DE UM CÁTION <i>FLAVYLIUM</i>	54

Capítulo 2

FIGURA 2.1 - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DE ESFERAS FLUTUANTES DE $TiO_2/CAALG$	72
FIGURA 2.2 - A) ESQUEMA DA GERAÇÃO DE CO_2 POR $CaCO_3$ E $NaHCO_3$, B) BOLHAS RETIDAS NAS ESFERAS DE GEL COM $CaCO_3$ C) ESFERAS FLUTUANTES DE $TiO_2/CAALG$ (1:1 $NaHCO_3/ALGINATO$ E $CaCO_3/ALGINATO$)	76
FIGURA 2.3 - GRÁFICOS DE DIAGNÓSTICO DO MODELO: A) RESPOSTA PREVISTA VS. REAL, B) PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS, C) DISPERSÃO DOS RESÍDUOS VS. VALORES PREVISTOS E D) DISTÂNCIA DE COOK PARA A RESPOSTA F	81
FIGURA 2.4 - A) SUPERFÍCIE 3D, B) SUPERFÍCIE DE CONTORNO INDICANDO OS EFEITOS DE INTERAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES EM $F(\%)$, E C) RAMPA DE DESEJABILIDADE.	82
FIGURA 2.5 - A) IMAGEM DA ESFERA FLUTUANTE DE $TiO_2/CAALG$, B) SEÇÃO TRANSVERSAL, C) VARREDURA SUPERFICIAL PARA ANÁLISE ELEMENTAR, D) ESPECTRO DA SUPERFÍCIE C, E) EDS DO PONTO 1 (PONTO BRANCO), F) EDS DO PONTO 4 (PONTO ESCURO)	84
FIGURA 2.6 - ANÁLISE TÉRMICA (A), DIFRATOGRAMAS (B) E ESPECTROS FT-IR DAS PARTÍCULAS FLUTUANTES DE CAALG (SEM TiO_2), $TiO_2/CAALG$ E TiO_2 P-25 (C)	86

FIGURA 2.7 - EFEITO DA AGITAÇÃO NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA USANDO NANOPARTÍCULAS DE TIO_2 P-25 DISPERSAS (0,3 G/L) E ESFERAS FLUTUANTES $\text{TIO}_2/\text{CAALG}$ (1,0 G/L)	88
FIGURA 2.8 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA (50 MG/L) PELO FOTOCATALISADOR FLUTUANTE $\text{TIO}_2/\text{CAALG}$ (1.0 G/L) APÓS 7 CICLOS	89

Capítulo 3

FIGURA 3.1 - MODELO ESTRUTURAL DOS CORANTES TARTRAZINA (AMARELO ÁCIDO 23) E AZUL DE METILENO (AZUL BÁSICO 9)	97
FIGURA 3.2 - RESUMO GRÁFICO DAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DAS ESFERAS E PROCEDIMENTOS EXPERIENTAIS.	99
FIGURA 3.3 - ESQUEMA DA SÍNTESE DAS ESFERAS FLUTUANTES DE ALGINATO, TIO_2 E BENTONITA POR GELIFICAÇÃO IONOTRÓPICA	103
FIGURA 3.4 - ESFERAS NÃO FLUTUANTES $\text{TIO}_2/\text{CAALG}$ (A), ESFERAS NÃO FLUTUANTES $\text{TIO}_2\text{-NAOB}/\text{CAALG}$ (B) E ESFERAS FLUTUANTES $\text{TIO}_2\text{-NAOB}/\text{CAALG}$ (C)	104
FIGURA 3.5 - IMAGENS DE MICROSCOPIA (MEV) DA ESFERA $\text{TIO}_2\text{-NAOB}/\text{CAALG}$ (A) E CORTE TRANSVERSAL (B) COM APROXIMAÇÃO DE 120X	104
FIGURA 3.6 - IMAGENS DA SUPERFÍCIE EXTERNA DE ESFERAS SEM A ADIÇÃO DE NAOB (A) E COM A ADIÇÃO DE NAOB (B)	105
FIGURA 3.7 - ANÁLISE DE EDS (A) ORGANO BENTONITA (NAOB) E (B) ESFERAS FLUTUANTES $\text{TIO}_2\text{-NAOB}/\text{CAALG}$	106
FIGURA 3.8 - GRÁFICOS DTG E TG COMPARANDO NAB, NAOB, ESFERAS FLUTUANTES CAALG , $\text{TIO}_2/\text{CAALG}$ E $\text{TIO}_2\text{-NAOB}/\text{CAALG}$	107
FIGURA 3.9 - FT-IR DA NAB, NAOB, ESFERAS FLUTUANTES $\text{TIO}_2/\text{CAALG}$ E $\text{TIO}_2\text{-NAOB}/\text{CAALG}$	108
FIGURA 3.10 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DE N_2 (A) E ANÁLISE DO PH NO PONTO DE CARGA ZERO	109
FIGURA 3.11 - REMOÇÃO DE TARTRAZINA (A) E AZUL DE METILENO (B) POR FOTÓLISE, ADSORÇÃO, FOTOCATÁLISE (PROCESSO SIMULTÂNEO) E ADSORÇÃO+FOTOCATÁLISE ...	111
FIGURA 3.12 - A) DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO (B) AJUSTE LINEAR DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	113
FIGURA 3.13 - GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS (MODELO) E EXPERIMENTAIS (OBSERVADOS)	114
FIGURA 3.14 – DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA TARTRAZINA E AJUSTE LINEAR DO MODELO DE DIFUSÃO EM DUAS ETAPAS PARA O AZUL	

DE METILENO, (A) E DESVIOS ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA A TARTRAZINA (B).....	116
FIGURA 3.15 - A) DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR, B) AJUSTE LINEAR DO MODELO AOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	117
FIGURA 3.16 - GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS (MODELO) E EXPERIMENTAIS (OBSERVADOS).....	118
FIGURA 3.17 - VARREDURA ESPECTRAL DOS CORANTES TZ E MB APÓS INTERVALOS DE RADIAÇÃO UV.....	119
FIGURA 3.18 - INFLUÊNCIA DO PH NA REMOÇÃO DOS CORANTES AMARELO TARTRAZINA E AZUL DE METILENO (A) E INFLUENCIA DA INTENSIDADE DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA PARA A REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	121
FIGURA 3.19 - LINEARIZAÇÃO DO MODELO CINÉTICO L-H OU PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A FOTOCTÁLISE DA TZ E DO MB	123
FIGURA 3.20 - GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS (MODELO) E EXPERIMENTAIS (OBSERVADOS).....	124
FIGURA 3.21 - (A) PERFIL DE DESCOLORAÇÃO POR CICLO DE USO, (B) REDUÇÃO DO COT E DESCOLORAÇÃO APÓS CADA CICLO.....	125
 Capítulo 4	
FIGURA 4.1 - PRÓPOLIS BRUTO; PROPOLIS MOÍDO E EXTRATO PE	133
FIGURA 4.2 – FRUTOS DA JABUTICABA SABARÁ, CASCAS LIOFILIZADAS E EXTRATO ETANÓLICO JE.....	134
FIGURA 4.3 - ENCAPSULAMENTO DA MISTURA DE EXTRATOS (JABUTICABA:PROPOLIS, 2:1) EM ALGINATO DE CÁLCIO POR GOTEJAMENTO	137
FIGURA 4.4 - DECOMPOSIÇÃO DA ANTOCIANINA DELPHINIDINA-O-GLICOSÍDEO E FORMAÇÃO DE PIROGALOL.....	153
FIGURA 4.5 - VARREDURA ESPECTRAL DOS EXTRATOS JE E JPE EM PH 1.0 E 4.5.....	155
FIGURA 4.6 - IMAGENS DA ESFERA JPE/ALGINATO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	156
FIGURA 4.7 - ANÁLISE FT-IR DAS ESFERAS ENCAPSULADAS JPE/ALGINATO E DE ESFERAS DE ALGINATO	157
FIGURA 4.8 - LIBERAÇÃO DE ANTOCIANINAS EM PH GASTROINTESTINAL SIMULADO	161

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

TABELA 1.1 – EQUAÇÕES DE MODELOS DE LIBERAÇÃO DE ATIVOS	63
---	----

Capítulo 2

TABELA 2.1 - DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) VALORES REAIS E CODIFICADOS.....	77
---	----

TABELA 2.2 - MATRIZ EXPERIMENTAL DO DCCR E RESPOSTA $F(\%)$	77
---	----

TABELA 2.3 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS MODELOS PARA A MÁXIMA FLUTUABILIDADE (F) .	79
---	----

TABELA 2.4 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O MODELO QUADRÁTICO	80
--	----

Capítulo 3

TABELA 3.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BENTONITA <i>IN NATURA</i> (%)	97
---	----

TABELA 3.2 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA ORGANOBENTONITA E DAS ESFERAS FLUTUANTES TiO_2 - $NaOB$ / $CaALG$	105
--	-----

TABELA 3.3 - CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS ESFERAS FLUTUANTES TiO_2 - $NaOB$ / $CaALG$	109
--	-----

TABELA 3.4 - PARAMETROS AVALIADOS NA ESCOLHA DO MODELO CINÉTICO QUE MELHOR DESCREVEU OS DADOS EXPERIMENTAIS.....	114
--	-----

TABELA 3.5 - PARÂMETROS AVALIADOS NA ESCOLHA DO MODELO DE ISOTERMA QUE MELHOR DESCREVEU OS DADOS EXPERIMENTAIS	117
--	-----

Capítulo 4

TABELA 4.1 - COMPOSIÇÃO MINERAL DA CASCA LIOFILIZADA DA JABUTICABA SABARÁ	141
--	-----

TABELA 4.2 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA CASCA LIOFILIZADA DA JABUTICABA E DO PRÓPOLIS EM BASE SECA (G/100G)	141
---	-----

TABELA 4.3 - COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TPC) E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA) DETERMINADOS POR DPPH E ABTS DO EXTRATO DE JABUTICABA PURO (JE), DO EXTRATO DE PRÓPOLIS PURO (PE) E DA MISTURA DE EXTRATOS (JPE)	144
--	-----

TABELA 4.4 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NO EXTRATO DE PRÓPOLIS (PE) DA ABELHA TUBUNA.....	147
---	-----

TABELA 4.5 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NO EXTRATO DA CASCA DA JABUTICABA (JE).....	149
---	-----

TABELA 4.6 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NA MISTURA JPE (JABUTICABA+PROPOLIS 2:1)	151
TABELA 4.7 - CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS (TMAC) E COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TPC)	158
TABELA 4.8 - ANÁLISE DOS MODELOS DE CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DAS ESFERAS JPE/ALGINATO.....	162

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AA	Atividade antioxidante
NaAlg	Alginato de sódio
CaAlg	Alginato de cálcio
NaB	Bentonita sódica
NaOB	Organobentonita
TiO ₂ /CaAlg	Esferas de TiO ₂ imobilizado em alginato de cálcio
TiO ₂ -NaOB/CaAlg	Esferas de TiO ₂ e organobentonita imobilizados em alginato de cálcio
JE	Extrato de casca liofilizada da jabuticaba
PE	Extrato de própolis
JPE	Mistura dos extratos de jabuticaba e própolis (2:1)
JPE/alginato	Esferas de alginato com extrato JPE encapsulado
TMAC	Concentração de antocianinas monoméricas totais
TPC	Concentração de compostos fenólicos totais
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett–Joyner–Halender
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
COT	Concentração de carbono orgânico total
COT ₀	Concentração de carbono orgânico total inicial
EDS	Espectroscopia por dispersão em energia de raios-X
LED	Diodo emissor de luz (<i>Light Emitting Diode</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
POA	Processo oxidativo avançado
UV	Radiação eletromagnética na faixa do ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta visível
DCCR	Delineamento composto central rotacionado
MSR	Metodologia de superfície de resposta
CTC	Capacidade de troca catiônica
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
ABTS	2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin) 6-ácido sulfônico
DPPH	2,2-difenil-1- picril-hidrazil
TEAC	Capacidade antioxidante equivalente ao Trolox
GAE	Capacidade antioxidante equivalente ao ácido gálico
DTG	Diferencial termogravimétrico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
OBJETIVO GERAL	21
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
Capítulo 1: REVISÃO DE LITERATURA	23
1 ALGINATO	24
1.1 ALGINATO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES	27
1.1.1 Corantes sintéticos.....	29
1.1.2 Tratamento de efluentes para remoção de corantes.....	32
1.1.3 Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio (TiO ₂).....	33
1.1.4 Imobilização de TiO ₂ e adsorventes.....	36
1.1.4.1 Argila bentonita	38
1.1.4.2 Integração de adsorventes e fotocatalisadores	40
1.1.5 Fotocatalisadores flutuantes.....	41
1.1.6 Cinéticas de reação envolvidas no processo fotocatalítico	43
1.1.6.1 Modelos cinéticos de adsorção	43
1.1.6.2 Isotermas de adsorção	46
1.1.6.3 Cinética da fotocatálise	48
1.1.6.4 Avaliação da capacidade preditiva de modelos matemáticos	51
1.2. ALGINATO NO ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS BIOATIVOS	52
1.2.1 Corantes naturais e as antocianinas	52
1.2.1.1 Jabuticaba.....	55
1.2.2 Capacidade antioxidante	58
1.2.2.1 Própolis	58
1.2.3 Encapsulamento.....	61
1.2.4 Determinação da atividade antioxidante.....	62
1.2.5 Modelos de liberação <i>in vitro</i>	63
1.3 CONCLUSÃO.....	64

**Capítulo 2: FORMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE NOVO FOTOCATALISADOR
FLUTUANTE COM TiO₂ IMOBILIZADO EM ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO**

.....	66
1. INTRODUÇÃO	68
2. MATERIAIS E MÉTODOS	70
2.1 Reagentes	70
2.2 Preparação do fotocatalisador flutuante TiO ₂ /CaAlg	71
2.3 Capacidade flutuante <i>in vitro</i>	72
2.4. Planejamento de Experimentos.....	72
2.5 Caracterização das esferas flutuantes TiO ₂ /CaAlg.....	73
2.6 Investigação da atividade fotocatalítica	74
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
3.1 Efeito do agente formador de gás na flutuabilidade	75
3.2 Otimização estatística	77
3.4 Investigação fotocatalítica	87
4. CONCLUSÃO	90

**Capítulo 3: NOVO FOTOCATALISADOR FLUTUANTE COM BENTONITA
BRASILEIRA IMOBILIZADA EM ESFERAS DE TiO₂/ALGINATO E A SUA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES**

.....	91
1. INTRODUÇÃO	93
2. MATERIAIS E MÉTODOS	96
2.1 Materiais.....	96
2.2 Preparação da organobentonita (NaOB).....	97
2.3 Preparação do fotocatalisador flutuante TiO ₂ -NaOB/CaAlg	98
2.4 Caracterização DAS ESFERAS TiO ₂ -NaOB/CaAlg.....	99
2.5 Procedimento e aparato experimentais	100
2.6 Análises.....	101
2.7 Estudo DA reutilização das esferas.....	102
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	102
3.1 Caracterização DAS ESFERAS TiO ₂ -NaOB/CaAlg.....	103
3.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA E FOTOCATALÍTICA	110
3.2.1 Cinética de adsorção dos corantes	112
3.2.2 Isotermas de adsorção	116

3.3 Avaliação da atividade fotocatalítica	118
3.3.1 Descoloração x degradação.....	118
3.3.2 Influência do pH inicial.....	119
3.2.5 Influência da intensidade da radiação ultravioleta.....	121
3.2.6 Cinética fotocatalítica	122
3.4 AVALIAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO	124
3.5 Testes De reutilização	125
4. CONCLUSÃO	126

Capítulo 4: ENCAPSULAMENTO DA MISTURA DOS EXTRATOS DA CASCA LIOFILIZADA DE JABUTICABA E DE PRÓPOLIS EM ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO	128
1.INTRODUÇÃO	130
2. MATERIAIS E MÉTODOS	132
2.1 Reagentes	132
2.2 Preparação de extratos	133
2.2.1 Composição centesimal e análise de minerais.....	134
2.3 Determinação de fenólicos totais (TPC).....	135
2.3.1 Perfil de compostos voláteis dos extratos	135
2.4 Encapsulamento dOS extratos.....	136
2.5 Avaliação da atividade antioxidante (AA).....	137
2.6 Concentração de antocianinas monoméricaS totais (TMAC).....	138
2.7 Caracterização das esferas JPE/alginato.....	138
2.8 Eficiência de encapsulamento EE(%)	139
2.9 Estudos de liberação de TMAC.....	139
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	140
3.1 Concentração de compostos fenólicos totais (TPC) e AVALIAÇÃO DA atividade antioxidante (AA).....	141
3.2 Investigação do perfil de compostos voláteis nos extratos JE, PE e JPE	144
3.3 Concentração de antocianinas monoméricas totais (TMAC).....	154
3.4 Caracterização das esferas JPE/alginato.....	155
3.5 Eficiência de encapsulamento EE (%)	158
3.6 Perfil de liberação de TMAC das esferas encapsuladas JPE/alginato	159
4. CONCLUSÃO	163

CONSIDERAÇÕES FINAIS	164
CONCLUSÃO GERAL.....	165
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	167
REFERÊNCIAS.....	168
ANEXO I.....	198

INTRODUÇÃO

Como ingrediente de ocorrência natural, as partículas derivadas de hidrogel de alginato são atraentes para várias aplicações porque são biocompatíveis, biodegradáveis, não tóxicas e relativamente baratas e, diferente de outros polissacarídeos, o alginato forma gel independente de temperatura. As técnicas de imobilização e encapsulamento com alginato têm sido bastante exploradas nas áreas alimentícia, gastronômica, de produção agrícola, ambiental e nas ciências da saúde como odontologia, farmácia, medicina e biomedicina.

Considerado uma fonte ambientalmente amigável, o alginato de sódio é investigado como um material versátil aplicado tanto no tratamento de efluentes para imobilização de fotocatalisadores e adsorventes, quanto no âmbito alimentar atuando como material encapsulante de compostos bioativos. O biopolímero alginato é um polissacarídeo abundante de origem natural que atrai atenção na pesquisa científica por se tratar de uma alternativa sustentável. Produtos sustentáveis ou produtos verdes são consumidos no sentido de atender a demanda com o mínimo de impacto ambiental e/ou que superem os produtos convencionais na dimensão dos benefícios pró-ambientais.

O encapsulamento em alginato também é atrativo quando se busca preservar e proteger compostos bioativos benéficos à saúde humana e, que são sensíveis à degradação por agentes externos como pH, temperatura e luz. Dentre os compostos bioativos destacam-se as antocianinas, pigmentos fenólicos com elevada atividade antioxidante. O seu consumo está ligado à prevenção e redução dos riscos de doenças cardiovasculares, inflamações e até mesmo câncer. Além de constituir um ingrediente nutracêutico, as propriedades pigmentantes das antocianinas as tornam fortes candidatas para a substituição de corantes sintéticos em alimentos.

Os corantes orgânicos sintéticos são tóxicos aos seres humanos e também afetam o ecossistema aquático. Devido à sua estrutura molecular complexa, apresentam resistência à degradação por tratamentos de efluentes convencionais. O processo de oxidação avançada chamado fotocatalise heterogênea têm sido utilizado com eficácia para degradar moléculas recalcitrantes como os corantes sintéticos. Os fotocatalisadores utilizados nesse processo podem ser imobilizados em matrizes para facilitar a etapa pós-tratamento. Nesse contexto, o uso de matrizes poliméricas derivadas de alginato tem papel importante da descoloração ou mineralização desses

corantes pela fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2). O alginato auxilia na imobilização das nanopartículas do TiO_2 facilitando o sistema de separação catalisador-efluente ao final do processo. Quando esses substratos possuem densidade inferior à densidade da água, são capazes de flutuar na superfície aquosa, e conseqüentemente, conseguem receber radiação ultravioleta direta, melhorando a ativação do TiO_2 para conseqüente geração de radicais oxidantes, responsáveis pela efetiva degradação das moléculas-alvo. Além disso, permanecem na interface água/ar onde a oxigenação é abundante, fator indispensável para o aprimoramento da reação fotocatalítica.

Tendo em vista todos esses fatores, o CAPÍTULO 1 desta tese traz uma revisão de literatura sobre os temas correlacionados aos objetivos do estudo, envolvendo conceitos, informações e atualidades das pesquisas com alginato tanto no encapsulamento de bioativos (antocianinas) quanto na imobilização de TiO_2 para o tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos. O CAPÍTULO 2 aborda o desenvolvimento, até então inédito, de catalisadores flutuantes com TiO_2 em substrato de biopolímero alginato de cálcio a fim de aplicá-los na fotocatalise heterogênea para degradação do corante alimentício amarelo tartrazina. Para melhorar a adsorção dos poluentes e otimizar a fotocatalise dessas moléculas, o CAPÍTULO 3 explora a adição de um co-adsorvente – a bentonita modificada com surfactante, obtendo assim, um compósito flutuante com propriedades adsortivas e fotocatalíticas. Nesse estudo, as moléculas alvo da atividade fotocatalítica do compósito alginato/bentonita/ TiO_2 são os corantes amarelo tartrazina e azul de metileno. Com abordagem no campo de encapsulamento de substâncias bioativas, o CAPÍTULO 4 apresenta uma aplicação pioneira do alginato de cálcio na formulação de um aditivo com coloração natural e com propriedade antioxidante advinda de extratos obtidos da casca da jabuticaba Sabará e do própolis de abelha nativa Tubuna, viabilizando o desenvolvimento de um aditivo alimentar como corante natural rico em compostos fenólicos.

Assim sendo, a conexão desses estudos permitiu abordar as funcionalidades do alginato em diferentes esferas da pesquisa científica: no tratamento de efluentes e no encapsulamento de bioativos para aplicação na indústria de alimentos.

OBJETIVO GERAL

Desenvolver novos produtos verdes com o uso de hidrogéis de alginato de cálcio: fotocatalisadores flutuantes e micropartículas com compostos bioativos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Capítulo 1:

- Introduzir hidrogéis de alginato e suas aplicações gerais;
- Revisar a remoção de corantes sintéticos por fotocatalise heterogênea com TiO_2 ;
- Verificar o desenvolvimento de esferas fotocatalíticas (TiO_2) e adsorventes (bentonita) a base de alginato;
- Apresentar a revisão de literatura sobre o encapsulamento de compostos fenólicos em alginato;
- Investigar a potencialidade da casca da jabuticaba e do própolis como fontes de compostos bioativos.

Capítulo 2:

- Produzir um fotocatalisador de TiO_2 flutuante em matriz de alginato;
- Otimizar a produção das esferas para atingir 100% de flutuabilidade;
- Caracterizar as esferas sintetizadas;
- Avaliar o seu potencial na remoção do corante azo amarelo tartrazina, por fotocatalise heterogênea.

Capítulo 3:

- Modificar quimicamente a bentonita com surfactante para torná-la organofílica;
- Desenvolver um fotocatalisador-adsorvente flutuante com TiO_2 e bentonita organofílica em matriz polimérica de alginato;
- Caracterizar as partículas obtidas por gelificação ionotrópica;
- Investigar a remoção dos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno por adsorção;
- Avaliar a remoção desses corantes por fotocatalise heterogênea;

- Estudar a cinética de adsorção e de fotocatalise heterogênea.

Capítulo 4:

- Produzir os extratos da casca liofilizada de jabuticaba e de própolis Tubuna;
- Estimar a concentração de compostos fenólicos totais e antocianinas monoméricas, e avaliar a atividade antioxidante dos extratos;
- Identificar o perfil de compostos voláteis dos extratos obtidos;
- Encapsular a mistura de extratos em esferas de alginato de cálcio;
- Caracterizar as esferas obtidas;
- Investigar a liberação *in vitro* de antocianinas em condições gastrointestinais simuladas;
- Avaliar a cinética de liberação das antocianinas.

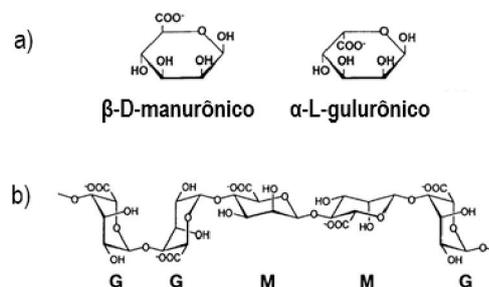
CAPÍTULO 1: REVISÃO DE LITERATURA

1 ALGINATO

O alginato é um polímero aniônico de ocorrência natural, tipicamente extraído de algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) pertencentes aos gêneros *Laminaria* e *Macrocystis* (DRAGET et al., 2005), sendo também produzido em menor escala por meio da biossíntese bacteriana (*Pseudomonas* e *Azotobacter*) (LEE; MOONEY, 2012). Sua estrutura molecular consiste em um heteropolímero linear com subunidades monoméricas dos ácidos β -D-ácido manurônico (M) e α -L-ácido gulurônico (G) (Figura 1.1a), interligados por ligações 1,4-glicosídicas. Esses monômeros podem ser organizados em cadeias consecutivas de resíduos $(G)_n$, resíduos $(M)_n$ ou alternando resíduos M e G $(MG)_n$ (Figura 1.1b). A proporção de resíduos M e G ao longo da cadeia e o comprimento dela variam conforme a origem natural do polímero (ROCHER et al., 2008).

Alginatos de algas marinhas podem conter grupos sulfato anexados à cadeia, enquanto que os alginatos encontrados em algumas bactérias, como *Azotobacter vinelandii*, contêm grupos acetil (LEE; MOONEY, 2012). Logo, as características físico-químicas desse polissacarídeo natural dependem muito da sua sequência monomérica, da massa molecular e dos grupos funcionais ligados. Essas características podem variar de acordo com a sua fonte natural, a localização geográfica e a estação do ano (FERNANDO et al., 2020).

FIGURA 1.1 - MONÔMEROS M E G DO ALGINATO (A) E EXEMPLO DE CONFORMAÇÃO DE CADEIA MONOMÉRICA (B)



Fonte: adaptado de DRAGET et al. (2005)

Existem diferenças estruturais entre os tipos de cadeias devido às diferentes propriedades dos blocos M e G. Os blocos $(M)_n$ demonstram atuar como moderadores da elasticidade e promovem a associação lateral das cadeias. Com o aumento da quantidade de blocos $(M)_n$, os géis tornam-se mais macios e elásticos com boa

resistência à ruptura (CAO et al., 2020). Géis com alta proporção de blocos (G)_n formam cadeias rígidas e dobradas que fornecem rigidez às cadeias moleculares (DEVOS et al., 2006). Além da rigidez, possuem maior estabilidade térmica e capacidade de retenção de água (RHEIN-KNUDSEN et al., 2017). Géis com elevada quantidade de blocos (G)_n exibem alta porosidade, baixo encolhimento durante a formação do gel e menor inchamento após secagem, no entanto, têm maior propensão em apresentar sinérese. Duas cadeias G com mais de seis resíduos cada podem ser ligados por íons bivalentes levando à formação de hidrogel. Numerosos cátions bivalentes apresentam afinidade distinta em relação ao alginato, mas o cálcio é mais frequentemente usado para a sua gelificação (THAKUR et al., 2018).

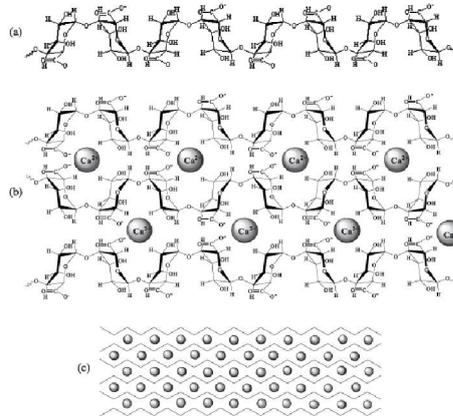
O método mais comum empregado para a preparação de hidrogéis a partir de uma solução aquosa de alginato consiste em combinar essa solução a agentes de reticulação iônicos, como os cátions bivalentes Ca²⁺. O cloreto de cálcio (CaCl₂) é um dos agentes mais frequentemente usados para reticular ionicamente o alginato e esse processo é chamado de gelificação iônica ou ionotrópica. Quando se deseja obter estruturas no formato de esferas, utiliza-se o método de gotejamento (CULPI et al., 2010).

Na formação de esferas de alginato pelo método de gotejamento, o processo de formação do gel começa imediatamente após o contato da solução polimérica (em formato de gota) com a solução catiônica. A gelificação é um processo quase instantâneo e irreversível, assim forma-se uma membrana capsular que vai aumentando sua espessura conforme os íons cálcio difundem em direção ao centro da gota. Esse processo é controlado pela difusão dos íons cálcio, e como esse cátion metálico possui tamanho menor que a molécula do polímero, se difunde através da cadeia do alginato ligando-se aos sítios de ligação do polímero que estão livres (BLANDINO et al., 1999).

As propriedades gelificantes do alginato são provenientes da ligação cooperativa dos cátions bivalentes (Ca²⁺), localizados entre os blocos homopoliméricos de resíduos guluronato (G) (Figura 1.2a). Os íons cálcio ficam localizados dentro de cavidades eletronegativas, como ovos em uma caixa de ovos e dessa semelhança surgiu o termo “modelo caixa de ovo” ou “*egg-box*” (Figura 1.2b). As interações iônicas entre os blocos guluronato e os íons Ca²⁺ conduzem à formação da rede de gel termoestável forte cujas propriedades dependem largamente das

características do polímero e do método de preparação (Figura 1.2c) (FUNDUEANU et al., 1999).

FIGURA 1.2 - ESQUEMA DA GELIFICAÇÃO IONOTRÓPICA NA FORMAÇÃO DE ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO



Fonte: adaptado de KAWAGUTI; SATO (2008)

Diferentes tipos de materiais baseados em alginato com diferentes tamanhos, formas e composições podem ser sintetizados. Devido à sua importante habilidade de formar hidrogéis, o alginato é extensamente usado em diferentes áreas: medicina, farmacologia, gastronomia, indústria cosmética, indústria de alimentos e inclusive no tratamento de efluentes (Figura 1.3).

Na gastronomia molecular o alginato de sódio é usado para criar esferas a fim de inovar e desenvolver novos produtos alimentícios, que ao serem ingeridos, explodem na boca e liberam o líquido aprisionado (DE FARIAS; ZAPATA NOREÑA, 2019). Na indústria de alimentos, o alginato é usado para aumentar a natureza viscosa dos líquidos, como um emulsificante (ARFIN; SONAWANE, 2019), além de produzir filmes poliméricos usados em embalagens para proteção e preservação de alimentos (GIZ et al., 2020). Na medicina, o alginato é usado na cicatrização de feridas (VARAPRASAD et al., 2020), e na aplicação em tecidos vivos como substitutos de pele (HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ et al., 2020).

O alginato também atua como agente de encapsulação para proteção de compostos, como o desenvolvimento de medicamentos com liberação controlada na indústria farmacêutica (CENDON et al., 2018; UYEN et al., 2020); e o desenvolvimento de aditivos ao encapsular compostos bioativos e pigmentos naturais, na indústria alimentícia (CARVALHO et al., 2019; DE MOURA et al., 2018). Ao encapsular, o seu principal objetivo é proteger o material das condições adversas do meio e liberá-lo em

seu local de ação, na quantidade e no momento adequado para exercer a função desejada (AKHAVAN; JAFARI, 2017).

No tratamento de efluentes o alginato tem sido empregado como matriz de imobilização de adsorventes (THAKUR et al., 2018) e nanocatalisadores (ISIK et al., 2019) para a degradação de diferentes poluentes empregando processos como a adsorção e os processos oxidativos avançados.



Fonte: a autora.

Essa variedade de aplicações se deve às suas propriedades materiais, versatilidade, biocompatibilidade, capacidade de serem biodegradáveis pela natureza e baixa toxicidade (ARFIN; SONAWANE, 2019) e também à características como facilidade de obtenção e baixo custo (CAO et al., 2020).

1.1 ALGINATO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES

Partículas de alginato de têm sido utilizadas no tratamento de efluentes, atuando como matriz para a imobilização de adsorventes e fotocatalisadores, tais como carvão ativado (BENHOURIA et al., 2015; KUMAR et al., 2013; NASRULLAH et al., 2018), nanopartículas de dióxido de titânio (ALBARELLI et al., 2009; BUAKI-SOGO et al., 2013; GJIPALAJ; ALESSANDRI, 2017; KANAKARAJU et al., 2017; LIU et al.,

2013; NAWAZ et al., 2018; THOMAS et al., 2016; YU, CHAO; LI et al., 2016), bentonita (BELHOUCHEAT et al., 2017; EDATHIL et al., 2019; ELY et al., 2011; FABRYANTY et al., 2017; OLADIPO; GAZI, 2014; OUSSALAH et al., 2019; TAN; TING, 2014; XU et al., 2020), nanopartículas de ferro (GERMANOS et al., 2017; KANG et al., 2018; KAZEMI et al., 2018), entre outros, para a remoção dos mais variados tipos de poluentes e micropoluentes.

A técnica de imobilização de catalisadores e adsorventes tem sido desenvolvida principalmente para melhorar e facilitar a etapa pós-tratamento de efluentes. Quando fotocatalisadores e adsorventes são usados na forma de pó e/ou de nanopartículas chegam a fornecer uma alta área superficial para a reação com os poluentes. No entanto, algumas desvantagens limitam a sua aplicação, por exemplo, a separação subsequente ao tratamento ou mesmo sua reutilização no final do processo. Devido ao tamanho das partículas, essa etapa de separação torna-se um processo oneroso, sendo necessária a aplicação de técnicas mais robustas para separá-las do efluente tratado (SINGH et al., 2013; SRIKANTH et al., 2017). Como se apresentam em forma de pó ou de nanopartículas, tendem a aglomerar, afundar ou suspender na solução. Essas condições reduzem o desempenho adsorptivo e fotocatalítico devido à redução da área superficial ativa e à limitação do contato com os poluentes (NASIR et al., 2020).

A possibilidade de se obter materiais com forma, tamanho e porosidade controlados torna o polímero de alginato um candidato promissor para atuar como matriz para imobilização de catalisadores e adsorventes a serem utilizados no tratamento de efluentes. Como são capazes de produzir uma estrutura globular que permite imobilizar diversas espécies químicas de interesse, a sua utilização na produção de partículas na forma de esferas é bastante difundida (PAPAGEORGIU et al., 2012).

Sarkar e demais autores (2015) utilizaram esferas de alginato com TiO_2 imobilizado para degradar componentes farmacêuticos contendo ibuprofeno, carbamazepina e atenolol, em foto reator empacotado de operação contínua com radiação UV-A. Eles observaram que esse sistema, removeu com eficiência os poluentes e com o reuso das esferas, concluíram que há possibilidade de tratar elevados volumes de efluentes (SARKAR et al., 2015). Koseira e colaboradores (2017) imobilizaram ZnO em esferas de alginato para degradar moléculas de triclosan, um bactericida na lista dos poluentes emergentes, e observaram que a performance do

fotocatalisador imobilizado (90% de remoção) foi praticamente a mesma daquela apresentada pelo fotocatalisador em sua forma livre, indicando a viabilidade na utilização do ZnO imobilizado. Os autores também avaliaram a ação da radiação solar na fotocatalise heterogênea e concluíram que essa alternativa, além de usar uma matriz biodegradável, também utiliza fonte de energia renovável, o que traz uma contribuição importante na perspectiva ambiental (KOSERA et al., 2017). Outro estudo utilizando esferas de alginato imobilizou partículas de ferro na oxidação de bisfenol A com persulfato. Ao biopolímero também foi adicionado quitosana e o compósito formado apresentou eficiência de até 99,5% de remoção (KANG et al., 2018). Além disso, esses autores reportaram que a quantidade de íons Fe liberados na solução poluente foi desprezível. Garmia e demais autores (2018) desenvolveram esferas de alginato com bentonita ativada para remoção de 2,4-diclorofenol por adsorção e encontraram alta capacidade adsorptiva de 142 a 391 mg de poluente por grama de adsorvente (GARMIA et al., 2018).

Uma extensa lista de poluentes, dentre eles, os corantes sintéticos também vêm sendo alvos de remoção por partículas esféricas de alginato contendo adsorventes e fotocatalisadores.

1.1.1 Corantes sintéticos

Os corantes sintéticos são aditivos utilizados pelas indústrias com a finalidade de aumentar a atratividade e a aceitabilidade do produto pelo consumidor (VINHA et al., 2018). No ramo alimentício, a aceitação do produto está diretamente relacionada à sua coloração, exercendo efeito estimulante ou inibidor de apetite. Muitas vezes o alimento industrializado não apresenta coloração ou a sua cor original é alterada durante o processamento e estocagem, por isso o uso de corantes sintéticos promove e realça a coloração perdida, tornando o produto uniforme e mais atrativo (PRADO; GODOY, 2003).

Antes da descoberta dos corantes orgânicos sintéticos, em 1865, a maioria dos corantes eram preparados a partir de fontes naturais: raízes, frutos, cascas, folhas, madeira, fungos e líquens (ZIARANI et al., 2018). Por apresentarem variações na matéria-prima, dificilmente os lotes produzidos eram exatamente iguais em tonalidade e coloração. Ao longo do tempo, os corantes sintéticos foram gradativamente substituindo os corantes naturais, por apresentarem versatilidade de cores, menor

custo de produção, maior poder de coloração e maior estabilidade, garantindo assim, a uniformidade dos produtos em maior escala. Tais corantes são obtidos a partir de fontes sintéticas tais como produtos químicos derivados de petróleo e minerais (ZIARANI et al., 2018). Além da indústria alimentícia, os corantes sintéticos também são extensamente utilizados nas indústrias têxtil, farmacêutica, cosmética, de tintas, papéis e embalagens (PEREIRA; ALVES, 2012).

Os corantes orgânicos sintéticos formam um grande grupo de compostos que são diferenciados por suas propriedades químicas e físicas, como a estrutura do cromóforo e as moléculas ligadas a ele, solubilidade ou estabilidade. A estrutura química é derivada de estruturas aromáticas – normalmente de anéis benzênicos, naftalênicos ou antracênicos, com grupos cromóforos que incluem heteroátomos, tais como: $-N=N-$ (azo), $=C=O$, $=C=C=$, $C=NH$, $-CH=N-$, $C=S$, podendo apresentar grupos de auxocromos que possuem a função de intensificar a coloração ($-NH_3$, $-COOH$, HSO_3 e $-OH$)(GÜRSES et al., 2016).

Dentre as classes de corante usados em escala industrial, a maior e mais utilizada é a dos azo corantes, representando mais de 70% da produção anual (RAWAT et al., 2016). Um dos corantes azo mais utilizados na indústria de alimentos é o corante amarelo tartrazina. Outro corante com aplicação extensa em diversas áreas, é o azul de metileno.

a) Amarelo tartrazina:

A tartrazina é um corante ácido do tipo azo com grupo sulfônico em sua estrutura. Trata-se de uma molécula polar e por isso apresenta alta solubilidade em água. É utilizada na indústria alimentícia como corante em uma lista de produtos: doces, balas, gomas, sucos, refrigerantes, salgadinhos, temperos, cereais, sorvetes e mostardas (KÖNIG, 2015; PASIAS et al., 2015). Também é usada na indústria farmacêutica e cosmética, em sabonetes, colônias, xampus, e creme dental (MOUTINHO et al., 2007). Sintetizada a partir da tinta do alcatrão de carvão, a tartrazina é também conhecida como amarelo FD&C n.º5 (C.I. 19140) e amarelo ácido 23, inserida na classe dos corantes monoazo aniônicos com fórmula química: $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$.

De acordo com o fabricante (Plury Química Ltda), a tartrazina possui impurezas como chumbo, arsênio, intermediários, corantes subsidiários, entre outros, que podem interagir com a tartrazina ou até mesmo provocar as reações alérgicas. Quando usado

como corante alimentar proporciona a cor amarelo limão. Mas também é utilizada em combinação com o Azul brilhante FCF (E133) ou com o Verde S (E142) para produzir tons de verde, entre outras combinações. Por isso é importante atentar para o fato de que não são somente os alimentos de cor amarela ou alaranjada possuem o corante em questão, a exemplo de refrigerantes como a Fanta Uva® e as tubaínas, o iogurte natural Nestlé®, algumas gelatinas sabor limão, entre outros produtos (CALDAS; MORAIS, 2010).

A tartrazina tem sido reportada como o aditivo alimentar, muito frequentemente, responsável por reações alérgicas, efeitos carcinogênicos e mutagênicos nos indivíduos que a ingerem (GUPTA et al., 2011; MPOUNTOUKAS et al., 2010). No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no ano de 2002 publicou uma resolução (RDC Nº 340, de 13 de dezembro de 2002) obrigando empresas fabricantes de alimentos que contenham na sua composição o corante tartrazina (INS 102), a declararem no rótulo, na lista de ingredientes, o nome desse corante por extenso (BRASIL, 2007).

b) Azul de metileno

O azul de metileno é um corante catiônico do grupo das fenotiazinas. Apresenta-se na forma de sólido verde escuro, solúvel em água produzindo solução azul intenso. Possui a fórmula química: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e também é conhecido como azul básico 9 (C.I. 52015). O azul de metileno é muito empregado como corante na indústria têxtil, no tingimento de tecidos de algodão e lã e na indústria de papel e embalagens (GÜRSES et al., 2016). Suas notáveis propriedades histoquímicas e fotodinâmicas são de importância crucial para a biologia e a medicina, onde são empregados para muitos propósitos. Isso inclui indicadores de pH e redox, coloração de tecidos vivos e fixos, reações enzimáticas, agentes antibacterianos, antivirais e anticancerígenos (MOURA; CORDEIRO, 2003). Outra aplicação importante é como fármaco, no tratamento de casos graves de meta-hemoglobinemia (SCHIRMER et al., 2011).

Ao passo que o uso de corantes sintéticos tem sido altamente explorado, tem também aumentado a preocupação quanto aos efeitos colaterais prejudiciais à saúde. Apesar de apresentarem vantagens como menor custo de produção, maior estabilidade e maior capacidade tintorial, o que se constata é que, o número de

aditivos sintéticos permitidos nos países desenvolvidos vem diminuindo a cada ano (VINHA et al., 2018; YAMJALA et al., 2016). As aminas aromáticas, benzidinas e outros intermediários, após serem metabolizados pela microflora intestinal, apresentam efeitos mutagênicos e carcinogênicos (CHUNG, 2016; DRUMOND CHEQUER et al., 2013; PINHEIRO et al., 2004).

Além dos riscos toxicológicos desses produtos e de seus metabólitos no organismo humano, o seu uso tem interferência no meio ambiente. Ao serem lançados como efluentes nos corpos d'água afetam a estética e a transparência da água, prejudicando as condições da biota aquática. Ao alterar a qualidade da luz que penetra nas camadas mais profundas dos corpos hídricos esses corantes também afetam a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases, principalmente próximo às regiões de descarga, prejudicando severamente a fonte de alimentos dos organismos aquáticos (ANJANEYA et al., 2013; PEREIRA; ALVES, 2012).

Os corantes orgânicos sintéticos são contaminantes ambientais, e atualmente são considerados micropoluentes (TKACZYK et al., 2020), pois mesmo em baixas concentrações, na ordem de nano a microgramas/L, são altamente visíveis e prejudiciais aos ecossistemas aquáticos (PEREIRA; ALVES, 2012). Além disso, essas moléculas orgânicas complexas e persistentes estão presentes nas águas superficiais mesmo após terem passado por tratamento (PINHEIRO et al., 2004; TKACZYK et al., 2020). Alguns dos corantes sintéticos disponíveis não são, ou, são lentamente biodegradados, o que dificulta o tratamento desses efluentes por métodos disponíveis nas plantas ou estações de tratamento de efluentes (ARORA, 2014).

Os corantes da classe azo, por exemplo, se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a anéis aromáticos. Eles são conhecidos por não serem biodegradáveis em condições aeróbicas e por formar aminas aromáticas tóxicas, em condições anaeróbicas (BAUGHMAN; WEBER, 1994).

Esses fatores refletem na busca incessante pela melhoria dos processos envolvidos no tratamento de águas e efluentes. A demanda por uma tecnologia de remoção de corantes eficiente e ecológica vêm ganhando atenção em todo o mundo (SOON; HAMEED, 2011).

1.1.2 Tratamento de efluentes para remoção de corantes

Devido ao alto grau de aromáticos presentes nas moléculas de corantes e à sua alta estabilidade, os métodos convencionais de tratamentos físicos, químicos ou biológicos de efluentes, como floculação-coagulação, ozonização, digestão aeróbica ou anaeróbica, podem ser ineficientes para a sua total descoloração e degradação (QIAO et al., 2009; TKACZYK et al., 2020). A estrutura molecular mais complexa dessas moléculas inibe o metabolismo de certos microrganismos durante o tratamento biológico (GUPTA et al., 2011) e a maior parte dos corantes são adsorvidos pelo lodo e não são completamente degradados (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; NASIR et al., 2020).

O tratamento terciário de efluentes, cuja finalidade é a remoção de sólidos orgânicos tóxicos suspensos, é uma alternativa para degradar moléculas corantes. Processos de oxidação avançada (POA) compreendem os métodos do tratamento terciário mais eficazes e capazes de tratar águas residuais contendo compostos de difícil degradação, como aromáticos, pesticidas e corantes orgânicos sintéticos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DONG et al., 2015; MALATO et al., 2009; NASIR et al., 2020; SHARMA et al., 2018; TKACZYK et al., 2020). Esses processos de oxidação contam com a participação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) no mecanismo de reação, sendo estes altamente reativos, não seletivos e capazes de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e recalcitrantes. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que pode transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por outras tecnologias (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; MIRANDA-GARCÍA et al., 2011).

1.1.3 Fotocatálise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2)

A aplicação de processos avançados de oxidação para a descontaminação de águas residuais industriais e o tratamento de água subterrânea e potável tem sido o foco de uma extensa pesquisa há anos, pois a contaminação da água com compostos orgânicos tóxicos representa uma ameaça cada vez maior para a saúde humana. Dentre os vários processos oxidativos avançados (POA) desenvolvidos, a fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio (TiO_2) tem sido continuamente aprimorada desde a década de 70 (HERRMANN, 2010) quando o primeiro título de “catálise” foi publicado; e já provou em inúmeros estudos a sua eficiência na despoluição de água

e efluentes. Segundo Wetchakun e colaboradores (2019) a fotocatalise heterogênea é atualmente reconhecida como uma tecnologia emergente para o tratamento de água e efluentes.

Além da presença do catalisador TiO_2 o processo requer a utilização de uma fonte de radiação ultravioleta (UV) na região do UV-A (320 e 400 nm) ou na região do UV visível (SOUTSAS et al., 2010). Uma característica atrativa desse processo fotoquímico é a possibilidade de utilizar a energia solar como fonte de radiação – um recurso disponível e renovável que torna o processo sustentável e ambientalmente correto (BYRNE et al., 2018).

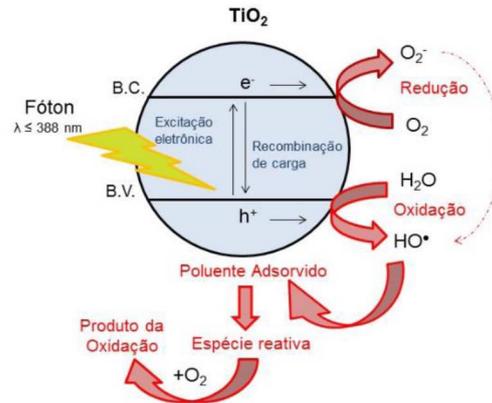
O dióxido de titânio (TiO_2) é muito utilizado na fotocatalise heterogênea pois apresenta alto poder de oxidação, não é tóxico para os seres humanos e para o meio ambiente, e é altamente estável, além de apresentar baixo custo de comercialização (BINAEIAN et al., 2016; WEN et al., 2015). É considerado o catalisador mais adequado para as aplicações ambientais por ser química e biologicamente inerte, ser resistente à corrosão química e ser facilmente aplicado em temperatura e pressão ambientes (YASMINA et al., 2014). Além de possuir alta atividade catalítica, pode ser imobilizado em vários substratos (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013).

O TiO_2 é encontrado na forma de pó ultrafino e pode existir sob três formas alotrópicas: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brucita (romboédrica), sendo as duas primeiras as formas mais comuns. A fase anatase do TiO_2 é mais utilizada nos processos fotocatalíticos pois é a sua forma cristalina mais ativa, com melhores propriedades fotocatalíticas (CHONG et al., 2010). Dentre os diferentes fotocatalisadores comerciais, o dióxido de titânio P-25 é mundialmente conhecido pelas diversas aplicações sob radiação UV; sua composição apresenta 80% de TiO_2 anatase e 20% rutilo. A alta fotoatividade do TiO_2 P-25 se deve à sua alta área superficial - em torno de $50 \text{ m}^2/\text{g}$, e à sua complexa microestrutura cristalina resultante do método de preparação que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação dos elétrons (GUPTA; TRIPATHI, 2011; OHTANI et al., 2010).

O processo de fotocatalise inicia com a ativação do dióxido de titânio através da luz UV ou visível (Figura 1.4). Como todo semicondutor, o TiO_2 apresenta bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), e a região entre as duas bandas é chamada de “*bandgap*”. Ao ser ativado, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução com a geração concomitante de uma lacuna (h^+). Essas lacunas apresentam potenciais oxidantes bastante elevados capazes de gerar

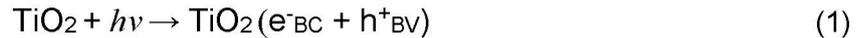
radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) quando em contato com as moléculas de água encontradas na superfície do TiO_2 (Figura 1.4).

FIGURA 1.4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2

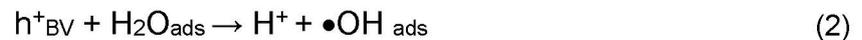


Fonte: adaptado de YASMINA et al. (2014)

A ativação exposta acima ocorre com a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia do “*bandgap*” do TiO_2 , que é de 3,0 a 3,2 eV (anatase) (CHONG et al., 2010). A reação abaixo (Equação 1) ilustra a ativação do TiO_2 :



As lacunas geradas na banda de valência (h^+_{BV}) reagem com moléculas de água (H_2O) ou grupos hidroxila (OH^-) adsorvidos sobre a superfície do dióxido de titânio para produzir os radicais hidroxila (Equação 2 e 3) (GUPTA et al., 2011; HOUAS et al., 2001).



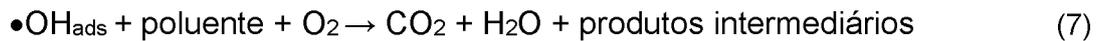
Uma técnica utilizada nas pesquisas que envolvem a fotocatalise é a utilização de um aceptor de elétrons, como por exemplo, o oxigênio. Esse aceptor de elétrons impede que ocorra a recombinação elétron-lacuna. A presença de oxigênio previne essa recombinação fazendo com que os elétrons fiquem aprisionados por meio da formação de íons superóxidos, mantendo a neutralidade do íon dentro da molécula de TiO_2 (GUPTA et al., 2011). O mecanismo de formação dos radicais superóxidos é apresentado a seguir (Equação 4), em que o elétron fotogerado reage com o oxigênio (O_2) molecular adsorvido, reduzindo-o ao ânion $\text{O}_2\bullet^-$:



O poluente orgânico (R_{ads}) reage com o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$) formado ou pode reagir diretamente com as lacunas (ŠÍMA; HASAL, 2013):



Em geral o processo gera sucessivos radicais ($\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$, $\text{O}_{2, \text{ads}}\bullet$, $R_{\text{ads}}\bullet$, ...) que são oxidantes e capazes de quebrar as moléculas de poluentes refratários, pesticidas, herbicidas e corantes. Em síntese, é possível representar a reação de fotocatalise como (Equação 7):



Uma variedade de compostos orgânicos tóxicos pode ser degradada por fotocatalise heterogênea incluindo hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas, corantes e outras estruturas complexas e persistentes (BYRNE et al., 2018). Vários estudos têm relatado a aplicação de fotocatalise heterogênea na remoção de corantes em geral. A maioria dos trabalhos relata a utilização de TiO_2 em suspensão e de fontes artificiais de radiação ultravioleta. Gupta et al. (2012) estudaram a degradação de corantes azo e concluíram que o processo não gerou produto intermediário tóxico. Outros autores confirmam a mineralização total dessa classe de corantes, ou seja, a parte orgânica foi totalmente convertida em CO_2 e a parte inorgânica composta por íons sulfato e nitrato (LACHHEB et al., 2002; NEPPOLIAN et al., 2002).

1.1.4 Imobilização de TiO_2 e adsorventes

O TiO_2 é efetivo no tratamento de efluentes corados por fotocatalise heterogênea. No entanto, uma vez que é utilizado em pó, sob a forma de nanopartículas, tende a tornar difícil sua separação após o tratamento e apresentar desempenho reduzido.

Essas nanopartículas, ao se aglomerarem ou afundarem, impedem ou dificultam o contato com poluentes necessitando de agitação mecânica que garanta a sua total suspensão em solução. Mesmo assim, a radiação ultravioleta incidente sobre a solução aquosa, responsável pela ativação do TiO_2 , fica prejudicada e a sua penetração sofre interferência das nanopartículas dispersas na solução aquosa. Por

isso a imobilização do TiO_2 torna-se uma alternativa atrativa, que apresenta maior eficiência quântica (relação entre fótons incidentes e moléculas degradadas) e facilidade de separação e recuperação no pós-tratamento (IBHADON; FITZPATRICK, 2013).

Diferentes materiais já foram investigados e aplicados como matrizes para a imobilização do TiO_2 , tais como vidro, metal, cerâmica, quartzo, zeólita, perlita, materiais poliméricos sintéticos como o polietileno e o poliestireno (SRIKANTH et al., 2017), e polímeros naturais como a quitosana e o alginato (ALBARELLI et al., 2009; DALPONTE et al., 2016; ISIK et al., 2019; LUČIĆ et al., 2014; NEGHI et al., 2019; ZHU et al., 2012; ZUBIETA et al., 2008).

A imobilização, no entanto, apresenta algumas limitações. Uma vez que o TiO_2 é imobilizado, a redução da área superficial disponível torna-se uma desvantagem do processo, quando comparada à sua condição na forma livre (pó). Além disso, há a necessidade de procedimentos bem definidos e de equipamentos para realizar o preparo do fotocatalisador; ao contrário do TiO_2 em pó, que é disponível comercialmente e pronto para o consumo. Para superar essa adversidade, é preciso selecionar matrizes de fácil obtenção e que demandem poucas etapas para a produção do fotocatalisador imobilizado (NASIR et al., 2020).

Albarelli e colaboradores (2009) produziram esferas de alginato de cálcio com TiO_2 e consideraram o polímero uma “matriz verde” para TiO_2 . Eles verificaram a sua boa estabilidade em água e a sua capacidade de reuso no tratamento fotocatalítico (UV/ TiO_2) por 3 ciclos consecutivos na degradação do corante sintético azul de metileno.

Esferas de alginato também foram utilizadas na fotocatalise heterogênea sob radiação solar direta para remoção do corante azo vermelho congo. As partículas se mostraram foto-estáveis após 4 ensaios de reciclabilidade com percentuais de remoção acima de 80% em ciclos de 240 minutos (THOMAS et al., 2016). Gjipalaj e Alessandri (2017) imobilizaram o TiO_2 em esferas de alginato e avaliaram a sua capacidade adsorptiva e fotocatalítica na remoção dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno. Além da atividade fotocatalítica, as partículas apresentaram adsorção significativa do azul de metileno quando comparado ao adsorvente (TiO_2) na forma de nanopartículas (55% vs. 6,5%). Nesse mesmo estudo, os autores reportaram boa estabilidade mecânica das esferas e boa dispersão na solução poluente, sendo facilmente recuperadas quando cessada a agitação.

Diversos materiais com propriedades adsorventes também têm sido usados em esferas de alginato para atuarem na concentração e remoção de corantes sintéticos. As argilas são adsorventes de baixo custo amplamente utilizadas pois exibem forte atração eletrostática por esses poluentes (LIU et al., 2012). Além da sua origem natural e abundante, as argilas possuem versatilidade e podem ser modificadas estruturalmente por métodos físicos, químicos ou térmicos (BELHOUCHE et al., 2017; JAVED et al., 2018) para melhorar as propriedades adsorptivas.

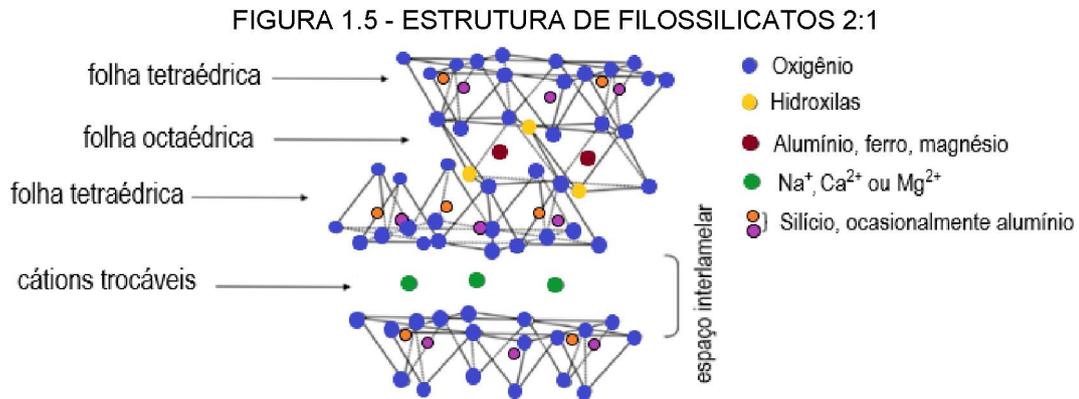
Oladipo e Gazi (2014) adicionaram argila bentonita ao polímero de alginato para remoção do corante violeta cristal. Observaram que dentre as condições experimentais testadas, tanto a ativação ácida da bentonita quanto a imobilização no polímero foram fatores que aumentaram significativamente os sítios de adsorção favorecendo a remoção do corante catiônico. Esferas híbridas de alginato e bentonita natural foram preparadas a fim de remover os corantes azul de metileno e vermelho congo da solução aquosa. A capacidade de adsorção do compósito alginato-bentonita (1:1) foi de 1.171 mg/g de azul de metileno e de 95 mg/g de vermelho congo utilizando a razão 1:3 alginato:bentonita. No primeiro uso, as esferas adsorventes atingiram remoção de 99,7% do azul de metileno e 86,2% do vermelho congo e foram reutilizadas por 6 ciclos sem redução significativa da performance de adsorção-dessorção (OUSSALAH et al., 2019).

1.1.4.1 Argila bentonita

Bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorillonita em concentrações que podem variar de 60 a 95%. A bentonita foi descoberta no ano de 1898 por Knight em Fort Benton em Wyoming (EUA). É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita. Montmorillonita, também denominada esmectita, é o nome dado à argila que foi identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade do Centro-Oeste da França (DE PAIVA et al., 2008).

Argilas bentoníticas pertencem ao grupo dos filossilicatos com unidade estrutural 2:1 – duas folhas de tetraedros de sílica (Si^{4+}) e uma folha central octaédrica de alumínio (Al^{3+}), nas quais se mantém unidas pelos átomos de oxigênio comuns a

ambas as folhas (DE PAIVA et al., 2008). Essas folhas ou placas são separadas entre si por um meio denominado espaço interlamelar onde se encontram os cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) (SUN et al., 2002). A orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais confere uma estrutura laminada à bentonita (Figura 1.5).



Fonte: adaptado de SUN et al. (2017)

A aplicação da bentonita como um adsorvente é baseada na sua propriedade de troca catiônica. No entanto, é essa propriedade que dificulta a bentonita de adsorver, por exemplo, espécies aniônicas presentes em efluentes. Para superar essa limitação e melhorar suas propriedades de adsorção é possível modificá-la superficialmente (QIAO et al., 2009; ZAGHOUANE-BOUDIAF et al., 2014).

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido atenção pois permite ampliar os horizontes de aplicação das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. Diversas rotas podem ser empregadas na modificação de argilas, dentre elas a técnica de troca iônica com sais quaternários de amônio a fim de obter bentonita organofílica. É assim chamada por conter moléculas orgânicas intercaladas entre as suas camadas estruturais (DE PAIVA et al., 2008). As argilas organofílicas podem ser obtidas a partir de dispersões aquosas de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, pelo processo chamado organofilização. Nessas dispersões aquosas as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas) facilitando a introdução dos compostos orgânicos que irão torná-las organofílicas (DE PAIVA et al., 2008). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra a expansão dos planos d(001) da argila, alterando a sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica.

Com isso, o poder adsorptivo do material é melhorado e as possibilidades de aplicação são ampliadas (GOMRI et al., 2016).

A bentonita é muito utilizada na preparação das argilas organofílicas devido à elevada capacidade de troca catiônica e à pequena dimensão dos cristais, que fornecem elevada área superficial específica. Além disso, a natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos, e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila (DE PAIVA et al., 2008).

A natureza hidrofóbica das organobentonitas possibilita a sua aplicação para sorção de organopoluentes (BRITO et al., 2018) como os corantes sintéticos, tanto catiônicos (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015; BENHOURIA et al., 2015; KAUSAR et al., 2018; THAKUR et al., 2016) quanto aniônicos (AYARI et al., 2019b; GOMRI et al., 2016; OTAVO-LOAIZA et al., 2019; QIAO et al., 2009; SAHNOUN et al., 2018).

Belhouchat e colaboradores (2017) produziram partículas reticuladas de alginato contendo bentonita modificada. Os resultados apresentados indicaram que ao adsorver o corante alaranjado de metila, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento do teor de bentonita nas esferas, indicando que esse corante foi adsorvido devido às interações hidrofóbicas entre o composto orgânico e a superfície organofílica das esferas. Para a adsorção do corante azul de metileno, este comportamento foi distinto – a capacidade adsorptiva diminuiu com o aumento do teor do adsorvente na esfera. Supostamente, a adsorção ocorreu devido à interação eletrostática entre a carga negativa do alginato e a carga positiva do corante.

1.1.4.2 Integração de adsorventes e fotocatalisadores

A imobilização de organobentonita combinada à de TiO_2 na matriz polimérica de alginato pode ser considerada uma técnica alternativa para remover corantes sintéticos das águas residuais, porque as bentonitas organofílicas melhoram a adsorção desses compostos orgânicos (GARMIA et al., 2018) e o TiO_2 possui o papel de fotocatalisador no processo de degradação.

A incorporação de adsorventes em fotocatalisadores pode auxiliar na transferência de massa entre o poluente presente no meio aquoso e o TiO_2 que irá degradá-lo (JO et al., 2015; NAWAZ et al., 2018; TU et al., 2013, 2016; ZHAO et al.,

2019b). Essa integração promove uma combinação sinérgica entre adsorção e fotocatalise: o adsorvente age como um coadjuvante levando à concentração dos poluentes orgânicos e à criação de uma interface comum entre as fases adsorvente e fotocatalítica, favorecendo a degradação imediata do poluente (TU et al., 2016; YAHYA et al., 2018).

O número de publicações sobre adsorventes fotocatalisadores integrados ainda é muito limitado (YAHYA et al., 2018); o que reflete a necessidade de mais esforços para desenvolver fotocatalisadores-adsorventes e estabelecer essa tecnologia em aplicações de tratamento de águas residuais.

1.1.5 Fotocatalisadores flutuantes

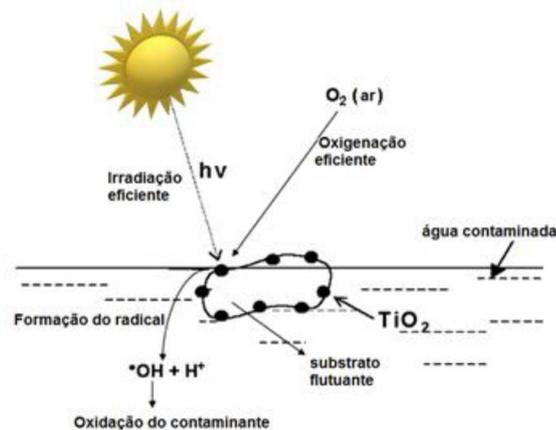
A radiação proveniente de uma fonte de luz ultravioleta e a presença de oxigênio são fatores fundamentais para o desempenho do fotocatalisador TiO_2 no tratamento de águas residuais por fotocatalise heterogênea (NASIR et al., 2020).

Como mencionado anteriormente, ao ser usado na forma de partículas de tamanho reduzido, o TiO_2 pode ter seu desempenho afetado além de poder se depositar no fundo dos corpos d'água na ausência de agitação mecânica (QIU et al., 2020). Somado a estes problemas, há a dificuldade na separação dessas partículas após o tratamento. Além disso, os fotocatalisadores imobilizados submersos podem não aproveitar adequadamente a radiação incidente, pois dependendo do comprimento de onda a radiação atinge uma profundidade limitada (QIU et al., 2020). Por isso, vários trabalhos vêm apresentando ideias inovadoras a respeito da imobilização do TiO_2 em substratos de baixa densidade para formar um fotocatalisador de TiO_2 flutuante (NASIR et al., 2020).

O desenvolvimento de fotocatalisadores flutuantes é especialmente interessante para a remediação e tratamento utilizando radiação solar *in loco* em reservatórios não oxigenados e não agitados – as chamadas lagoas de contenção (NASIR et al., 2020; SBOUI et al., 2017b). Possuem a versatilidade de aplicação direta nos reservatórios de águas contaminadas localizadas em áreas remotas sem equipamentos de agitação ou instalação especial de oxigenação (NASIR et al., 2020). Dessa forma, podem ser usados para descontaminação de águas contendo compostos orgânicos em suspensão, por exemplo, em caso de acidentes com derramamento de petróleo (MAGALHÃES; LAGO, 2009).

Um fotocatalisador flutuante pode absorver, sem interferências, toda a radiação incidente e ao manter-se na superfície recebe oxigenação abundante do ar. Essas duas condições maximizam a taxa de formação de radicais oxidantes levando a um aumento da eficiência fotocatalítica (GUO et al., 2017; HAN; BAI, 2009; MAGALHÃES; LAGO, 2009; NASIR et al., 2020; SBOUI et al., 2017A; TU et al., 2016). Além disso, por ser um material flutuante, a recuperação desses fotocatalisadores após o tratamento torna-se mais fácil e sua utilização não necessita de equipamentos de separação mais robustos – principal limitação na utilização do TiO_2 em suspensão (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013). O processo fotocatalítico solar com TiO_2 imobilizado em um substrato flutuante é ilustrado na Figura 1.6.

FIGURA 1.6 - ESQUEMA DE PROCESSO FOTOCATALÍTICO SOLAR COM TiO_2 IMOBILIZADO EM SUBSTRATO FLUTUANTE



FONTE: adaptado de MAGALHÃES e LAGO (2009)

Magalhães, Moura e Lago (2011) descreveram o desenvolvimento de um fotocatalisador flutuante de TiO_2 P-25 e polietileno de baixa densidade (PEBD). Outros materiais poliméricos como poliestireno (FABIYI; SKELTON, 2000), poliestireno expandido (MAGALHÃES; LAGO, 2009), polipropileno granulado (HAN; BAI, 2009; SBOUI et al., 2017a), poliuretano, poli metacrilato de metila (SALABAT; MIRHOSEINI, 2015) e cortiça (SBOUI et al., 2017a) foram desenvolvidos com TiO_2 imobilizado. Um estudo recente produziu um fotocatalisador com TiO_2 em substrato de baixa densidade (PEBD) por meio de uma impressora 3D, que gerou o *design* e a geometria desejados (MARTÍN DE VIDALES et al., 2019).

A aplicação de substratos poliméricos e biodegradáveis no processo de imobilização é uma alternativa ambientalmente amigável (DALPONTE et al., 2016; SIVLIM et al., 2012; SÖKMEN et al., 2011), conforme já relatado. A possibilidade de

se obter um novo fotocatalisador flutuante imobilizado em matriz verde biodegradável, facilmente recuperável motivou esta investigação que resultou no desenvolvimento do primeiro fotocatalisador flutuante de TiO₂ em esferas de alginato registrado na literatura (DALPONTE et al., 2019).

1.1.6 Cinéticas de reação envolvidas no processo fotocatalítico

Nos processos de fotocatalise heterogênea podem estar envolvidas ambas cinéticas de adsorção e cinética de reação fotocatalítica. Elas são fundamentais para o entendimento do processo de remoção e degradação do poluente.

1.1.6.1 Modelos cinéticos de adsorção

Nos processos adsorptivos os modelos cinéticos descrevem a variação da remoção do soluto em função do tempo e envolve a transferência de massa de uma ou mais substâncias da fase líquida para a fase sólida, ocorrendo primeiramente através dos macroporos e depois se difundindo até o interior da partícula. Isso é importante para prever a velocidade com que o poluente é removido da solução, além de possibilitar o entendimento dos possíveis mecanismos que controlam o processo (HO; MCKAY, 1999).

Vários modelos cinéticos como as equações de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda ordem (BLANCHARD et al., 1984; HO; MCKAY, 1999), de Elovich (CHIEN; CLAYTON, 1980) e de difusão intra-partícula (BAUGHMAN; WEBER, 1994) são usados para correlacionar os dados de adsorção.

Segundo Lagergren (1898) a velocidade de remoção do adsorvato no decorrer do tempo de contato é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do sólido. Portanto, a expressão da velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem gerada pelas definições de Lagergren é dada por (TRAN et al., 2017):

$$q = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (8)$$

em que K_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹) e t é o tempo de adsorção (min), q_e e q (mg/g) são, respectivamente, as quantidades

de adsorvato adsorvido no equilíbrio e no tempo t . A sua forma linear é obtida conforme a expressão abaixo (Equação 9):

$$\log(q_e - q) = -\frac{K_1}{2,303}t + \log q_e \quad (9)$$

Na cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem, proposta por Blanchard et al. (1984), a velocidade da reação é dependente da quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio. Este modelo é representado matematicamente pela Equação 10:

$$q = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (10)$$

em que q_e e q são as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g/mg.min). Uma das suas formas linearizada é apresentada na Equação 11 (HO et al., 1996):

$$\frac{t}{q} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (11)$$

O modelo cinético conhecido como equação de Elovich assume que os locais ativos do adsorvente são heterogêneos e, portanto, exibem diferentes energias de ativação para quimisorção. Tal modelo é expresso matematicamente conforme a Equação 12 (TRAN et al., 2017):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (12)$$

em que q é a quantidade de adsorvato por massa de adsorvente (mg/g) em qualquer tempo t (min), α (mg/g.min) é a constante da taxa inicial pois $dq/dt \rightarrow \alpha$ quando $q \rightarrow 0$; e β (mg/g) é a constante de dessorção.

Para simplificar, Chien e Clayton (1980) assumiram que $\alpha\beta \gg 1$. Então, a forma linear pode ser obtida por (Equação 13):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(t) + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (13)$$

O modelo cinético de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) considera que, se a difusão intrapartícula for o fator limitante da velocidade, a remoção

do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo, e a equação de difusão intrapartícula é definida por (Equação 14):

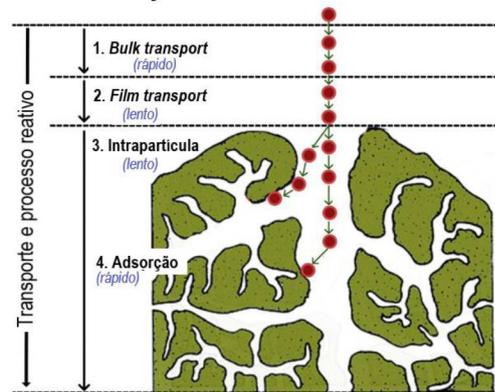
$$q = K_d t^{1/2} + C \quad (14)$$

A constante de difusão intrapartícula K_d (mg/g.min^{1/2}) é obtida pela inclinação da reta do gráfico q vs. $t^{1/2}$. Se o gráfico for linear e passar pela origem ($C=0$), a adsorção será inteiramente governada pela difusão intrapartícula. Por outro lado, se o gráfico fornece várias regiões lineares, o processo de adsorção será controlado por um mecanismo de várias etapas. O valor da constante C (mg/g) na equação está associado com a espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C , maior será o efeito na camada limite (TRAN et al., 2017).

O modelo de difusão intrapartícula pode ser útil para identificar as vias de reação e os mecanismos de adsorção e prever a etapa que controla o processo adsorptivo. Em um processo de sorção líquido-sólido a transferência de adsorvato é caracterizada pela difusão do filme (também conhecida como difusão externa), difusão de superfície e difusão de poros ou difusão combinada de superfície e poros.

Durante a adsorção em adsorventes porosos algumas etapas são associadas aos processos de transporte (Figura 1.7). Originalmente são descritas 4 etapas (WEBER, 1984). O primeiro estágio é o transporte na fase da solução, conhecido como "*bulk transport*". Na maioria dos casos esse estágio ocorre muito rapidamente e sua contribuição é considerada insignificante. O segundo estágio é a "difusão do filme" (*film diffusion*) e ocorre lentamente. Nessa etapa as moléculas de adsorvato são transportadas da fase líquida (*bulk solution*) para a superfície externa do adsorvente através da camada limite ou filme hidrodinâmico. O terceiro estágio envolve a difusão das moléculas de adsorvato do exterior do adsorvente para os poros e paredes dos poros do adsorvente - conhecido como difusão intrapartícula – e ocorre lentamente. Acredita-se que a principal resistência à transferência de massa ocorre nessa etapa, isto é, durante o movimento ou difusão do adsorvato na estrutura do poro do adsorvente. No último estágio ocorre a adesão da molécula na superfície interna do poro - adsorção. Supõe-se que essa última etapa ocorre muito rapidamente não configurando uma etapa limitante da velocidade de adsorção (ÁLVAREZ-TORRELLAS et al., 2016). Esses quatro passos estão resumidos na Figura 1.7 (WEBER; SMITH, 1987):

FIGURA 1.7 - TRANSPORTE DO ADSORVATO DURANTE O PROCESSO DE ADSORÇÃO NO ADSORVENTE



Fonte: adaptado de (WEBER; SMITH, 1987)

1.1.6.2 Isotermas de adsorção

Levando em consideração os dados de equilíbrio e as propriedades de adsorção do adsorvente e do adsorbato, os modelos de isoterma de adsorção podem descrever os mecanismos de interação entre eles a uma temperatura constante. Portanto, compreender a modelagem dos dados de equilíbrio é uma forma de prever os mecanismos de adsorção de vários sistemas de adsorção (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; AZIZIAN, 2004).

Diferentes modelos de isotermas têm sido usados para descrever o equilíbrio líquido-sólido, dentre eles, a isoterma de Langmuir é a mais simples para descrever o fenômeno de adsorção em monocamada na superfície sólida. A isoterma de Langmuir assume que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em único sítio ativo (monocamada) na superfície homogênea - cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, molécula adsorvida. Apesar da isoterma proposta inicialmente por Langmuir em 1918 ser adequada para descrever o processo de quimisorção quando são formadas ligações iônicas ou covalentes, o modelo também é aplicado em muitos sistemas com cobertura moderada e pode ser facilmente estendido para descrever o comportamento adsorativo de sistemas binários (LIU et al., 2019). A forma não linear do modelo de Langmuir é descrita pela Equação 15 e a forma linear, pela Equação 16:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (15)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (16)$$

em que q_e é a quantidade de poluente adsorvido por grama de adsorvente, no equilíbrio, C_0 é a concentração inicial de adsorbato, no equilíbrio (principal força motriz), q_m é a quantidade máxima de poluente adsorvido em monocamada por grama de adsorvente, K_L é a constante de adsorção de Langmuir.

Outro modelo bastante frequente é o modelo de isoterma de Freundlich (1906), que considera a adsorção em multicamadas e é aplicável a processos que ocorrem em superfícies heterogêneas, nos quais todos os sítios de adsorção possuem a mesma energia, são independentes entre si e não interagem. Essa isoterma fornece uma expressão que define a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial dos locais ativos e de suas energias. A forma matemática da equação de Freundlich é expressa pela Equação 17:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (17)$$

A Equação 17 pode ser rearranjada na sua forma linear:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (18)$$

em que K_F é a constante de Freundlich, representando a capacidade de adsorção. O valor de $1/n$ determina a magnitude da adsorção. Se $1/n$ for maior que 1, então a adsorção não é favorável, e se for menor que a unidade, indica que a adsorção é favorável e há a tendência do soluto em migrar para o sólido.

O modelo empírico de Temkin leva em consideração a interação entre o adsorvente e o adsorbato, na qual ignora os valores de concentração extremamente altos e baixos. Esse modelo assume que o calor de adsorção (ΔH_{ads}), em função da temperatura, de todas as moléculas existentes na camada diminui de forma linear ao invés de logarítmica devido ao aumento da cobertura da superfície (AHARONI; UNGARISH, 1976), e é válido para uma faixa de concentração intermediária (SHAHBEIG et al., 2013). Da mesma forma que os modelos de isotermas mencionados acima, o modelo de Temkin possui forma não linear (Equação 19) e linear de sua equação (Equação 20), que são:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (19)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (20)$$

Está implícito em sua equação que as energias de ligação são uniformemente distribuídas, e este modelo é excelente para prever o equilíbrio da fase gasosa, caso não seja necessário que seja organizado em uma estrutura compacta com orientação idêntica (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson é um modelo híbrido que apresenta os modelos de Freundlich e Langmuir com três parâmetros. Dessa forma, o mecanismo de adsorção não segue a adsorção ideal em monocamada. Redlich-Peterson é um modelo versátil que pode ser aplicado em sistemas heterogêneos ou homogêneos. Tem uma dependência linear da concentração que representa o equilíbrio da adsorção em uma ampla faixa de concentração (PRASAD; SRIVASTAVA, 2009). As equações linear e não linear deste modelo são representadas pelas Equações (21) e (22), respectivamente:

$$\ln \left(\frac{C_e}{q_e} \right) = \beta \ln (C_e) + \ln A \quad (21)$$

$$q_e = \frac{AC_e}{1 + BC_e^\beta} \quad (22)$$

Ao plotar a curva de $\ln (C_e/q_e)$ versus $\ln(C_e)$ é possível determinar A e B pelos coeficientes angular e linear, respectivamente (Equação 21), em que A é a constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/g), B é constante da isoterma de Redlich-Peterson (L/mg), β é o expoente compreendido entre 0 e 1 e, C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L). Este modelo se aproxima da condição ideal de Langmuir em que os valores de β são próximos a um, e está de acordo com um limite de alta concentração do modelo de Freundlich em que o expoente β tende a zero (SHARMA et al., 2015).

1.1.6.3 Cinética da fotocatalise

O mecanismo cinético de fotocatalise compreende cinco etapas: (i) transferência do poluente da fase fluida; (ii) adsorção desse poluente na superfície do fotocatalisador; (iii) reação na fase adsorvida que envolve outras 3 fases: (1) adsorção de fótons pelo sólido, (2) formação do par elétron/lacuna e, (3) reações com transferência de elétrons com a formação dos radicais; (iv) dessorção dos produtos finais e finalmente, (v) remoção dos poluentes da fase fluida (HERRMANN, 2010).

Frequentemente, a fotocatalise assim como a catálise heterogênea obedece à equação de Langmuir–Hinshelwood (L-H) com a taxa de reação r , proporcional à cobertura superficial θ dos reagentes (PRUDEN; OLLIS, 1983). Na catálise heterogênea, para uma reação bimolecular $A + B \rightarrow C + D$, a taxa r varia conforme a expressão (Equação 23) (HERRMANN, 2010):

$$r = k\theta_A\theta_B \quad (23)$$

e θ_i , por sua vez, varia conforme a Equação 24:

$$\theta_i = \frac{K_i X_i}{1 + K_i X_i} \quad (24)$$

em que K_i é a constante de adsorção (na ausência de luz) e, X_i representa a concentração de i na fase líquida (ou a pressão parcial P_i quando em fase gasosa). Então, a taxa de reação r é escrita por:

$$r = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A K_B X_A X_B}{(1 + K_A X_A)(1 + K_B X_B)} \quad (25)$$

em que k é a constante real da taxa de reação.

Além da massa de catalisador, a constante da taxa de reação k , em termocatálise, depende exclusivamente de um único parâmetro: temperatura (HERRMANN, 2010).

A lei de Arrhenius (Equação 26) postula que $k = f(T)$, ou seja, k depende exclusivamente da temperatura (T):

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (26)$$

com E_a sendo a energia de ativação real.

Similarmente, as constantes de adsorção K_i apenas variam com a temperatura, conforme postula a lei de Van't Hoff (Equação 27):

$$K_i = (K_i)_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad (27)$$

em que ΔH_i é a entalpia de adsorção do reagente i .

Em contrapartida, a constante real da taxa na reação de fotocatalise apenas depende da intensidade da radiação (ou fluxo radiante). De fato, a termo ativação do catalisador é substituída por sua foto ativação, ou seja, o catalisador é ativado pelos fótons na fotocatalise.

Geralmente, um dos dois reagentes (por exemplo, B) está em excesso. Então $\theta_B = 1$, dessa forma (HERRMANN, 2010):

$$r = k\theta_A\theta_B = k'\theta_A = \frac{k'K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad (28)$$

com $k' = k\theta_B =$ constante pseudo-verdadeira da taxa de reação.

Existem dois casos limite:

i) $C = C_{max} \rightarrow \theta_A = 1$ e então $r = k'$ e,

ii) $C \ll C_{max} \rightarrow \theta_A = (K_A C_A)/(1 + K_A C_A) \approx K_A C_A$, e então $r \approx k'$. Nesse caso, $K_A C_A = k_{ap} C_A$, com k_{ap} sendo a constante aparente da taxa de primeira ordem.

A energia de ativação pode ser deduzida pelo coeficiente angular do gráfico da Equação de Arrhenius :

$$\frac{\partial \ln k_{ap}}{\partial (1/T)} = -E_{ap} R \quad \rightarrow \quad E_{ap} = E_a + \Delta H_A \quad (29)$$

Então, apesar da constante real da taxa na fotocatalise ser independente da temperatura e dependente apenas da intensidade ou fluxo radiante, a constante aparente da taxa de primeira ordem depende da temperatura pois inclui uma constante de adsorção K (que é dependente da temperatura). Por isso a temperatura tem uma influência pequena, mas real, na fotoatividade, com energia de ativação aparente em torno de 5 kcal/mol (20 kJ/mol) (HERRMANN, 2010).

A manipulação matemática da Equação 30 permite obter a expressão linearizada da cinética de uma reação fotocatalítica de pseudo-primeira ordem, aplicada a um sistema diluído (Equação 31):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap} t \quad (30)$$

ou,

$$C = C_0 \cdot e^{-k_{ap}t} \quad (31)$$

1.1.6.4 Avaliação da capacidade preditiva de modelos matemáticos

Quando se avaliam modelos matemáticos, é preciso julgar a sua qualidade de ajuste, o que denota a sua capacidade preditiva. Dentre as ferramentas usadas para avaliar a capacidade preditiva de modelos em um conjunto de dados, os coeficientes de determinação ajustado e calculado (R^2_{aj} e R^2_{calc}), a raiz quadrática do erro médio (RMSE) e o critério de informação de Akaike corrigido foram usados neste trabalho.

- Coeficiente de determinação (R^2):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (32)$$

- Raiz quadrática do erro médio (RMSE):

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (33)$$

em que y_i é o i -ésimo valor da variável observada, \hat{y}_i é o valor predito de y , \bar{y}_i é a média dos valores observados e n é o número de amostras ou observações.

- Critério de informação de Akaike:

O critério de informação de Akaike (AIC) tem sido muito usado em seleção de modelos e é calculada pela Equação 34:

$$AIC = n \ln \left(\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n} \right) + 2k \quad (34)$$

onde k é o número de parâmetros da equação do modelo a ser ajustado, y_i é o i -ésimo valor da variável observada, \hat{y}_i é o valor predito de y e n é o número de amostras ou observações. Para a seleção de modelos nos casos de respostas com distribuição normal e com número pequeno de amostras ($n/k < 40$), aplica-se a sua versão corrigida (AIC_c) (HURVICH; TSAI, 1991) conforme Equação 35 abaixo:

$$AIC_c = AIC + \frac{2k(k-1)}{n-k-1} \quad (35)$$

1.2. ALGINATO NO ENCAPSULAMENTO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos em plantas têm sido estudados, devido à crescente popularidade dos produtos naturais e de seus benefícios à saúde. Os compostos bioativos apresentam várias propriedades terapêuticas, ação antioxidante, anti-inflamatório, antimicrobiano, entre outros. A identificação das características físico-químicas e a quantificação das substâncias bioativas são de interesse para se acrescentar qualidade nutricional e valor ao produto final.

Os compostos fenólicos são substâncias bioativas com estruturas químicas que apresentam hidroxilas e anéis aromáticos, nas formas simples ou de polímeros, que os confere o poder antioxidante. Quando presentes em vegetais podem estar em formas livres ou complexadas a açúcares e proteínas. Dentre os compostos fenólicos mais comuns de fontes naturais, destacam-se os flavonoides, ácidos fenólicos, taninos e tocoferóis (ESFANJANI; JAFARI, 2017). As antocianinas são compostos da família dos flavonoides e constituem grupo de pigmentos responsáveis por grande parte das cores em flores, frutas, folhas, caules e raízes de plantas (GIULIANI et al., 2016).

1.2.1 Corantes naturais e as antocianinas

Apesar dos inúmeros tipos de corantes disponíveis no mercado, o comportamento do consumidor está cada vez mais exigente e seu interesse por corantes naturais vem crescendo. Esses corantes têm ganhado popularidade e considerável importância devido à conscientização do consumidor de que os sintéticos podem causar problemas graves à saúde. Além de estarem associados à formação de compostos tóxicos durante a síntese, os corantes sintéticos podem estar relacionados à práticas fraudulentas quando utilizados na tentativa de suprir alguma falha no processamento ou mascarar sabores e cheiros derivados de alguma adulteração do produto, aumentando assim, a sua aceitabilidade (VINHA et al., 2018).

Os corantes naturais vêm sendo valorizados, também, por conta de suas potenciais propriedades medicinais, em especial devido aos seus efeitos sobre sistemas biológicos, provocando a diminuição ou eliminação gradativa da dependência do uso de corantes alimentícios sintéticos no processamento de

alimentos. A chamada química verde ou natural é uma opção para substituir os corantes sintéticos, já que a sua aplicação está relacionada a substâncias cancerígenas, tóxicas, alérgicas e outras respostas destrutivas (MUHAMAD et al., 2018).

Dentre os agentes de coloração natural em alimentos, as antocianinas são compostos bioativos que compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água do Reino Vegetal (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997) e são estudadas em todo o mundo. São responsáveis pelos tons compreendidos desde a coloração vermelha até a coloração azul apresentando-se também como uma mistura de ambas as cores resultando em tons púrpura em frutas, flores, caules, raízes e folhas (GIULIANI et al., 2016; LOPES et al., 2007).

De fato, as antocianinas têm despertado um interesse crescente devido à sua extensa gama de cores, efeitos inofensivos e benéficos à saúde. Apesar do potencial de aplicação não somente na indústria alimentícia, mas também farmacêutica e cosmética, seu uso tem sido limitado devido à sua instabilidade (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Essa instabilidade decorre da sensibilidade à ação de luz, calor, micro-organismos e variações de condições do meio onde estão presentes, como o pH, levando à sua degradação.

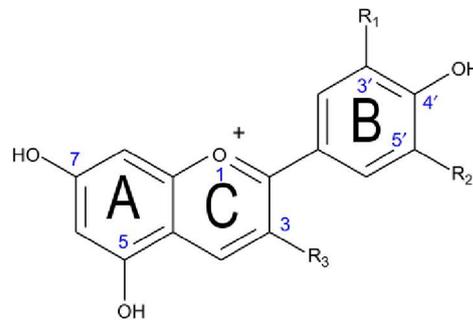
As antocianinas possuem grupos cromóforos que são bastante sensíveis às alterações de pH do meio e essa é a principal desvantagem das antocianinas frente aos corantes sintéticos. Durante a preparação e processamento dos alimentos, o conteúdo de antocianinas pode decrescer em até 50%, seja durante a lavagem com água devido à sua solubilidade, ou pela remoção de porções dos alimentos que sejam ricas em flavonoides (LOPES et al., 2007).

Os flavonoides são um importante subgrupo dentre os compostos fenólicos e nele estão contidas as antocianinas. Do ponto de vista estrutural as antocianinas são derivadas das antocianidinas. As antocianidinas são formadas por dois anéis aromáticos (A e B) unidos por três carbonos que formam um anel heterocíclico, chamado de anel C (Figura 1.8). Quando as antocianidinas são encontradas em sua forma glicosídica (ligadas a uma porção de açúcar), são conhecidas como antocianinas (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Todas as antocianinas são derivadas da estrutura básica de um cátion *flavylium* (2-fenilbenzopirilium)(Figura 1.8). Esse cátion é responsável pela cor do pigmento onde o cromóforo é a aglicona e como possui deficiência em um elétron, é muito reativo. De acordo com as ligações que

ocorrem principalmente nos radicais R₁ e R₂ da estrutura básica (Figura 1.8), surgem diferentes tipos de antocianinas. Dentre os 23 tipos de antocianinas conhecidas, seis são comuns na maioria das plantas comestíveis: cianidina, delphinidina, pelargonidina, peonidina, petulinidina e malvidina (GIULIANI et al., 2016).

Em condições ácidas as antocianinas são vermelhas enquanto em condições básicas elas aparecem azuis, sendo roxas em soluções de pH neutro. Por conta disso, a aplicação desses compostos em sistemas alimentícios ocorre principalmente em alimentos ácidos (pH<3,0) para garantir assim, a predominância do cátion *flavylium* responsável pela cor vermelha (GIUSTI; WROLSTAD, 2003). A intensa coloração as tornam uma alternativa para a substituição de corantes artificiais como o vermelho 40, *ponceau* 4R, eritrosina e *bordeaux* S.

FIGURA 1.8 - ESTRUTURA QUÍMICA BÁSICA DE UM CÁTION *FLAVYLIUM*



Além dos atributos de cor, o interesse por antocianinas se intensificou pelos seus benefícios à saúde comprovados por pesquisas e trabalhos científicos. As antocianinas exibem forte atividade antioxidante que auxilia na prevenção de doenças neurológicas, cardiovasculares, câncer, diabetes e inflamação (YOUSUF et al., 2016).

O radical antocianina é mais estável do que outros radicais gerados no corpo humano, mostrando fortes efeitos inibitórios na produção de óxido de nitrogênio (WANG; MAZZA, 2002). Uma maior ingestão de antocianinas está associada a uma menor rigidez arterial (JENNINGS et al., 2012), melhora da função visual em indivíduos saudáveis (MAEDA-YAMAMOTO et al., 2018) e melhora do estado inflamatório em indivíduos com sobrepeso ou obesos (HAN et al., 2016). Em estudos epidemiológicos, foi demonstrado que em mulheres jovens, o alto consumo de antocianina está associado a uma diminuição do risco de infarto do miocárdio (CASSIDY et al., 2013). Quanto à doença de Parkinson, foi demonstrado que o alto consumo de antocianina está associado à redução do risco de desenvolver essa

doença (GAO et al., 2012). Diaconeasa e colaboradores (2015) avaliaram o potencial antiproliferativo de frações ricas em antocianina obtidas de dois sucos comercialmente disponíveis (sucos de mirtilo e groselha) em três linhas de células tumorais: melanoma murino (células B16F10), câncer de ovário (células A2780) e câncer cervical (células HeLa). As antocianinas apresentaram elevado potencial antioxidante e inibiram a proliferação celular em todas as células tumorais avaliadas (DIACONEASA et al., 2015).

No geral, todos os relatos mencionados representam uma importante contribuição para a pesquisa de antocianinas em estudos biológicos, justificando outras aplicações na indústria de alimentos, não apenas como corantes naturais, mas também como ingrediente funcional e nutracêutico. Em razão desse potencial e do interesse econômico das antocianinas, tem havido um aumento nas pesquisas que visam desenvolver métodos de extração e quantificação das mesmas. As antocianinas são solúveis em água, o que facilita sua incorporação em sistemas aquosos.

As principais fontes de antocianinas são as frutas, especialmente as bagas, como uva, amora, mirtilos, morango e jabuticaba. A jabuticaba é conhecida como uma das mais ricas fontes brasileiras de antocianinas, além de possuir elevada quantidade de taninos e outros compostos fenólicos (LEITE-LEGATTI et al., 2012).

1.2.1.1 Jabuticaba

A jabuticaba é uma fruta nativa das regiões Central, Sul e Sudeste do Brasil, sendo os estados de São Paulo, Goiás, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Espírito Santo os maiores produtores. A jabuticabeira pertence à família *Myrtaceae* e ocorre predominantemente no Bioma Mata Atlântica (CITADIN et al., 2010). Seus frutos pequenos de casca negra e polpa branca aderida à semente, crescem no tronco e nos ramos. A jabuticaba é uma baga subglobosa, de coloração roxo escura quando madura, muito apreciada pelo consumo *in natura* e é conhecida como a “*berry* brasileira” (BARROS et al., 2019).

O fruto tropical possui valor sensorial e nutricional devido ao alto teor de carboidratos, fibras, vitaminas e sais minerais tais como ferro, cálcio e fósforo (SALOMÃO et al., 2018). O seu consumo tem sido associado a diversos benefícios à saúde devido à sua composição química que apresenta abundância em polifenóis (MORALES et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2018; SOARES et al., 2019; WU et al.,

2013). Além de consumida *in natura*, a jabuticaba é utilizada na produção de diversos produtos como: vinhos, sucos, geleias, compotas, molho, licores, cerveja, aguardente e vinagre (NEVES, 2016; REYNERTSON et al., 2006).

A casca concentra grande parte dos compostos bioativos da fruta (ALBUQUERQUE et al., 2020; SILVA, 2017), que juntamente com as sementes constituem resíduos; uma vez que a principal parte da fruta destinada ao consumo e processamento é a polpa (MIRANDA, 2019). Lima (2009) observou alta concentração de polifenóis na casca da fruta correspondendo a 25 vezes o conteúdo presente na polpa. Esses resíduos, principalmente a casca, podem ser empregados como ingrediente ou aditivo funcional em alimentos ou bebidas. Além dos polifenóis, a casca da jabuticaba é fonte de minerais e micronutrientes como cobre, manganês, potássio e vitamina C. Também é uma das fontes mais ricas de proantocianidinas, especialmente no Brasil, onde o acesso ao *blueberry* e *cranberry* é limitado e oneroso (ALEZANDRO et al., 2013).

Sua casca é um subproduto descartado nas agroindústrias brasileiras e ao compor cerca de 30% do fruto (FREITAS-SÁ et al., 2018), a criação de meios para aproveitamento desse resíduo torna-se um atrativo para a indústria de alimentos (ZAGO, 2014). Além da redução de perdas e desperdícios, esse aproveitamento beneficia a redução dos impactos ambientais, fator de relevância na atualidade. Pelo seu alto teor de fibras e boa qualidade nutricional, o bagaço da jabuticaba constituído de casca e semente, é utilizado na elaboração de farinhas destinadas ao preparo de pudins, purê pré-pronto, bolo, pães, *cookies*, bolacha, macarrão, até mesmo bebidas isotônicas (FERREIRA et al., 2020; FERREIRA, 2017). A casca também pode ser encontrada na formulação de iogurtes de marcas comerciais como Piá®, Batavo®, Frimesa®, Vigor® e de bebida proteica (*whey protein*) da marca Verde Campo®.

A casca da jabuticaba é uma das principais fontes de antocianinas (LEITE-LEGATTI et al., 2012) sendo a cianidina-3-glicosídeo e a delphinidina-3-glicosídeo as mais abundantes (ALEZANDRO et al., 2013; INADA et al., 2020; PLAZA et al., 2016; ROCHA et al., 2019). Além de antocianinas, a casca é rica em fibras insolúveis e solúveis (pectinas), elagitaninos, β -caroteno, ácidos fenólicos (gálico, elágico, cinâmico) e outros flavonoides como a rutina, quercitina, mircitina (INADA et al., 2015; LEITE-LEGATTI et al., 2012; PLAZA et al., 2016; SILVA, 2017).

A casca da jabuticaba foi estudada quanto à sua composição química, principalmente em termos de compostos fenólicos, tocoferóis e ácidos orgânicos, e

suas propriedades bioativas, como atividade antioxidante, antiproliferante, anti-inflamatória e antimicrobiana. Um total de 16 compostos fenólicos, quatro tocoferóis e seis ácidos orgânicos foram identificados no epicarpo da jabuticaba. Quanto às propriedades bioativas, apresentou elevada atividade antioxidante, apresentando também moderada atividade anti-inflamatória, antiproliferativa e antimicrobiana (ALBUQUERQUE et al., 2020).

Danner e colaboradores (2011) verificaram elevadas concentrações de antocianinas monoméricas (367 a 1.420 mg/100 g) e de flavonoides (196 a 571 mg/100 g) nas cascas de jabuticabas de 36 plantas nativas da região Sudoeste do Paraná. O efeito positivo dessas substâncias no combate a radicais livres e consequente redução dos riscos de câncer de próstata, leucemia (LEITE-LEGATTI et al., 2012), colesterol e diabetes (LENQUISTE et al., 2012) foi comprovado em testes com ratos. Um estudo clínico piloto em humanos avaliou a ingestão da casca de jabuticaba e comprovou o aumento da capacidade antioxidante sérica contra radicais peróxido e aumento na sensibilidade à insulina (PLAZA et al., 2016). Outro estudo recente com chá da casca do fruto apresentou-se como uma alternativa para o consumo de bebida enriquecida com polifenóis e com alta atividade antioxidante (DA SILVA et al., 2017).

As cascas da espécie Sabará apresentam maior teor de compostos fenólicos que da variedade Paulista (LIMA, 2009). Isso demonstra que a jabuticaba Sabará proporciona ao consumidor uma fonte rica em compostos bioativos com importante ação antioxidante.

Apesar da frutificação abundante em um único pé, os frutos da jabuticaba são muito perecíveis. Depois de colhidos têm uma vida útil de até três dias devido ao seu elevado teor de água e açúcares que causam mudanças rápidas da aparência, decorrentes de uma perda intensa de água, deterioração fisiológica e microbiológica e fermentação da polpa. A sazonalidade da fruta, que restringe seu consumo *in natura* aos meses de setembro a outubro (SALOMÃO et al. 2018), e a alta perecibilidade pós colheita (DONADIO, 2000) constituem de limitações na comercialização do fruto. Nesse sentido, o presente trabalho busca explorar um meio de aproveitar as cascas da jabuticaba na formulação de cápsulas que protegerão seus compostos bioativos a fim de disponibilizá-los durante todo o ano. Essas cápsulas podem ser utilizadas no preparo de diferentes produtos alimentícios, em substituição, para o enriquecimento ou como corante natural.

1.2.2 Capacidade antioxidante

As antocianinas são compostos fenólicos encontrados nos alimentos e apresentam propriedades farmacológicas e terapêuticas, pois possuem compostos antioxidantes e o seu consumo pode trazer muitos benefícios à saúde. A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos é resultante da doação de elétron livre ou hidrogênio para estabilizar os radicais livres (CASTAÑEDA-OVANDO et al., 2009). Portanto, os antioxidantes agem retardando ou prevenindo a oxidação de substratos, uma vez que se envolvem nos processos oxidativos impedindo a formação dos radicais livres (DAMODARAN et al., 2010). Nos alimentos, são adicionados antioxidantes para minimizar as alterações no sabor, aroma, cor ou valor nutricional.

Muitos trabalhos na literatura descrevem a atividade antioxidante de diversas fontes naturais, dentre essas fontes, além da jabuticaba, encontra-se o própolis, rico em polifenóis e em flavonoides (LAVINAS et al., 2019).

1.2.2.1 Própolis

Propolis é uma mistura complexa resultante de material resinoso e exsudatos coletados das plantas pelas abelhas e misturado à cera e secreções salivares. As abelhas preparam o própolis para reforçar e proteger o ninho, selar rachaduras e manter o ambiente da colméia asséptico com umidade e temperatura estáveis durante todo o ano (HUANG et al., 2014). Além de impedir a entrada de ar e visitantes indesejados, as propriedades antimicrobianas do própolis fornecem uma defesa química para as próprias abelhas e seu mel (CAMPOS et al., 2014).

O própolis é conhecido e muito usado na medicina popular desde os tempos antigos principalmente pela sua ação contra infecções. Estudos sobre a sua composição química e propriedades biológicas são realizados há quase um século, revelando o interesse dos pesquisadores por esse produto apícola e seu potencial para o desenvolvimento de medicamentos, aditivos alimentares, cosméticos e formulações.

Nos últimos 20 anos, numerosos estudos revelaram atividades biológicas versáteis do própolis: antibacteriano, antiviral, citotóxico, antioxidante, anticancer, anti-inflamatório, entre outros (AL-ANI et al., 2018; ALVAREZ-SUAREZ, 2017; ARAÚJO et al., 2016; BAYRAM et al., 2017; FERREIRA et al., 2017; HUANG et al.,

2014; SELVARAJ et al., 2018; VIT et al., 2012). É relatado que essa atividade é devida aos flavonóides, ácidos aromáticos e ésteres presentes na resina; e os extratos etanólicos de própolis são ricos em várias agliconas flavonóides, ácidos fenólicos, sesquiterpenos, esteróides, aminoácidos e compostos inorgânicos - incluindo elementos traço (ALDAY et al., 2016; HUANG et al., 2014; SAHINLER; KAFTANOGLU, 2005).

Apesar do própolis ter potencial para ser um aditivo alimentar natural, sua aplicação é limitada pois é solúvel em álcool (devido a sua natureza resinosa) e possui um sabor forte (NORI et al., 2011). A microencapsulação pode ser uma alternativa para contornar esses problemas. Keskin e colaboradores (2019) encapsularam o extrato de própolis da Turquia em microcápsulas de alginato, que por sua vez, livres de álcool, atingiram a parte superior do intestino grosso liberando os compostos bioativos do própolis e permitindo o aumento da sua biodisponibilidade. Um estudo completo realizado por Elbaz e colaboradores (2016) desenvolveram nanopartículas a partir do extrato de própolis que foram incorporadas em micropartículas de quitosana para avaliação seu efeito citotóxico *in vitro* contra células de câncer de fígado (HepG2) e de câncer colorretal (HCT 116) humanos. Com resultados positivos, a pesquisa concluiu que os métodos utilizados melhoraram a sua solubilidade e biodisponibilidade aquosas, além de melhorar a eficiência terapêutica que chegou a ser três vezes maior do que a do própolis livre.

Estudos da composição química do própolis, incluindo os seus óleos essenciais e os seus compostos voláteis, verificaram que a sua composição é complexa e muito variável em diferentes regiões (BANKOVA et al., 2014; FERNANDES-SILVA et al., 2015; KAMATOU et al., 2019; TORRES et al., 2008). O própolis é um produto apícola de origem vegetal, portanto, em diferentes localizações geográficas, o material coletado pelas abelhas varia com as plantas da flora local. Assim, a especificidade da flora no local da coleta determina a composição química do própolis, incluindo a dos compostos voláteis (POPOVA et al., 2019). Assim, o termo “própolis” não possui conotação química específica. Por conter metabólitos secundários de plantas, incluindo voláteis, são produzidos por diferentes espécies vegetais e não são os mesmos em todo o mundo. Além disso, o própolis difere quanto às suas propriedades também pelas abelhas que o produzem.

Dentre as abelhas sociais existem as subfamílias das *Apíneas* e das *Meliponíneas*. A subfamília das *Apíneas* inclui as abelhas do gênero *Apis mellifera*

popularmente conhecidas como abelhas européias, italianas ou africanas. As abelhas da subfamília *Meliponíneas* são as abelhas indígenas ou abelhas nativas sem ferrão (ALDAY et al., 2016). Esse nome é designado por possuírem o ferrão atrofiado sendo portanto, incapazes de ferroar. Diferentemente das abelhas *Apis mellifera*, algumas abelhas *Meliponíneas* produzem materiais resinosos adicionando minerais provenientes de partículas de solo e argila à mistura final de exsudato de plantas e cera de abelha, resultando em uma matriz específica, frequentemente chamada geoprópolis (ÇELEMLI, 2013).

Embora as abelhas *Apis mellifera* tenham dominado o mercado mundial de produção e comércio de produtos apícolas, nos últimos anos, aumentou o interesse por produtos obtidos da abelha *Meliponínea* (ÁVILA et al., 2018). As abelhas tropicais e subtropicais nativas sem ferrão são classificadas em duas tribos: meliponini e trigonini. Existem mais de 500 espécies de abelhas sem ferrão identificadas em 32 gêneros em todo o mundo (MICHENER, 2013). No continente americano, as Meliponinas (*Meliponíneas*) são mais numerosas nas florestas tropicais (mais de 60%), diminuindo em direção ao Sul do Brasil e ao Centro Norte do México (PEREIRA et al., 2017). A relevância ecológica dessas abelhas na preservação ambiental é indiscutível, pois são polinizadores naturais de plantas nativas de diferentes biomas (LAVINAS et al., 2019). Responsáveis pela polinização de 30% das espécies da Caatinga e do Pantanal e de até 90% das espécies da Mata Atlântica, o desaparecimento das Meliponinas coloca em risco a flora e a fauna silvestres (PEREIRA et al., 2017).

Apesar da maior parte dos estudos sobre própolis ter sido realizada com abelhas *Apis mellifera*; própolis e geoprópolis obtidos de várias espécies de abelhas sem ferrão ganharam a atenção de pesquisadores de todo o mundo devido ao seu potencial farmacológico (LAVINAS et al., 2019). Potencial este devido a diferentes atividades biológicas investigadas, incluindo antioxidante (ARAÚJO et al., 2016; FERREIRA et al., 2017; SAWAYA, 2009), anti-inflamatória (SANTOS et al., 2017), anticâncer (BARTOLOMEU et al., 2016) e atividade antimicrobiana (BANKOVA; POPOVA, 2007; FARNESI et al., 2009; MASSARO et al., 2014).

A abelha Tubuna, da espécie *Scaptotrigona bipunctata*, também conhecida como Mandaguari Tubuna ou canudo, pertence ao grupo das Trigonas (gênero Trigonini) e é mais encontrada na região Sul do Brasil (BARBOSA, 2017). Poucos são os trabalhos encontrados na literatura a respeito da caracterização do própolis dessa

abelha e da sua atividade biológica (BARBOSA, 2017; CISILOTTO et al., 2018; FIANCO et al., 2013; LAVINAS et al., 2019; SAWAYA, 2009; VELIKOVA et al., 2000).

Lavinas e colaboradores (2019) reportaram que o própolis da abelha *Scaptotrigona bipunctata* apresentou constituintes atípicos na composição química, em relação ao própolis de abelhas *Apis mellífera*. Esses autores relatam ainda que os dados compilados nas pesquisas forneceram fortes evidências que o própolis e seus constituintes apresentam capacidade antioxidante e efeito antimicrobiano. Cisilotto e colaboradores (2018) reportaram que o própolis Tubuna apresenta ação citotóxica contra células de melanoma, apresentando potencial para mais investigações.

Essas evidências indicam que mais estudos são necessários para o completo conhecimento das propriedades químicas e biológicas do própolis da abelha *Scaptotrigona bipunctata*; para torná-los susceptíveis a aplicações em alimentos como aditivos alimentares, em bebidas, em fármacos ou em cosméticos.

1.2.3 Encapsulamento

Os antioxidantes sintéticos geralmente empregados na indústria de alimentos são eficazes e estáveis, mas seu uso tem sido questionado principalmente por estudos que indicam que o consumo contínuo dessas substâncias pode trazer riscos à saúde (JÚNIOR et al., 2019). Da mesma forma que ocorre com os corantes sintéticos, é crescente a pesquisa e aplicação de antioxidantes naturais tendo em vista as suas limitações de uso. Por isso o conceito de encapsulamento, que inicialmente surgiu na indústria farmacêutica, estendeu-se à indústria de alimentos, especialmente para controlar a liberação de aromas e a produção de alimentos que contêm ingredientes funcionais, como probióticos e ingredientes bioativos (KUANG et al., 2010).

O encapsulamento pode ser definido como a tecnologia para envolver (encapsular) substâncias ou materiais ativos, com um agente encapsulante. Essa técnica desempenha um papel fundamental na manutenção da estabilidade dos compostos bioativos (MUHAMAD et al., 2018), uma vez que o agente encapsulante pode funcionar como um obstáculo e proteger o núcleo contra oxigênio, água e luz ou evitar o contato com outros ingredientes (MAHDAVI et al., 2016). Sendo assim, o encapsulamento visa prolongar a vida útil do produto, protegendo os componentes ativos contra a degradação durante o armazenamento e/ou processamento e

mantendo a funcionalidade, além de mascarar odores ou sabores indesejados (CELLI et al., 2017).

As cápsulas seladas são capazes de liberar seu conteúdo na presença de condições específicas. O encapsulamento aumenta a solubilidade em água dos ingredientes bioativos, protege-os contra condições desfavoráveis em determinadas partes do trato digestivo (por exemplo, estômago) e as libera na área alvo (por exemplo, intestino) para melhor absorção pelo ser humano (ZHU, 2017).

Extratos bioativos contendo antocianinas e outros compostos fenólicos geralmente são encapsulados para reter a cor e garantir a sua estabilidade (MUHAMAD et al., 2018). O extrato de jabuticaba já foi encapsulado em esferas de quitosana (CABRAL et al., 2018), maltodextrina (SILVA et al., 2013), pectina e proteína de soja (SOUZA et al., 2017), polietilenoglicol e alginato (SANTOS et al., 2013). Extrato de própolis produzidos de diferentes abelhas também já foi encapsulado em alginato (KESKIN et al., 2019; ZHANG et al., 2019), ciclodextrina (KALOGEROPOULOS et al., 2009), proteínas de ervilha (JANSEN-ALVES et al., 2019) e de soja (NORI et al., 2011) e quitosana (ELBAZ et al., 2016).

1.2.4 Determinação da atividade antioxidante

A determinação da atividade antioxidante dos alimentos, além de prever o potencial antioxidante do alimento, é importante para avaliar a proteção contra a sua oxidação e deterioração, reações que podem levar à diminuição da qualidade e do valor nutricional do alimento. Um dos mecanismos de determinação da atividade antioxidante se baseia na captura de radicais livres e pode ser determinada pelos métodos ABTS e DPPH *in vitro*.

O método do ABTS (2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) baseia-se na geração do radical ABTS^{•+}, que apresenta cor azul esverdeado, por meio da reação do ABTS com persulfato de potássio que possui absorção máxima em 645, 734 e 815 nm. Com a adição de um antioxidante, ocorre a redução do ABTS^{•+} a ABTS promovendo a perda da coloração do meio reacional. Com a perda de cor, a porcentagem de inibição do ABTS^{•+} é determinada em função do reagente Trolox, um padrão submetido às mesmas condições de análise do antioxidante. O método é aplicável ao estudo de antioxidantes hidrossolúveis e lipossolúveis, compostos puros e extratos vegetais (RE et al., 1999).

O DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) é outro método aplicado na determinação da capacidade de um composto em sequestrar radicais livres. É considerado um método rápido, prático e com boa estabilidade. Consiste em um radical de nitrogênio orgânico, estável, de cor violeta, que possui absorção na faixa de 515-520 nm. Na presença de um doador de hidrogênio ou elétron, a intensidade de absorção diminui e a solução com o radical perde cor, tornando-se amarela, de acordo com o número de elétrons capturados, ou seja, quando o elétron desemparelhado do átomo de nitrogênio no DPPH recebe um átomo de hidrogênio proveniente de compostos antioxidantes, ocorre a mudança de cor. Então, a redução do radical DPPH é monitorada pelo decréscimo da absorbância durante a reação (BRAND-WILLIAMS et al., 1995).

1.2.5 Modelos de liberação *in vitro*

A liberação de um composto bioativo encapsulado da matriz polimérica é influenciada por vários fatores, incluindo as características desse composto ativo e do polímero, bem como o meio de liberação. As principais forças motrizes para a liberação são a difusão, a erosão e a degradação do polímero (FU; KAO, 2010). Existem modelos matemáticos propostos capazes de prever o mecanismo envolvido na liberação (BRUSCHI, 2015), alguns são apresentados na Tabela 1.1:

TABELA 1.1 – EQUAÇÕES DE MODELOS DE LIBERAÇÃO DE ATIVOS

Modelo de liberação	Equação	Referência	
Ordem-zero	$C = C_0 + k_0t$	(BRUSCHI, 2015)	(36)
Primeira-ordem	$\log C = \log C_0 + \frac{k_0t}{2,333}$	(BRUSCHI, 2015)	(37)
Higuchi	$Q = kt^{1/2}$	(HIGUCHI, 1963)	(38)
Hixson-Crowell	$\sqrt[3]{Q_0} - \sqrt[3]{Q_t} = k_{Hc}t$	(HIXSON; CROWELL, 1931)	(39)
Korsmeyer-Peppas	$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n$	(KORSMEYER et al., 1983)	(40)

Segundo o modelo de Korsmeyer-Peppas, a correlação do composto liberado em função do tempo é dada por uma equação exponencial simples e este tem sido utilizado para avaliar a liberação de compostos de sistemas poliméricos, especialmente os que o mecanismo de liberação é desconhecido ou quando existe mais que um mecanismo envolvido (SILVA et al., 2010). Conforme este modelo

(Equação 40), M_t/M_∞ é a proporção de composto liberado em um determinado tempo t , k é a constante cinética e n é o expoente que indica o tipo de mecanismo de liberação. Korsmeyer e Peppas (1983) propuseram que valores de $n=0,43$ indicam mecanismos de liberação que seguem a lei de Fick, $n=0,85$ indicam mecanismos de liberação que são governados por processos de relaxação, definidos como transporte tipo Caso II. Já valores intermediários $0,43 < n < 0,85$ indicam comportamentos anômalos, ou seja, processos de cinética de liberação não Fickiano, envolvendo comportamentos mistos entre difusão e relaxação das cadeias poliméricas (BRUSCHI, 2015).

1.3 CONCLUSÃO

Neste capítulo foram apresentados os principais temas de discussão a fim de dar embasamento às linhas de estudo desse trabalho. Como visto, partículas fotocatalisadoras flutuantes têm sido investigadas para melhorar a ativação do TiO_2 e otimizar a eficiência de degradação de moléculas recalcitrantes degradadas pela fotocatalise heterogênea. Como foi verificado, o alginato possui aplicação promissora como matriz de imobilização de semicondutores como o dióxido de titânio e de argilominerais como a bentonita.

A bentonita é um material adsorvente com alto potencial na remoção de poluentes e por ser abundante no estado do Paraná foi escolhido para compor o fotocatalisador adsorvente flutuante. De acordo com a revisão de literatura, existem estudos que utilizam a bentonita imobilizada em matriz de alginato para a obtenção de partículas adsorventes, bem como existem relatos do desenvolvimento de partículas fotocatalisadoras com TiO_2 imobilizado nessa mesma matriz. No entanto, não foi encontrado até então um estudo que combinasse esses dois materiais e os imobilizasse na matriz polimérica de alginato. Além disso, não foi encontrado na literatura, partículas na matriz de alginato de baixa densidade (flutuante) para estes fins. Logo, este trabalho busca preencher esta lacuna desenvolvendo partículas de alginato flutuantes para que esta matriz verde possa atuar no desenvolvimento de fotocatalisador contendo TiO_2 e bentonita, a fim de ser aplicada na fotodegradação dos corantes sintéticos amarelo tartrazina e azul de metileno.

Diante da sua qualidade de ser biocompatível, o alginato será explorado quanto a sua capacidade de encapsular ou imobilizar compostos bioativos extraídos das duas

fontes naturais abundantes na região sul do Brasil, principalmente na Mata Atlântica - a jabuticaba Sabará e o própolis de abelhas nativas *Scaptotrigona bipunctata*.

A jabuticaba é uma fruta tropical nativa muito apreciada, porém, muito perecível e sazonal. A sua casca é um subproduto da agroindústria, e possui compostos de valor, as antocianinas, constituindo uma fonte de pigmentação natural, além do alto poder antioxidante. Uma boa alternativa para o emprego desse resíduo é a recuperação das substâncias bioativas que despertam o interesse para a produção de um aditivo alimentar com propriedades biológicas benéficas a saúde e com coloração natural, podendo ser aplicado em alimentos e bebidas. Além de preservar as características fitoquímicas da casca, o encapsulamento do seu extrato, as tornam disponíveis durante todo o ano para o consumo saudável.

Somado ao poder de coloração das antocianinas, os compostos fenólicos do própolis contribuem para a obtenção de extratos ricos em compostos antioxidantes. Como pôde ser verificado, o própolis constitui outra fonte promissora de compostos fenólicos com propriedades importantes à saúde, e, especialmente o própolis da abelha Tubuna é ainda pouco explorado na literatura. Apesar de estudos apontarem o alginato como matriz de imobilização de extratos dessas fontes naturais, nenhum estudo combina os seus extratos para produzir um aditivo alimentar capaz de reter e proteger a forte coloração da casca da jabuticaba e de proteger os compostos fenólicos do própolis, além de mascarar o seu sabor forte, que muitas vezes torna-se uma barreira ao seu consumo direto. Dessa forma, o extrato do própolis dessa abelha combinado ao extrato da fruta nativa brasileira, a jabuticaba, serão avaliados e encapsulados no polímero de alginato de cálcio.

**CAPÍTULO 2: FORMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE NOVO FOTOCATALISADOR
FLUTUANTE COM TiO₂ IMOBILIZADO EM ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO**

RESUMO

Pela primeira vez, a imobilização de TiO_2 em esferas de polímero de alginato foi modificada para transformá-las em um fotocatalisador flutuante, a fim de se obter maior eficiência na utilização da radiação ultravioleta e facilitar a separação do catalisador após o tratamento. Neste trabalho, o fotocatalisador de baixa densidade à base de alginato e dióxido de titânio foi sintetizado por gelificação ionotrópica usando um agente formador de gás (CaCO_3 e NaHCO_3) em meio ácido (CH_3COOH). As concentrações de TiO_2 , CaCO_3 e CH_3COOH afetaram a flutuabilidade, e a melhor resposta (100% das esferas obtidas flutuaram) após 24 horas foi determinada aplicando um planejamento de experimentos do tipo Delineamento Composto Central Rotacionado (DCCR) combinado com a metodologia de superfície de resposta (MSR). Verificou-se que a formulação ideal para a obtenção das esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ continha as seguintes concentrações mássicas: 1,1% (m/m) de TiO_2 , 2,3% (m/m) de CaCO_3 e 6,4% (m/m) de CH_3COOH . As esferas flutuantes resultantes apresentaram aparência e tamanho uniformes (diâmetro médio: $3,4 \pm 0,4$ mm, densidade: $0,9215 \text{ g/cm}^3$), com superfície rugosa e estrutura interna porosa, conforme observado na caracterização por MEV/EDS. As esferas também foram caracterizadas por TGA, DRX e FT-IR. A atividade fotocatalítica sob radiação UV (125 W, 254 nm) foi avaliada para remoção do corante alimentício amarelo tartrazina (TZ), atingindo até 89% de descoloração no primeiro uso e boa capacidade de remoção de carbono orgânico total (COT) mesmo após sete ciclos de uso. Este fotocatalisador flutuante facilmente recuperável pode ser aplicado para melhorar o tratamento fotocatalítico de águas residuais industriais, fazendo o uso mais eficiente da fotoativação e sem a necessidade de agitação mecânica.

Palavras-chave: nanopartículas de dióxido de titânio; alginato flutuante; fotocatalisador flutuante; corante amarelo tartrazina.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros formadores de gel obtidos de fontes naturais compreendem uma classe importante de biomateriais com potenciais aplicações em engenharia, devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e ausência de toxicidade. Dentre essa classe de polímeros, o alginato tem sido bastante estudado principalmente porque pode formar hidrogéis com cátions bivalentes à temperatura ambiente por “gelificação ionotrópica” ou reticulação iônica, permitindo a imobilização de substâncias em condições amenas e seguras (LEONG et al., 2016).

O alginato (Alg) é um polissacarídeo natural abundante derivado de algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) pertencentes aos gêneros *Laminaria* e *Macrocystis*, sendo também produzido comercialmente por algumas bactérias (DRAGET et al., 2005; LEE; MOONEY, 2012). Sua estrutura química básica consiste em cadeias lineares com blocos alternados de ácido β -D-manurônico (bloco M) e α -L-gulurônico (bloco G) que se unem por ligação glicosídica (1,4) (DRAGET et al., 2003, 2005).

O cátion Ca^{2+} é o agente gelificante mais aplicado e estudado nos processos de gelificação ionotrópica devido à sua biocompatibilidade. O sal de sódio derivado do ácido algínico, que é solúvel em água, torna-se insolúvel após a reticulação (troca iônica) com os íons cálcio, e esse processo resulta na formação de esferas insolúveis (PATEL et al., 2017).

Esferas de alginato de cálcio (CaAlg) têm sido sintetizadas para a imobilização de substâncias como carvão ativado e metais, a fim de criar materiais adsorventes e catalisadores para remoção de poluentes presentes em soluções aquosas, como os corantes sintéticos (HASSAN et al., 2014; KANAKARAJU et al., 2017; LU et al., 2015). As vantagens oferecidas pelo uso deste material é que a sua obtenção provém de fontes naturais, possui facilidade de síntese e de manuseio, e têm sido considerado um material de baixo custo para processos em larga escala (FERNANDO et al., 2019).

Nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) podem ser imobilizadas em esferas de alginato para remoção de azo corantes tóxicos por fotocatalise heterogênea (DALPONTE et al., 2016; GJIPALAJ; ALESSANDRI, 2017; THOMAS et al., 2016), um processo que exhibe alta atividade e capacidade de degradar moléculas orgânicas complexas. O TiO_2 P-25 é um semicondutor muito utilizado como fotocatalisador nos processos fotocatalíticos heterogêneos devido à sua capacidade de oxidar uma ampla

gama de compostos orgânicos que são de difícil degradação por outros métodos de tratamento. Comercialmente, o TiO_2 está disponível na forma de nanopartículas e pode ser aplicado diretamente na solução a ser tratada formando uma lama (*slurry*). O seu uso fornece uma elevada área superficial específica para reagir com as moléculas poluentes e, portanto, apresenta elevada atividade fotocatalítica para descontaminação de efluentes. No entanto, algumas desvantagens limitam a sua aplicação em larga escala, por exemplo, a separação e a reutilização do TiO_2 ao final do processo fotocatalítico. Devido ao tamanho na escala de nanopartículas, a etapa de pós-tratamento se torna um processo oneroso e dificulta a sua aplicação. Estudos vêm sendo desenvolvidos para resolver esse problema por meio da imobilização dessas nanopartículas em substratos a fim de facilitar os sistemas de separação, bem como dar flexibilidade à configuração dos reatores. Além disso, a penetração da radiação ultravioleta (UV) no processo fotocatalítico sofre menos interferência quando o TiO_2 está imobilizado, ao ser comparada ao TiO_2 disperso na solução aquosa (SINGH et al., 2013; SRIKANTH et al., 2017). Dentre as matrizes estudadas para a imobilização de TiO_2 , aquelas que apresentam baixa densidade e capacidade de flutuação tem chamado a atenção de pesquisadores (MAGALHÃES et al., 2011; NASIR et al., 2020; QIU et al., 2020; VARNAGIRIS et al., 2020; XING et al., 2018; ZHAO et al., 2017). Fotocatalisadores flutuantes constituem uma potencial solução para alcançar maior eficiência na utilização da radiação UV uma vez que permanecem na superfície do meio reacional, otimizando o contato das partículas de TiO_2 com a fonte de energia (HAN; BAI, 2010; MAGALHÃES et al., 2011; SBOUI et al., 2017a; TU et al., 2016; XING et al., 2018)

Como fotocatalisadores flutuantes permitem que a degradação fotocatalítica ocorra na superfície da água, eles podem absorver radiação UV com maior efetividade quando comparado aos fotocatalisadores submersos, porque a atenuação de energia é muito menor no ar do que na água. A oxigenação do fotocatalisador flutuante na superfície água/ar também é aprimorada devido a maior disponibilidade de oxigênio presente nesta interface (NASIR et al., 2020; SINGH et al., 2013; XING et al., 2018).

Alguns trabalhos envolvendo fotocatalisadores flutuantes de TiO_2 investigaram o uso de matrizes poliméricas como o polipropileno (HAN; BAI, 2009; SBOUI et al., 2017a), poliestireno (FABIYI; SKELTON, 2000; MAGALHÃES; LAGO, 2009), poliuretano e poli metacrilato de metila (SALABAT; MIRHOSEINI, 2015). Fotocatalisadores imobilizados em polímeros apresentam algumas vantagens: (1) são

altamente duráveis e podem ser usados por um longo período de tempo (2) podem ser facilmente obtidos e com baixo custo; (3) por serem geralmente hidrofóbicos, contaminantes orgânicos são adsorvidos na sua superfície, melhorando o seu desempenho fotocatalítico; e, (4) podem ser transformados ou moldados em uma variedade de formas e formatos (XING et al., 2018).

Embora o polímero de alginato já tenha sido demonstrado uma matriz adequada para o TiO_2 (DALPONTE et al., 2016; GJIPALAJ; ALESSANDRI, 2017; NAWAZ et al., 2018; SARKAR et al., 2015; SONG et al., 2018; WEI et al., 2015, 2016; YU, CHAO; LI et al., 2016; ZHAO et al., 2014a, 2014b), nenhum estudo foi realizado com o objetivo de investigar sua capacidade de flutuar em meio aquoso. Dessa forma, o presente estudo teve o objetivo de alterar a densidade de esferas de alginato de cálcio contendo TiO_2 imobilizado ($\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$), adicionando um agente formador de gás à matriz polimérica. O agente formador de gás é responsável pela geração de bolhas e se essas bolhas forem aprisionadas no interior de esferas de alginato, elas podem permitir que o material flutue (CELLI et al., 2017).

Dois agentes formadores de CO_2 foram investigados: o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), em meio aquoso contendo ácido acético (CH_3COOH). A produção do fotocatalisador flutuante teve a sua formulação avaliada para atingir máxima fluabilidade, e, para isso experimentos foram conduzidos empregando o delineamento composto central rotacionado (DCCR). O estudo inclui uma avaliação exploratória da atividade fotocatalítica do produto desenvolvido na remoção do corante alimentício amarelo tartrazina (TZ) sob radiação artificial UV-A.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES

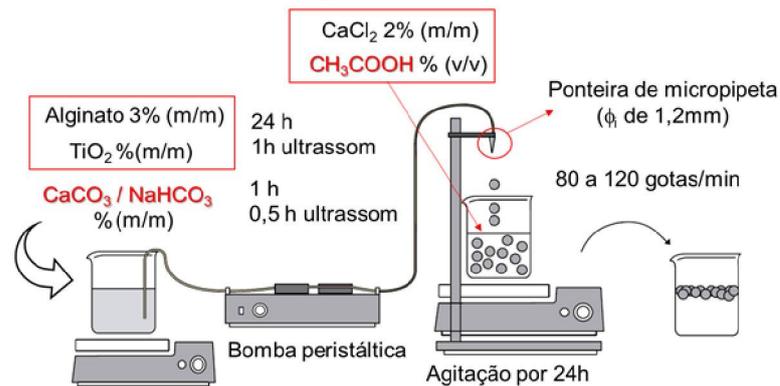
O dióxido de titânio AEROXIDE® P-25 (CAS 13463-67-7, Evonik, Alemanha) foi usado como fotocatalisador, cujas partículas (tamanho médio de 21 nm) continham as fases anatase (70-85%) e rutilo (15-30%), e área superficial específica (BET) de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ (EVONIK INDUSTRIES, 2015). O alginato de sódio (CAS 9005-38-3) de fórmula química $\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$, peso molecular de 216,12 g/mol, razão de M/G de 1,61, e viscosidade relativa de 50–400 mPa.s (1%, água, 25°C), foi adquirido da Sigma Aldrich (Estados Unidos). Cloreto de cálcio (CAS 10043-52-4, Êxodo Científica,

Brasil), carbonato de cálcio (CAS 471-34-1, Neon Comercial, Brasil), bicarbonato de sódio (CAS 144-55-8, Alphatec, Brasil), ácido acético glacial (CAS 64-19-7, Synth, Brasil) e os demais reagentes utilizados eram de grau analítico.

2.2 PREPARAÇÃO DO FOTOCATALISADOR FLUTUANTE TiO₂/CaALG

O método de gotejamento utilizado para a reticulação de hidrogel de alginato com Ca²⁺ (CaCl₂) foi adaptado (DALPONTE et al., 2016) para permitir a produção de esferas de alginato com capacidade de flutuar na superfície aquosa. Inicialmente, uma suspensão de TiO₂ P-25 foi submetida ao banho ultrassom (1440 Biodont, Brasil) por 1 hora para total dispersão das nanopartículas e, a ela, o alginato foi adicionado para obtenção de uma solução com concentração de 3% (m/m) de alginato de sódio. A mistura resultante foi então agitada por 24 horas e sonicada (1440 Biodont, Brasil) por 1 hora para liberar bolhas de ar que eventualmente ficaram presas à solução. Depois de homogênea, à solução foi adicionado um agente formador de gás – carbonato de cálcio (CaCO₃) ou bicarbonato de sódio (NaHCO₃) (CELLI et al., 2017; CHOI et al., 2002). Essa mistura foi agitada por 1 hora para completa homogeneização, e novamente sonicada por mais 30 minutos para liberar as bolhas de ar aprisionadas.

A solução resultante foi alimentada a uma bomba peristáltica e gotejada através de uma ponteira de micropipeta de 200 µL (diâmetro interno de 1,2 mm) com velocidade de gotejamento de 80 a 120 gotas/minuto (Figura 2.1). As gotas foram recolhidas em uma solução de CaCl₂ (2% m/v) contendo ácido acético glacial. Esse passo foi realizado à temperatura ambiente sob agitação suave. A solução contendo as esferas suspensas foi mantida na solução CaCl₂ sob agitação suave por 12 horas, tanto para permitir a formação completa dos gases quanto para melhorar o endurecimento das esferas de gel (LEE et al., 2013). As esferas totalmente formadas foram então recolhidas com uma peneira doméstica e lavadas com água deionizada, a fim de remover da superfície o cloreto de cálcio que não reagiu. Antes de serem utilizadas foram passadas por papel absorvente para remoção da umidade superficial. Esferas flutuantes de alginato de cálcio sem TiO₂ - esferas flutuantes CaAlg também foram produzidas para comparação.

FIGURA 2.1 - ESQUEMA DA PRODUÇÃO DE ESFERAS FLUTUANTES DE TiO₂/CaALG

2.3 CAPACIDADE FLUTUANTE *IN VITRO*

A capacidade de flutuação *in vitro*, ou seja, a porcentagem de partículas que flutuaram foi realizada por observação visual (CHOI et al., 2002). Foram colocadas 200 esferas de alginato (N_t) em Erlenmeyer de 500 mL contendo uma solução de corante amarelo tartrazina de 150 mL a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ sob agitação orbital de 100 rpm (shaker Solab SL137/30, Brasil). A porcentagem flutuante $F(\%)$ foi calculada com base no número de esferas que flutuaram (N_f) contadas visualmente após 24 horas, usando a seguinte fórmula:

$$F(\%) = \frac{N_f}{N_t} \times 100 \quad (1)$$

2.4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Ensaio preliminares foram realizados sob várias condições experimentais para comparar os efeitos do carbonato de cálcio e do bicarbonato de sódio como agentes formadores de gás (CO_2), e então foram estabelecidas as faixas de trabalho para os parâmetros operacionais que mais influenciaram na produção das esferas flutuantes. Foi percebido que dependendo da relação $\text{CaCO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ adicionada, não eram observadas esferas sobrenadantes, assim como a adição de TiO_2 à formulação também provocou alterações nas respostas de $F(\%)$.

Então, esses parâmetros independentes foram investigados por meio do planejamento experimental conhecido como delineamento composto central rotacionado (DCCR). A metodologia de superfície de resposta (MSR) foi utilizada para

obter a formulação ideal para atingir a máxima fluabilidade F (100%), ou seja, 100% das esferas sintetizadas flutuaram após o teste *in vitro*. O experimento foi realizado aleatoriamente e em triplicata. A análise de variância (ANOVA) foi então realizada e a qualidade do ajuste ao modelo polinomial (linear, interação de dois fatores e quadrática) foi avaliada com base nos seguintes parâmetros de comparação: coeficiente de variação (CV), coeficiente de correlação múltipla (R^2), coeficiente de correlação múltipla ajustado (R^2_{ajustado}), coeficiente de correlação múltipla predito ou calculado (R^2_{predito}), soma prevista do quadrado dos resíduos (PRESS). Essas análises e a superfície e de resposta foram obtidas no software Design Expert (versão de teste 11.0.6.0 State-Ease Inc., Estados Unidos).

A equação da resposta polinomial usada para medir a relação entre as variáveis dependentes e independentes foi a seguinte (Equação 2):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (2)$$

em que Y é o percentual de fluabilidade - $F(\%)$, b_0 é a interseção, b_1 - b_{33} são os coeficientes de regressão e X_1 , X_2 e X_3 são as variáveis independentes: $\%(m/m)$ de CaCO_3 , $\%(v/v)$ de CH_3COOH e $\%(m/m)$ de TiO_2 , respectivamente. Para validar a formulação otimizada pelo modelo, experimentos complementares foram realizados em triplicata.

As esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ sintetizadas foram caracterizadas e utilizadas como fotocatalisadores na remoção do corante amarelo tartrazina (TZ) por fotocatalise heterogênea.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS FLUTUANTES $\text{TiO}_2/\text{CaALG}$

O diâmetro médio de 50 esferas foi determinado aleatoriamente usando um paquímetro digital (Mitutoyo Corporation, São Paulo, Brasil). O peso médio de 500 esferas foi determinado usando uma balança analítica (Shimadzu, Estados Unidos). O volume foi determinado a partir do volume deslocado de 50 esferas quando adicionadas a uma proveta graduada de vidro com volume conhecido de água destilada (RAVI; PANDEY, 2019).

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) Quanta FEG 450 (FEI, Holanda) foi utilizada para visualizar a morfologia da superfície e da seção transversal das esferas. Para esta análise, as esferas foram previamente desidratadas usando uma série etanólica graduada (10-90%), submetidas ao secador de ponto crítico (BalTec CPD 030, Suíça) e algumas das amostras foram cortadas ao meio usando uma lâmina de barbear. A análise de espectroscopia por dispersão em energia de raios-X (EDS) foi realizada para estimar a composição elementar na superfície das esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$.

A estabilidade térmica foi determinada usando um analisador termogravimétrico TG209 (Netzsch, Alemanha) partindo da temperatura ambiente até 1000°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. A amostra foi colocada em uma panela de cerâmica e a análise foi realizada sob ar a uma vazão de $50 \text{ mL}/\text{min}$. As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro (D8 Venture, Bruker, Alemanha), operando a 40 kV e 20 mA com radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Os espectros da análise por infravermelho FT-IR foram registrados usando um espectrômetro (Vertex 70, Bruker, Alemanha) com pastilhas de KBr, na faixa de comprimento de onda de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

2.6 INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A atividade fotocatalítica das esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ sintetizadas foi investigada pelo percentual de remoção do corante amarelo tartrazina (TZ) em solução aquosa durante ensaios de fotocatalise heterogênea. Os experimentos foram realizados em um reator de vidro Pyrex[®] de $14,5 \text{ cm}$ de diâmetro e $4,50 \text{ cm}$ de altura, com 200 mL de solução corante e $1,0 \text{ g/L}$ do fotocatalisador $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$. O reator foi irradiado por uma lâmpada ultravioleta de 125 W ($\lambda_{\text{max}} 254 \text{ nm}$, 6200 lm) (Philips, Holanda) mantida a uma distância de 10 cm acima da superfície da solução. Antes da radiação, a solução de TZ foi mantida na ausência de luz por 1 hora em temperatura ambiente, para avaliar a possibilidade de um processo de adsorção adicional na superfície das partículas. A radiação UV foi mantida por 3 horas e as esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ foram removidas da solução reacional usando uma peneira doméstica. O sistema foi instalado dentro de uma caixa de madeira com interior pintado de preto com dimensões de $50 \times 50 \times 85 \text{ cm}$ (largura, comprimento e altura).

Amostras de 3 mL da solução reacional foram coletadas periodicamente e analisadas quanto à concentração de corante por espectroscopia UV/VIS (UV-1600 Shimadzu, Japão) no comprimento de onda máximo da tartrazina (λ_{\max} de 426 nm). A porcentagem de remoção de corante por descoloração, foi calculada ao longo do tempo de acordo com a Equação 3:

$$\text{Descoloração (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

em que C_0 é a concentração inicial da solução de corante e C é a concentração após um determinado período de radiação UV

A concentração de carbono orgânico total (COT) foi determinada por meio do analisador automático HiperTOC (Thermo Fischer Scientific Delft, Holanda), em que utilizou o método de oxidação por UV-persulfato. A redução de COT durante repetidos ciclos de uso foi monitorada pela diminuição da concentração total de carbono orgânico durante os ensaios fotocatalíticos. Para tal monitoramento, foi utilizada a Equação 4 para o cálculo do percentual de COT remanescente em cada intervalo de coleta das amostras:

$$\text{COT(\%)} = \left(\frac{\text{COT}}{\text{COT}_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

em que, COT_0 é a concentração inicial de carbono orgânico total (mg/L) e COT é a concentração (mg/L) em um determinado tempo de reação.

A eficiência do fotocatalisador flutuante $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ quanto à remoção de amarelo tartrazina (TZ) foi comparada com a do TiO_2 disperso (não imobilizado). A suspensão foi preparada com a adição de TiO_2 P-25 (0,3 g/L) à solução corante. Para garantir maior dispersão das nanopartículas a solução foi submetida ao ultrassom (1440 Biodont, Brasil) por 30 minutos. Em seguida, a suspensão foi submetida à radiação UV por 3 horas e então foi centrifugada e filtrada com um filtro seringa de 0,20 μm (Chromafil, Alemanha). Posteriormente, foram analisadas por espectroscopia UV-Vis. A atuação da agitação do meio reacional também foi avaliada; e experimentos na ausência de agitação permitiram simular o uso de um fotocatalisador flutuante em áreas remotas onde não é possível a agitação artificial.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

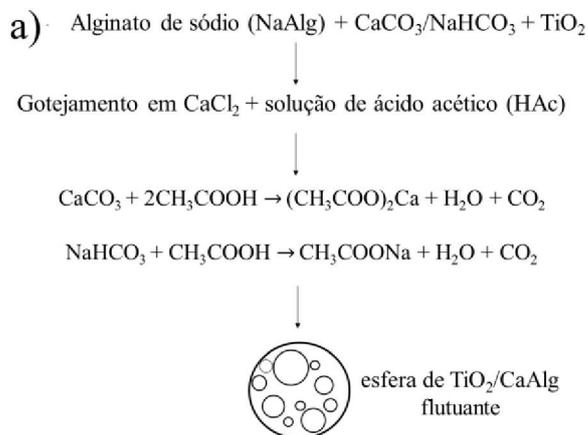
3.1 EFEITO DO AGENTE FORMADOR DE GÁS NA FLUTUABILIDADE

O método para tornar as esferas de alginato flutuantes se baseou na formação de gás no seu interior. A decomposição do carbonato ou do bicarbonato em meio ácido (ácido acético) levou à formação de gás dióxido de carbono (Figura 2.2a). O gás gerado por esse processo produziu bolhas de vários tamanhos (Figura 2.2b) que ficaram aprisionadas no interior da partícula polimérica.

Ao testar a produção das esferas com o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), a atividade de formação de gás foi tão intensa que a estrutura do alginato de cálcio não pôde conter o gás formado e não foi capaz de mantê-lo aprisionado. A estrutura das esferas foi imediatamente rompida e fez com que as esferas deformadas submergissem (Figura 2.2c). Portanto, o bicarbonato de sódio foi excluído dos testes uma vez que prejudicou a porcentagem de flutuabilidade nos testes *in vitro*. Então, a produção das esferas seguiu apenas com o carbonato de cálcio como agente formador de CO_2 .

A concentração de carbonato de cálcio (CaCO_3), ácido acético (CH_3COOH) e dióxido de titânio (TiO_2) foram os fatores que influenciaram a flutuabilidade nos testes *in vitro* e, portanto, eles foram investigados quanto aos seus percentuais na síntese das esferas flutuantes de $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$.

FIGURA 2.2 - A) ESQUEMA DA GERAÇÃO DE CO_2 POR CaCO_3 E NaHCO_3 , B) BOLHAS RETIDAS NAS ESFERAS DE GEL COM CaCO_3 C) ESFERAS FLUTUANTES DE $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ (1:1 $\text{NaHCO}_3/\text{ALGINATO}$ E $\text{CaCO}_3/\text{ALGINATO}$)





3.2 OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA

Os valores reais e codificados dos três fatores analisados em todos os experimentos (X_1 , X_2 e X_3) são mostrados na Tabela 2.1. A maior fluvariabilidade (100%) dentre os 51 experimentos realizados, ocorreu nos pontos centrais. A matriz experimental com os valores de resposta média é apresentada na Tabela 2.2, e no Anexo I deste documento encontra-se a matriz completa com os 3 blocos de experimentos.

TABELA 2.1 - DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) VALORES REAIS E CODIFICADOS

Variáveis independentes (fatores)	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
X_1 : CaCO ₃ %(m/m)	0,3	1,0	2,0	3,0	3,7
X_2 : CH ₃ COOH %(v/v)	0,45	2,5	5,5	8,5	10,5
X_3 : TiO ₂ % (m/m)	0,15	0,5	1,0	1,5	1,8

TABELA 2.2 - MATRIZ EXPERIMENTAL DO DCCR E RESPOSTA F (%)

Experimento	X_1 (CaCO ₃)	X_2 (CH ₃ COOH)	X_3 (TiO ₂)	F (%)	Desvio padrão ^a
1	-1	-1	-1	23	1,5
2	1	-1	-1	32	2,0
3	-1	1	-1	91	2,5
4	1	1	-1	88	2,0
5	-1	-1	1	0	0,6
6	1	-1	1	84	3,1
7	-1	1	1	3	2,0
8	1	1	1	62	1,5
9	-1,68179	0	0	3	0,0
10	1,68179	0	0	75	2,5
11	0	-1,68179	0	34	2,0
12	0	1,68179	0	71	2,0
13	0	0	-1,68179	65	0,0
14	0	0	1,68179	29	0,6
15	0	0	0	89	1,5
16	0	0	0	100	0,0
17	0	0	0	95	1,2

^a triplicata

A condição experimental com baixa concentração de ácido acético na solução gelificante e baixa concentração de carbonato de cálcio na esfera (experimento 1, Tabela 2.2) foi incapaz de apresentar níveis de fluutuabilidade elevados; isso pode ser atribuído à produção insuficiente de gás CO_2 . Essa produção insuficiente, supostamente foi intensificada pelo aumento da adição de TiO_2 (experimento 5), sugerindo que o TiO_2 pode ter interrompido o aprisionamento de CO_2 no gel e criado caminhos preferenciais que permitiram que ele escapasse para fora da esfera. Ao aumentar a concentração de ácido e de carbonato (experimento 4), o percentual de fluutuabilidade $F(\%)$ aumentou. Isso ocorreu, provavelmente, devido à maior quantidade de CO_2 gerado. No entanto, uma quantidade maior de TiO_2 (experimento 8) impediu o hidrogel de manter o gás aprisionado, corroborando com a hipótese acima. Além disso, altas concentrações de ácido e de TiO_2 e baixa concentração de carbonato quase não produziram fluutuabilidade, uma vez que o pouco CO_2 produzido escapou rapidamente da esfera devido ao excesso de ácido que reagiu imediatamente com o CaCO_3 (experimento 7). Portanto, pode-se concluir a partir das respostas de fluutuabilidade, que o uso de concentrações intermediárias dos três componentes (nível 0, experimento 15-17) compensa seus efeitos individuais, possibilitando a produção de esferas flutuantes com um teor de TiO_2 relativamente alto. Para confirmar essa hipótese foi realizada a análise estatística para determinação de um modelo de resposta que maximizasse o percentual de fluutuabilidade ($\%F$).

Ao se ajustar modelos estatísticos aos dados experimentais, observou-se que o modelo linear e o modelo de dois fatores de interação (2FI) exibiram baixos valores de R^2 , R^2_{ajustado} e R^2_{predito} , bem como maiores valores de p em comparação com um modelo quadrático (Tabela 2.3). Para o modelo cúbico, distorções foram encontradas (*aliased*). Portanto, o modelo quadrático que incorpora termos lineares, termos de interação entre dois fatores e termos quadráticos foi escolhido para descrever e avaliar o efeito das variáveis de processo na capacidade de flutuação do fotocatalisador.

Aplicando a análise de regressão múltipla aos dados experimentais, a equação polinomial de segunda ordem pode ser usada para expressar a relação entre as variáveis independentes e a resposta. A Equação final obtida em termos de variáveis codificadas é dada abaixo:

$$F(\%) = 94,64 + 19,86X_1 + 12,37X_2 - 10,57X_3 - 4,58X_1X_2 + 17,27X_1X_3 - 17,83X_2X_3 - 18,74X_1^2 - 13,83X_2^2 - 15,91X_3^2 \quad (4)$$

TABELA 2.3 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS MODELOS PARA A MÁXIMA FLUTUABILIDADE (F)

Parâmetros	Soma Quadrática	gl	Média Quadrática	Valor de F	p-valor	Observação
<i>Modelo Sequencial para a soma dos quadrados</i>						
Média vs. total	52733,42	1	52733,42			
Linear vs. Média	9005,34	3	3001,78	3,54	0,0452	
2FI vs. linear	5096,70	3	1698,90	2,87	0,0900	
Quadrático vs. 2FI	5745,74	3	1915,25	75,79	<0,0001	Sugerido
Cúbico vs. quadrático	55,38	4	13,85	0,3419	0,8367	Aliased
Residual	121,50	3	40,50			
Total	72758,07	17	4279,89			
<i>Análise da falta de ajuste</i>						
Linear	10967,50	11	997,05	38,48	3,48	
2FI	5870,80	8	733,85	28,32	28,32	
Quadrático	125,06	5	25,01	0,9653	0,9653	Sugerido
Cúbico	69,68	1	69,68	2,69	2,69	aliased
Erro puro	51,82	2	25,91			
<i>Estatística do Modelo (Resumo)</i>						
Modelo	Desvio Padrão	R ²	R ² _{ajustado}	R ² _{predito}	Press	Observação
Linear	29,11	0,4497	0,3227	0,1302	17418,44	
2FI	24,34	0,7042	0,5268	0,4574	10865,26	
Quadrático	5,03	0,9912	0,9798	0,9454	1094,08	Sugerido
Cubic	29,11	0,4497	0,3227	0,1302	17418,44	aliased

Nota:

gl: graus de liberdade

Os efeitos lineares de X_1 e X_2 exibiram valores altos e positivos, indicando que o aumento desses termos aumenta a porcentagem de fluabilidade F na faixa experimental estudada. Ao aumentar as concentrações de CaCO_3 (X_1) e ácido acético (X_2) a fluabilidade é favorecida, confirmando que quanto maior a concentração desses dois componentes responsáveis pela geração de CO_2 , maior a magnitude da resposta. O termo X_3 indica que o aumento do teor de TiO_2 resulta em catalisadores não flutuantes. Conforme estabelecido anteriormente é possível que o TiO_2 crie caminhos preferenciais para a difusão do CO_2 , fazendo com que o gás escape para o exterior da partícula. Essa mesma tendência foi observada nos experimentos realizados com o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), que foram mais suscetíveis à intensa liberação de CO_2 . Nesse caso, as bolhas de CO_2 formadas pela reação mais intensa do bicarbonato com o ácido acético, romperam a camada superficial e o líquido

migrou para dentro da esfera permitindo que ela submergisse, levando a uma diminuição de $F(\%)$.

O modelo previsto exibiu um ajuste significativo ($p < 0,0001$) conforme a análise de variância (ANOVA, Tabela 2.4). O valor de p para a falta de ajuste foi maior que 0,05 implicando que a falta de ajuste não foi significativa em relação ao erro puro (MYERS et al., 2016). Como pode ser observado na Tabela 2.4, o modelo quadrático exibiu altos valores de R^2 , $R^2_{ajustado}$ e $R^2_{predito}$ (0,9912, 0,9798 e 0,9454). Esses valores indicam uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo. O valor do coeficiente de variação foi de 9,03%. A precisão adequada mede a relação sinal/ruído, uma proporção maior que 4 é desejável (MYERS et al., 2016). No modelo proposto, esse valor foi de 25,1757, uma boa relação sinal/ruído. Cada um desses parâmetros estatísticos corrobora para a confiabilidade do modelo.

TABELA 2.4 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA O MODELO QUADRÁTICO

Parâmetros	Soma dos Quadrados	gl	Média Quadrática	Valor de F	p-valor	Observação
Modelo	19847,77	9	2205,31	87,27	< 0,0001	significativo
X_1 (CaCO ₃)	5389,07	1	5389,07	213,27	< 0,0001	
X_2 (CH ₃ COOH)	2090,63	1	2090,63	82,73	< 0,0001	
X_3 (TiO ₂)	1525,63	1	1525,63	60,38	0,0001	
X_1X_2	167,45	1	167,45	6,63	0,0368	
X_1X_3	2387,40	1	2387,40	94,48	< 0,0001	
X_2X_3	2541,85	1	2541,85	100,59	< 0,0001	
X_1^2	3958,99	1	3958,99	156,67	< 0,0001	
X_2^2	2154,82	1	2154,82	85,27	< 0,0001	
X_3^2	2854,11	1	2854,11	112,95	< 0,0001	
Resíduos	176,88	7	25,27			
Falta de ajuste	125,06	5	25,01	0,9653	0,5797	não significativo
Erro puro	51,82	2	25,91			
Desvio padrão	5,03					
Média	55,7					
Precisão adequada	25,1757					

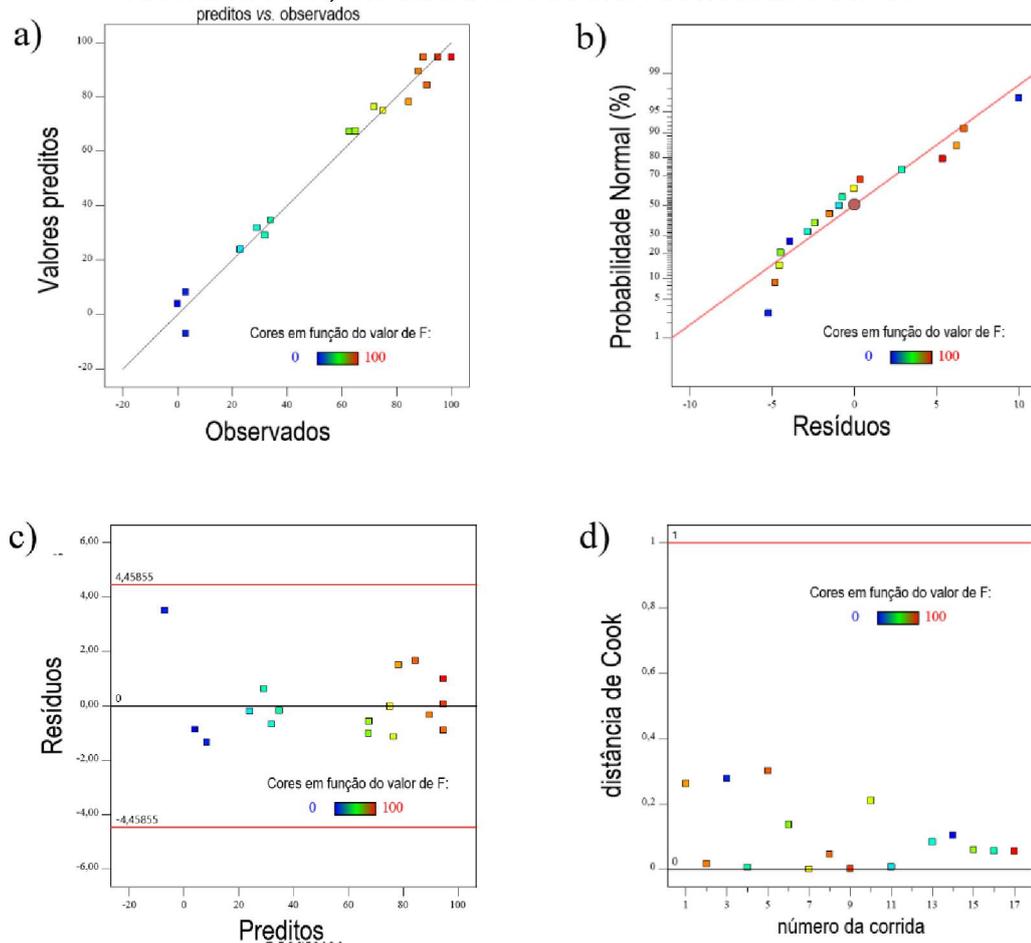
Nota:

gl: graus de liberdade

Os gráficos de diagnóstico são importantes para confirmar que o modelo ajustado fornece uma aproximação suficientemente próxima dos valores reais. A porcentagem de flutuabilidade observada (resposta) em comparação com a do modelo empírico (Equação 4) é observada na Figura 2.3a. Os pontos do gráfico estão razoavelmente próximos da linha reta e indicam que não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de resposta experimental e predita, sugerindo assim que o modelo está de acordo. Além disso, os dados residuais apresentam uma

distribuição normal (Figura 2.3b). Esse comportamento é explicado pelo fato de os resíduos serem elementos de variação, inexplicados pelo modelo ajustado; portanto, espera-se que eles ocorram de acordo com um padrão de distribuição normal (MYERS et al., 2016).

FIGURA 2.3 - GRÁFICOS DE DIAGNÓSTICO DO MODELO: A) RESPOSTA PREVISTA VS. REAL, B) PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS, C) DISPERSÃO DOS RESÍDUOS VS. VALORES PREVISTOS E D) DISTÂNCIA DE COOK PARA A RESPOSTA F .

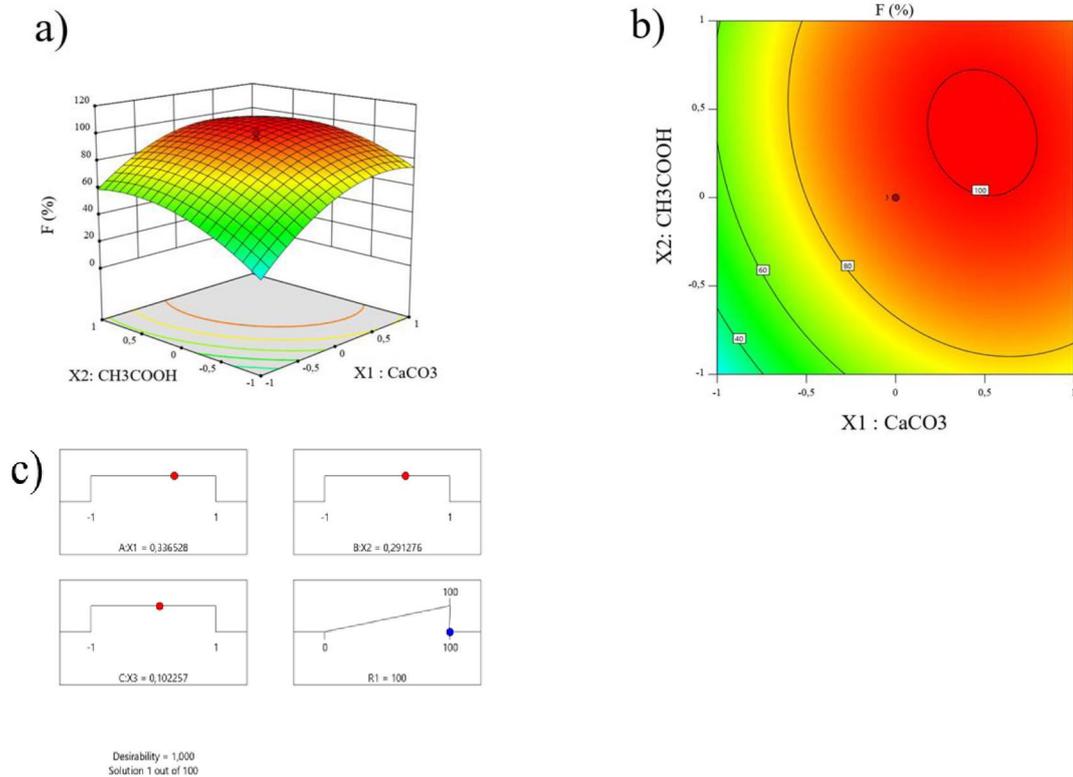


Na Figura 2.3c os resíduos se espalham aleatoriamente sugerindo que a variação da observação original é constante e próxima a zero para todos os valores de Y . Como os valores da distância de Cook estão dentro do intervalo determinado (Figura 2.3d), não há evidência de *outliers* influenciando nos dados observados. Portanto, as tendências observadas revelaram que nenhum padrão aparente foi encontrado e os resíduos estão espalhados aleatoriamente.

Gráficos de superfície de resposta 3D e de contorno foram criados a partir da equação do modelo desenvolvido a fim de visualizar graficamente a interação entre as variáveis analisadas (Figura 2.4a). A resposta $F(\%)$ foi plotada no eixo Z contra as

outras duas variáveis independentes: CaCO_3 e CH_3COOH enquanto a outra variável - TiO_2 foi mantida em seu valor central (Figura 2.4b).

FIGURA 2.4 - A) SUPERFÍCIE 3D, B) SUPERFÍCIE DE CONTORNO INDICANDO OS EFEITOS DE INTERAÇÃO DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES EM $F(\%)$, E C) RAMPA DE DESEJABILIDADE.



Como foi confirmada a viabilidade de síntese de um fotocatalisador flutuante à base de alginato com TiO_2 , foi possível otimizar a formulação para obter o maior percentual de flutuabilidade em meio aquoso. Para esse fim, uma função desejabilidade foi aplicada por meio da técnica de otimização numérica realizada no software estatístico (Figura 2.4c) (DERRINGER; SUICH, 1980). De acordo com a Figura 2.4c, pode-se concluir que uma das condições ideais para atingir 100% de esferas flutuantes contém concentrações mássicas de 1,1% de TiO_2 e 2,3% de CaCO_3 na matriz de hidrogel de alginato e 6,4% (v/v) de CH_3COOH na solução gelificante de CaCl_2 . Esses valores correspondem aos valores codificados do modelo (X_1 : 0,366; X_2 : 0,291 e X_3 : 0,102), os quais foram mantidos entre os intervalos -1 e +1, com o mesmo grau de importância. A resposta alvo foi 100% de $\%F$, com grau de importância máxima. Para confirmar a validade do modelo, foram realizadas três replicatas nessas condições. A resposta média obtida foi de $99,86 \pm 0,23$. Esse resultado reforça que os

valores experimentais concordam com os valores previstos e confirma que o modelo de regressão é bastante preciso.

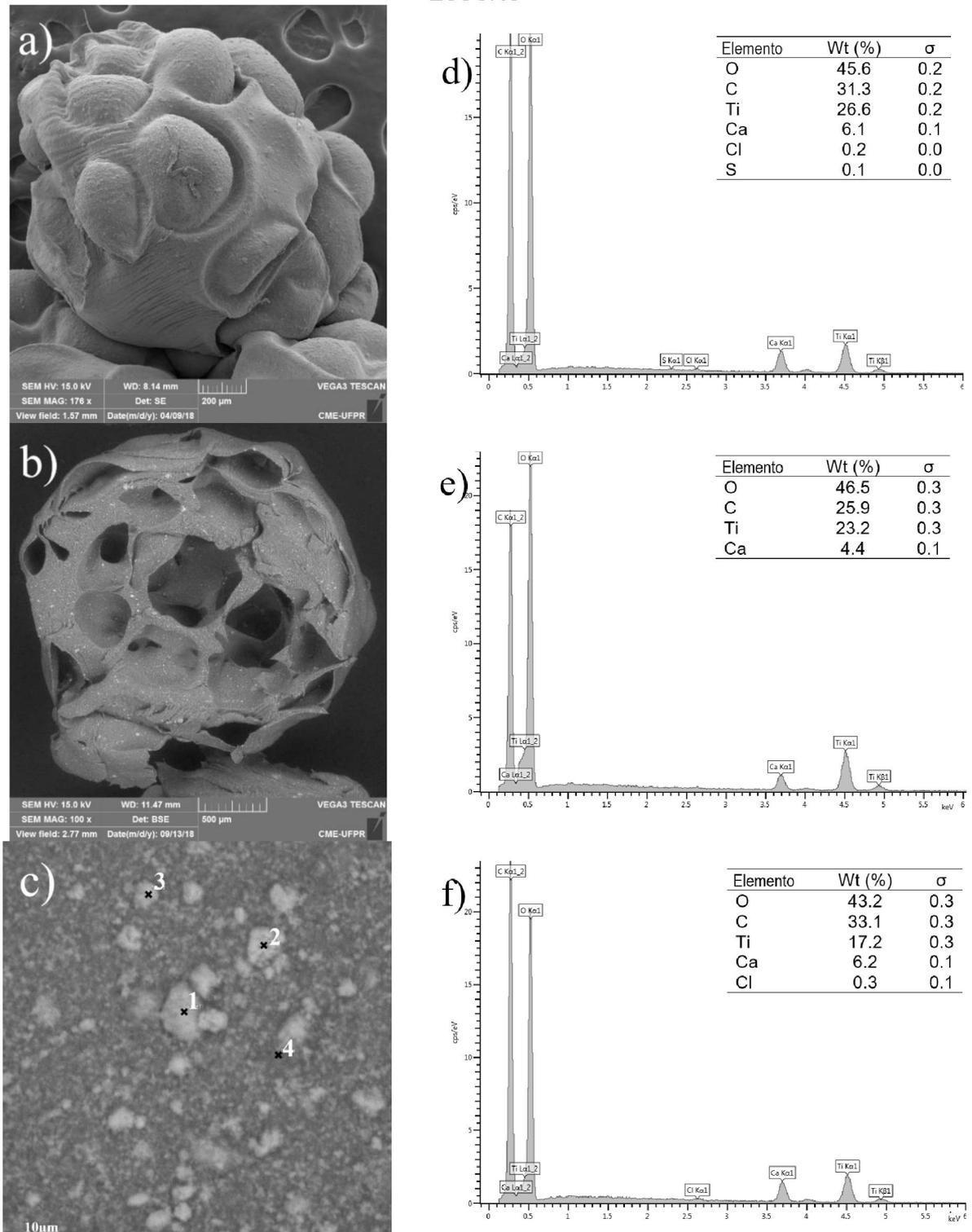
3.3 Caracterização das esferas flutuantes

O diâmetro de partícula, obtida pela formulação otimizada, foi estimado experimentalmente em $3,4 \pm 0,4$ mm e a densidade em $0,9215$ g/cm³. Esse valor é menor que o da densidade das esferas de alginato de cálcio com TiO₂ imobilizado ($1,4310$ g/cm³) desenvolvido anteriormente (DALPONTE et al., 2016).

Pelas imagens da microscopia eletrônica de varredura é possível observar a morfologia esférica com superfície irregular (Figura 2.5a) e cavidades vazias no interior das esferas (Figura 2.5b). Essas cavidades foram formadas durante a preparação; conseqüentemente, as densidades obtidas são inferiores às esperadas para as misturas. Conforme já relatado, pode-se inferir que o compósito TiO₂/CaAlg demonstrou flutuar como resultado da geração de dióxido de carbono aprisionado na rede de gel hidratada por contato com o meio ácido. Nessas imagens, é possível observar partículas de TiO₂ (manchas brancas) localizadas na superfície interna da esfera (Figura 2.5a-b).

A presença de carbono (C) e oxigênio (O) na superfície foi confirmada pela análise dos espectros superficiais de EDS, sendo o C atribuído ao polímero de alginato, enquanto a presença de O é atribuível ao alginato e às nanopartículas de TiO₂ (Figura 2.5d-f). O cálcio (Ca) também foi detectado devido à sua reticulação com o sódio do polímero. Como esperado, foi detectado o elemento titânio (Ti) na superfície da partícula flutuante de TiO₂/CaAlg (26,6%) (Figura 2.5d). As manchas brancas (pontos 1, 2 e 3 da Figura 2.5c) constituem aglomerados de TiO₂ com razões atômicas de Ti de 23,2, 23,8 e 21,8%, respectivamente (espectros dos pontos 2 e 3 não mostrados). A área mais escura, representada pelo ponto 4, apresenta uma diferença na distribuição elementar com teor de Ti de 17,2% (Figura 2.5f). Esse fato indica uma boa dispersão de titânio na superfície do fotocatalisador, mesmo fora das áreas de maior concentração (*clusters*) das nanopartículas de TiO₂ (manchas brancas).

FIGURA 2.5 - A) IMAGEM DA ESFERA FLUTUANTE DE $\text{TiO}_2/\text{CAALG}$, B) SEÇÃO TRANSVERSAL, C) VARREDURA SUPERFICIAL PARA ANÁLISE ELEMENTAR, D) ESPECTRO DA SUPERFÍCIE C, E) EDS DO PONTO 1 (PONTO BRANCO), F) EDS DO PONTO 4 (PONTO ESCURO)



Pela Figura 2.6a é possível avaliar o comportamento termogravimétrico das amostras. O fotocatalisador flutuante $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ exibiu perda de peso de cerca de 16% entre 20 e 202°C, que indica a remoção da água não ligada da partícula. Na faixa

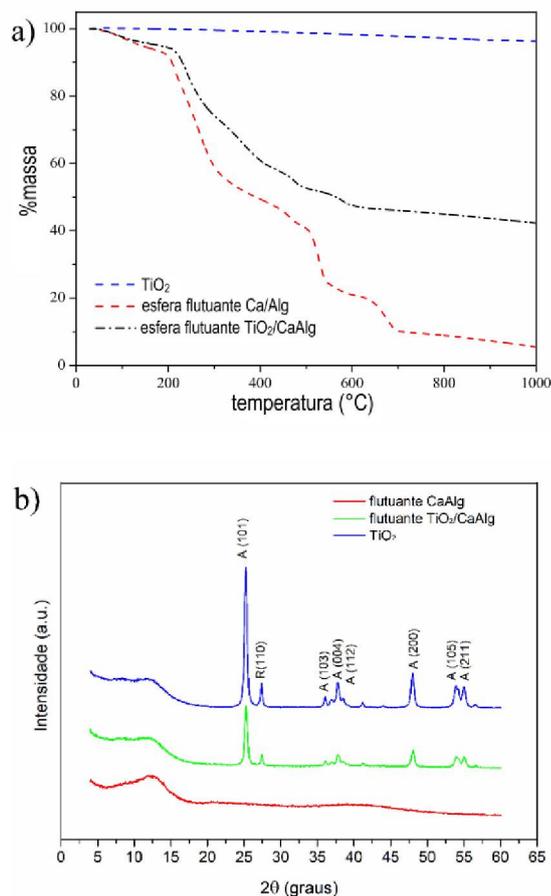
de temperatura de 200°C a 800°C, a perda de peso ocorreu principalmente devido à oxidação da matéria orgânica. Ao comparar os termogramas das esferas flutuantes de CaAlg e TiO₂/CaAlg, pode-se inferir que com a adição de TiO₂, a estabilidade térmica do polímero natural aumentou substancialmente uma vez que a porcentagem de perda de peso diminuiu e a degradação mudou para uma temperatura mais alta. Também foi possível determinar, por diferença, o teor de TiO₂ nas esferas flutuantes. O TiO₂ P-25 perdeu cerca de 3,8% do seu peso inicial até 800°C. Por outro lado, o material flutuante TiO₂/CaAlg sofreu redução de cerca de 61,3%, principalmente devido à degradação térmica do polímero de alginato. Além disso, a esfera flutuante CaAlg foi quase totalmente degradada (94,4%). Assim, a proporção média de TiO₂ nas esferas TiO₂/CaAlg pode ser estimada em cerca de 33,1%.

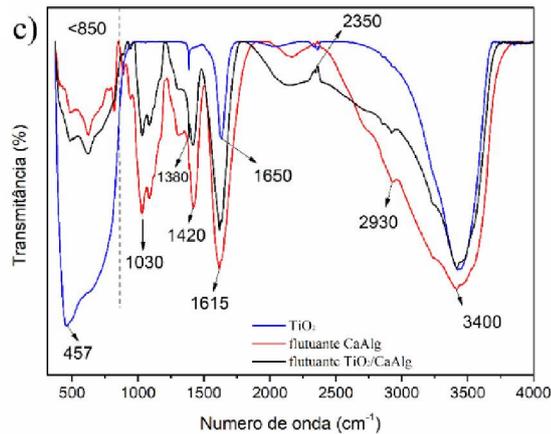
Os difratogramas da análise DRX das esferas flutuantes de TiO₂/CaAlg e de CaAlg (sem TiO₂) e das nanopartículas de TiO₂ puro podem ser observados na Figura 2.6b. Não há pico de difração característico no padrão DRX das esferas flutuantes de alginato de cálcio (CaAlg) sem TiO₂, indicando o estado amorfo do alginato (DAI et al., 2019). A forma e a localização dos picos de dióxido de titânio no material TiO₂/CaAlg flutuante não foram alteradas, indicando que o processo de dispersão na matriz flutuante de alginato de cálcio não influenciou a forma cristalina das nanopartículas de TiO₂. Os principais picos de difração do TiO₂ aparecem em valores de 2θ de 25,324; 36,98; 37,84; 38,60; 48,07; 53,95 e 55,1°, que são atribuídos aos planos de reflexão (101), (103), (004), (112), (200), (105) e (211), respectivamente (JCPDS Card No. 21-272). Este fato confirma a que o dióxido de titânio tem em sua maior parte, a fase anatase em sua estrutura cristalina tetragonal (DHAYAL et al., 2014). Para o TiO₂/CaAlg flutuante, os picos de difração de menor intensidade, como resultado da diluição com alginato de sódio e carbonato de cálcio, foram semelhantes aos picos para o TiO₂, confirmando assim a imobilização dessas nanopartículas no polímero (Figura 2.6b).

Os espectros de FT-IR para a partícula de alginato de cálcio flutuante (CaAlg), flutuante TiO₂/CaAlg e TiO₂ puro são apresentados na Figura 2.6c. A estrutura básica do polímero de alginato consiste em um copolímero linear não ramificado de ácido α-D-manurônico (bloco M) e ácido β-L-gulurônico (bloco G). Esses resíduos ácidos, constituídos pelo grupo funcional carboxílico COO, são covalentemente ligados pelas ligações glicosídicas (–C–O–C–). Os espectros de ambas as esferas flutuantes mostram picos característicos em 1.615, 1.420 e 1.030 cm⁻¹, que podem ser atribuídos

à vibração de alongamento simétrico e assimétrico do COO e à ligação glicosídica de COC do polímero de alginato, respectivamente (DRAGET et al., 2003). A banda na região de 1100 e 1000 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento axial de ligações simples de C–O (DAI et al., 2019). A banda absorção de baixa frequência ($< 850 \text{ cm}^{-1}$) é atribuída à vibração das ligações Ti–O–C e Ti–O–Ti (ZHANG et al., 2016), confirmando a interação, por meio de ligações de hidrogênio, entre alginato e TiO_2 . Essa forte interação faz as nanopartículas aderirem firmemente à superfície do alginato (DAI et al., 2019). O pico em 1.380 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação axial (ou estiramento) da ligação Ti–OH (HAQUE et al., 2017). A abundância de grupos hidroxila e, especialmente grupos carboxílicos existentes no alginato torna o biopolímero capaz de reter nanopartículas de TiO_2 , uma vez que esses grupos constituem sítios de ligação para as nanopartículas (MIHAILOVIĆ et al., 2010). A banda em torno de 3.400 cm^{-1} corresponde às vibrações de –OH da água adsorvida na superfície (DAI et al., 2019; YU et al., 2006).

FIGURA 2.6 - ANÁLISE TÉRMICA (A), DIFRATOGRAMAS (B) E ESPECTROS FT-IR DAS PARTÍCULAS FLUTUANTES DE CaALG (SEM TiO_2), $\text{TiO}_2/\text{CaALG}$ E TiO_2 P-25 (C)





3.4 INVESTIGAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Antes da aplicação de radiação ultravioleta, a solução reacional foi mantida no escuro por 1 hora para avaliar a redução da concentração de corante resultante do processo de adsorção. A concentração residual de tartrazina (TZ) foi então monitorada por espectroscopia UV-vis medindo-se a absorbância das amostras em determinados intervalos de tempo (Equação 3). Vale a pena notar que no escuro, a concentração de TZ permaneceu inalterada, após 60 minutos. Para assegurar que não houve adsorção em um intervalo de tempo mais longo, o experimento foi estendido até 180 minutos. Assumindo que a adsorção não foi significativa, qualquer diminuição na concentração de soluto é consequência de sua remoção por fotocatalise heterogênea.

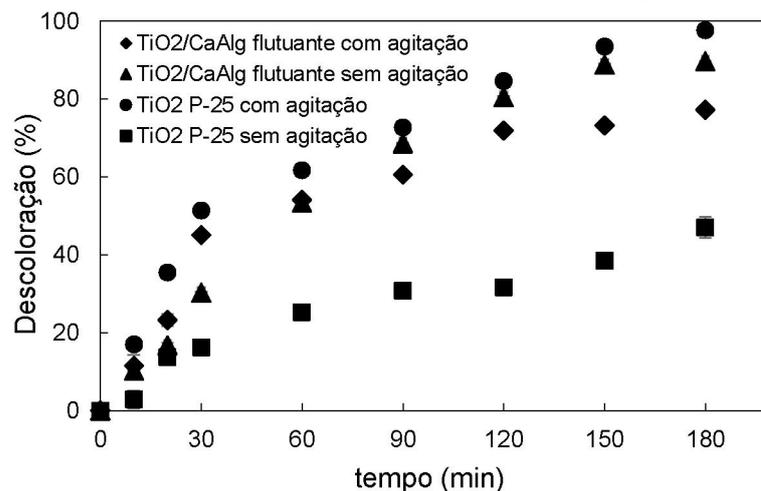
Os testes fotocatalíticos revelaram que a degradação máxima do corante TZ pelo fotocatalisador flutuante $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ foi de cerca de 89% após 180 minutos (Figura 2.7). Ao usar fotocatalise para remoção de poluentes em águas residuais naturais é necessário que o fotocatalisador flutue e permaneça sobre a superfície da água. Caso contrário, ao usar o TiO_2 disperso (sob a forma de pó), ele fica sujeito à afundar e permanecer no fundo do corpo d'água e o uso da radiação UV não será eficaz para degradar os poluentes presentes, uma vez que em locais específicos (como rios, lagos e lagoas de contenção) não é possível a agitação artificial.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 2.7, a eficiência de remoção apresentada pelo dióxido de titânio TiO_2 P-25 (98%) foi superior à das esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ (77%) sob agitação (80 rpm, Fisatom, Brasil). No entanto, ao se investigar a remoção na ausência de agitação, a eficiência atingida pelo TiO_2 P-25 diminuiu significativamente para 47%, indicando que a maioria das partículas de TiO_2

permanecem nas partes inferiores do líquido e, portanto, nas partes com menor incidência de radiação, como também observado por Machado et al., (2006). Esse comportamento, no entanto, não é observado para as esferas flutuantes, ou seja, a eficiência dessas esferas sem agitação (89%) foi maior do que na condição agitada (77%). Isso demonstra que quando agitadas, ficam submersas pela força da agitação e sofrem interferência na absorção de radiação, reduzindo a sua atividade fotocatalítica.

Diante dessas observações, a remoção de 89% pelo fotocatalisador flutuante sem agitação torna-se atrativa e, apesar do TiO_2 P-25 disperso sob agitação ter apresentado a máxima remoção, a diferença de 11% pode ser compensada pelo uso das esferas flutuantes por um período maior que 180 minutos. Esses resultados demonstram as vantagens do fotocatalisador flutuante em comparação com o fotocatalisador disperso (em pó ou *slurry*) em contextos em que a agitação não está disponível e/ou, apresenta uma alternativa para redução de custos operacionais em plantas ou estações de tratamento que operam sob agitação.

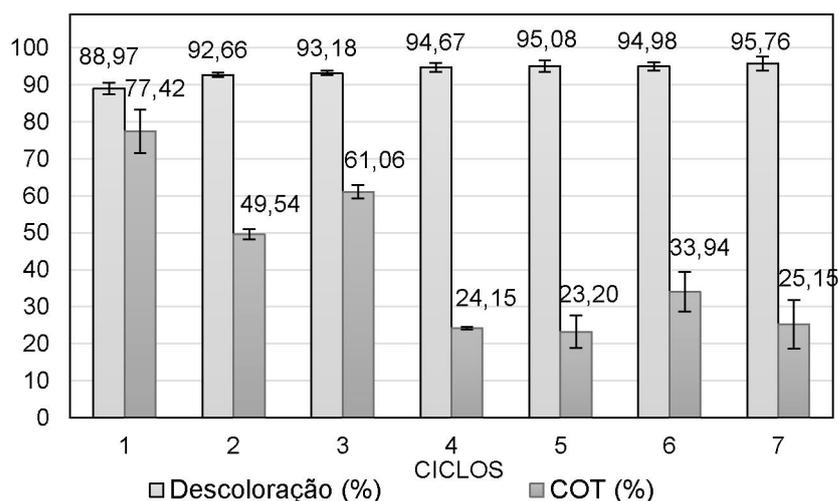
FIGURA 2.7 - EFEITO DA AGITAÇÃO NO PROCESSO FOTOCATALÍTICO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA USANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 P-25 DISPERSAS (0,3 g/L) E ESFERAS FLUTUANTES $\text{TiO}_2/\text{CaAlG}$ (1,0 g/L)



A reutilização das esferas $\text{TiO}_2/\text{CaAlG}$ foi investigada durante sete ciclos consecutivos sob radiação UV (Figura 2.8). Ao final de cada ciclo, foram recuperadas usando uma peneira doméstica, lavadas com água destilada, secas superficialmente com papel absorvente e reintroduzidas em nova solução de corante. A eficiência da remoção, demonstra que o fotocatalisador flutuante exibiu um desempenho crescente de descoloração ao longo dos ciclos consecutivos, atingindo 95,6%.

Considerar que o percentual de remoção do corante está relacionado à variação da absorbância ao longo do tempo não é suficiente para indicar a extensão da sua mineralização (degradação completa). Então, o percentual de carbono orgânico (COT) total também foi investigado e sua evolução ao longo de sete ciclos fotocatalíticos pode ser vista na Figura 2.8. A mineralização, expressa como a redução do COT, é sempre menor que a eficiência de remoção pela descoloração provavelmente devido à existência de intermediários formados, por exemplo, pela quebra da ligação do grupo cromóforo do corante (TU et al., 2016). A partir da análise dos níveis de COT, verifica-se que após o quarto ciclo, uma média de 73% do carbono orgânico presente na solução inicial de corante foi removido, demonstrando maior atividade quando comparado aos três ciclos anteriores. Esse comportamento pode ter ocorrido porque os biopolímeros podem ser suscetíveis à degradação quando submetidos a longos períodos de irradiação UV (LAM et al., 2017). O polímero de alginato absorve energia da radiação ultravioleta, resultando em excitação e formação de radicais livres. Esses radicais livres então clivam as ligações glicosídicas, levando à degradação da cadeia polimérica do alginato. Com isso, a clivagem de ligações covalentes glicosídicas do alginato pode levar à degradação da cadeia polimérica expondo as nanopartículas de TiO_2 que estavam aprisionadas nas camadas mais internas das esferas do fotocatalisador. Estando expostas e recebendo energia para a sua fotoativação, são capazes de gerar mais radicais oxidantes proporcionando o aumento da atividade fotocatalítica, tanto de descoloração quanto de remoção/redução do carbono orgânico total.

FIGURA 2.8 - EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA (50 mg/L) PELO FOTOCATALISADOR FLUTUANTE $\text{TiO}_2/\text{CaALG}$ (1.0 g/L) APÓS 7 CICLOS



4. CONCLUSÃO

O fotocatalisador flutuante a base do polímero alginato foi sintetizado com sucesso usando carbonato de cálcio para a formação de CO_2 em solução ácida de cloreto de cálcio. As bolhas geradas com a formação e o aprisionamento do gás CO_2 no interior das esferas de alginato proporcionou a flutuabilidade do fotocatalisador de TiO_2 desenvolvido. Os percentuais mássicos e volumétrico de CaCO_3 , TiO_2 e CH_3COOH , respectivamente influenciaram na formulação do compósito $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ alterando a sua capacidade de flutuação *in vitro* (%F). Por meio de um delineamento composto central rotacionado a formulação obtida pela otimização numérica garantiu às esferas densidade final de $0,92 \text{ g/cm}^3$, em que 100% das partículas produzidas flutuaram. O método de gelificação iônica por gotejamento sintetizou prontamente um elevado número de esferas fotocatalíticas flutuantes em um processo simples, rápido, e de fácil reprodução. Ao avaliar a atividade fotocatalítica sob radiação UV, as esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ foram facilmente dispersas na superfície do meio aquoso sem agitação e apresentaram 89% de remoção do corante alimentício amarelo tartrazina. Ao ser comparado com o TiO_2 P-25 disperso na solução (98%), o fotocatalisador flutuante teve sua eficiência reduzida em 11%, que pode ser compensada pelo uso das esferas flutuantes por um período maior que 180 minutos. Além disso, não necessitou agitação do meio reacional. A separação do fotocatalisador flutuante da solução tratada foi mais simples, utilizando apenas uma peneira comum, ao contrário do TiO_2 que foi removido com membrana de $0,2 \mu\text{m}$. Além da maior facilidade ao separar, a utilização de esferas de TiO_2 flutuantes possibilita o processo fotocatalítico de ser conduzido por radiação solar, uma vez que fica em contato direto com os raios UV, evitando assim altos custos operacionais de lâmpadas ultravioleta. Os resultados obtidos contribuem para que essa aplicação seja aprimorada tornando o sistema fotocatalítico mais prospectivo.

**CAPÍTULO 3: NOVO FOTOCATALISADOR FLUTUANTE COM BENTONITA
BRASILEIRA IMOBILIZADA EM ESFERAS DE TiO₂/ALGINATO E A SUA
APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTES**

RESUMO

A esferas de alginato flutuantes foram obtidas pela reticulação de uma solução de alginato de sódio contendo dióxido de titânio, bentonita modificada (organobentonita) e carbonato de cálcio (CaCO_3) em solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) com ácido acético (CH_3COOH). A adição da organobentonita teve como objetivo a melhora da propriedade adsorvente do fotocatalisador. Os corantes amarelo tartrazina (TZ) e azul de metileno (MB) foram utilizados como poluentes modelos para avaliar a capacidade de adsorção, descoloração e degradação das partículas sintetizadas. As esferas flutuantes $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise de energia dispersiva (EDS), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia infravermelho (FT-IR), e análise de área superficial (BET/BJH). A adição de 1% em massa da argila organobentonita (NaOB) não apenas melhorou a estabilidade térmica, como também favoreceu a adsorção e, conseqüentemente a atividade fotocatalítica do material. Foram observados percentuais de remoção por adsorção de 26,4 e 59,0% para TZ e MB, respectivamente. O mecanismo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Langmuir se ajustaram melhor aos dados experimentais de adsorção. Ao aplicar a fotocatalise heterogênea, os percentuais de descoloração aumentaram para 95% e 99%, respectivamente, e o percentual de redução da concentração do carbono orgânico (COT) atingiu 34,4 e 53,6% para as soluções de TZ e MB, respectivamente. Para a cinética de fotocatalise, o modelo de Langmuir-Hinshelwood ou pseudo-primeira ordem, pôde descrever adequadamente os dados experimentais do processo. O adsorvente-fotocatalisador flutuante apresentou boa estabilidade, mantendo até 80% da capacidade de descoloração durante sete ciclos para ambos os corantes. A adição da argila abundante e de baixo custo pôde melhorar as propriedades gerais do fotocatalisador, mantendo a metodologia simples de obtenção de partículas flutuantes que podem ser usadas para remoção de poluentes, garantindo o uso mais eficiente da fotoativação, uma vez que está disponível na interface água/ar.

Palavras-chave: imobilização TiO_2 ; alginato; bentonita modificada, corantes azo; UV-LED; fotocatalise heterogênea; fotocatalisador flutuante

1. INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são importantes compostos orgânicos aromáticos utilizados em inúmeras finalidades tais como em plásticos, papel, fármacos, cosméticos, têxteis e alimentos (ABUKHADRA et al., 2019b). A descarga de efluentes contaminados com corantes sintéticos nos recursos hídricos naturais prejudicam o equilíbrio ecológico impactando a vida aquática devido principalmente, à presença de grupamentos químicos da estrutura molecular do corante (BRITO et al., 2018). Esses compostos químicos persistentes mesmo em pequenas quantidades causam toxicidade aguda ou crônica para os organismos vivos aquáticos e também podem oferecer riscos à saúde dos seres humanos e animais a longo prazo (MATHIEU-DENONCOURT et al., 2014; MPOUNTOUKAS et al., 2010; RAWAT et al., 2016; YAMJALA et al., 2016). Além disso, essas águas residuais coloridas dificultam a penetração e a propagação da luz solar e do oxigênio dissolvido, inibindo a atividade fotossintética das plantas aquáticas (ERFANI; JAVANBAKHT, 2018; WIJETUNGA et al., 2010). Geralmente, efluentes industriais coloridos contêm quantidades consideráveis de matéria orgânica com alta demanda química e biológica de oxigênio, além de apresentarem resistência a degradação devido à complexa estrutura química dos corantes (YASEEN; SCHOLZ, 2016). Portanto, o tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos deve ser adequadamente aplicado antes da sua descarga no meio ambiente.

As tecnologias de tratamento de efluentes usuais incluem principalmente a combinação de processos físico-químicos e biológicos, como filtração, coagulação, sedimentação e lodos ativados. Esses tratamentos são limitados principalmente pela natureza não biodegradável e tóxica dos corantes, o que diminui a eficiência do processo. Além disso, podem gerar elevadas quantidades de resíduos sólidos, requerendo a adição de mais etapas aos processos de tratamento (CHONG et al., 2010; MALATO et al., 2009). Uma alternativa é a aplicação dos processos de oxidação avançada (POA), em especial a fotocatalise heterogênea, que tem sido bastante estudada e é capaz de foto degradar uma ampla gama de compostos químicos persistentes (CHONG et al., 2010; YAHYA et al., 2018).

O dióxido de titânio (TiO_2) P-25 (70-80% anatase, 30-20% rutilo) é o fotocatalisador mais utilizado em processos fotocatalíticos heterogêneos devido ao seu alto poder oxidante. O uso desse fotocatalisador na escala de nanopartículas

fornece uma alta área superficial e, portanto, alta atividade fotocatalítica para a descontaminação de poluentes. No entanto, várias desvantagens limitam sua aplicação prática. A separação subsequente do TiO₂ em suspensão ou mesmo sua reutilização se torna uma etapa crítica devido à dificuldade em separar partículas extremamente pequenas.

A imobilização de nanopartículas em substratos, além de facilitar a configuração do reator e ampliar a penetração da radiação (BYRNE et al., 2018; MCCULLAGH et al., 2011; SINGH et al., 2013; SRIKANTH et al., 2017), requer etapas mais simples de pós-tratamento. Estudos promissores vêm sendo realizados para o desenvolvimento de fotocatalisadores com TiO₂ imobilizado em matrizes de baixa densidade (DALPONTE et al., 2019; FARAMARZPOUR et al., 2009; MAGALHÃES; LAGO, 2009; MAGALHÃES et al., 2011; SBOUI et al., 2017a; XING et al., 2018).

O fotocatalisador flutuante tem potencial para alcançar maior eficiência na utilização da radiação ultravioleta uma vez que permanece próximo à superfície do líquido, aumentando o contato entre o TiO₂ e os fótons emitidos; além disso, permanece em contato com o ar que fornece oxigenação abundante (HAN; BAI, 2010; XING et al., 2018). Como a atenuação da luz UV é menor no ar do que na água, o fotocatalisador flutuante leva vantagem quando comparado a uma condição não flutuante (XING et al., 2018). Apesar dessas vantagens, os fotocatalisadores flutuantes ainda enfrentam o problema da baixa taxa de transferência de massa entre o poluente presente no meio aquoso e o fotocatalisador na superfície do líquido. Para superar esse problema, estudos vêm investigando a incorporação de co-adsorventes (JO et al., 2015; NAWAZ et al., 2018; TU et al., 2013, 2016; ZHAO et al., 2019b).

A integração da adsorção com a fotocatalise pode levar a vários benefícios no tratamento de águas residuais. Nessa combinação, o adsorvente age como um coadjuvante levando à concentração dos poluentes orgânicos e à criação de uma interface comum entre as fases adsorvente e fotocatalítica, favorecendo assim, a degradação imediata do poluente (TU et al., 2016; YAHYA et al., 2018). O número de publicações sobre adsorventes fotocatalisadores integrados ainda é muito limitado (YAHYA et al., 2018); o que reflete a necessidade de mais esforços para desenvolver fotocatalisadores-adsorventes e estabelecer essa tecnologia em aplicações de tratamento de águas residuais.

Materiais de origem biológica obtidos a partir de recursos naturais renováveis, como o alginato, tem sido aplicado na síntese de matrizes adsorventes para a

remoção de corantes, herbicidas e metais pesados (AICHOUR et al., 2018; BENHOURIA et al., 2015; GARMIA et al., 2018; HASSAN et al., 2014; KUMAR et al., 2020; THAKUR et al., 2018).

O polímero de alginato é biodegradável, biocompatível, não-tóxico e não se acumula nos sistemas biológicos (RAJAONARIVONY et al., 1993). O polissacarídeo é obtido a partir de paredes celulares de algas marinhas marrons e de algumas bactérias (*pseudomonas* e *azotobacter*) (FERNANDO et al., 2019). Sua estrutura básica consiste em copolímeros binários lineares de ácido α -D-manurônico (bloco M) e ácido β -L-gulurônico (bloco G). O alginato é um sal de sódio derivado do ácido alginico e ao reticular com cátions bivalentes torna-se insolúvel em água e, esse processo denominado gelificação ionotrópica, resulta na formação de um gel insolúvel de alginato de cálcio. Devido à sua biocompatibilidade, o cátion Ca^{2+} é o agente gelificante mais aplicado e estudado (LEE et al., 2013; PATEL et al., 2017; SHAO et al., 2018). O cátion bivalente preenche a lacuna entre duas cadeias poliméricas, estabilizando a rede do hidrogel formando a estrutura rígida conhecida como “caixa de ovos” (GRANT et al., 1973). Por meio da técnica de gotejamento, ao ser gotejada uma solução de alginato de sódio em uma solução rica em íons Ca^{+2} , são formadas estruturas rígidas no formato de esferas.

A adição de argilas abundantes no gel de alginato pode ser uma alternativa para obter adsorventes ecológicos e de baixo custo, que podem ser utilizados com sucesso para eliminar corantes aniônicos e catiônicos de águas residuais (OLADIPO; GAZI, 2014; OUSSALAH et al., 2019; RAFATULLAH et al., 2010; SRIKANTH et al., 2017; ZAGHOUANE-BOUDIAF et al., 2014). A bentonita, uma argila montmorillonita da família das esmectitas, têm sido imobilizada em esferas de alginato com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, fornecer alta porosidade e, conseqüentemente, elevada capacidade adsortiva (EDATHIL et al., 2018; JOVIĆ-JOVIČIĆ et al., 2008; PANDEY, 2017). A bentonita pode ser encontrada em muitos lugares do mundo, inclusive no sul do Brasil onde é abundante. É importante ressaltar que a sua composição e propriedades podem variar de região para região de acordo com as características geológicas.

No trabalho publicado anteriormente (Capítulo 2), a atividade fotocatalítica de esferas flutuantes de alginato com nanopartículas de TiO_2 imobilizadas foi investigada (DALPONTE et al., 2019). Da mesma forma, outros trabalhos têm avaliado a capacidade adsortiva de esferas de alginato contendo argila bentonita (BENHOURIA

et al., 2015; FABRYANTY et al., 2017; GARMIA et al., 2018; OUSSALAH et al., 2019). No entanto, não foi encontrado na literatura o desenvolvimento de compósito flutuante de alginato com TiO_2 e bentonita. Então, este estudo traz o desenvolvimento dessas esferas flutuantes com propriedade adsorvente-fotocatalítica utilizando a bentonita local do Paraná, material abundante e de baixo custo. A bentonita bruta foi tratada com NaCl e convertida em bentonita organofílica ou organobentonita (NaOB) pela adição do sal quaternário hexadecil trimetil amônio.

As esferas foram sintetizadas pelo método de gotejamento baseado no processo de gelificação ionotrópica e utilizou alginato de sódio, cloreto de cálcio, carbonato de cálcio, TiO_2 e a bentonita modificada (NaOB). O CaCO_3 foi usado como um agente gerador de gás, que, quando em contato com uma solução ácida, produz bolhas de CO_2 (CELLI et al., 2017; CHOI et al., 2002). Essas bolhas ficam aprisionadas na matriz de alginato de cálcio fazendo com que as esferas flutuem. Foi avaliado também o efeito sinérgico entre os processos de adsorção e de fotocatalise heterogênea promovido pela combinação da organobentonita e do dióxido de titânio. Dois poluentes modelos foram utilizados: o corante aniônico amarelo tartrazina (TZ) e corante catiônico azul de metileno (MB). O processo fotocatalítico foi induzido pela radiação ultravioleta (UV) gerada por um dispositivo de LED.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

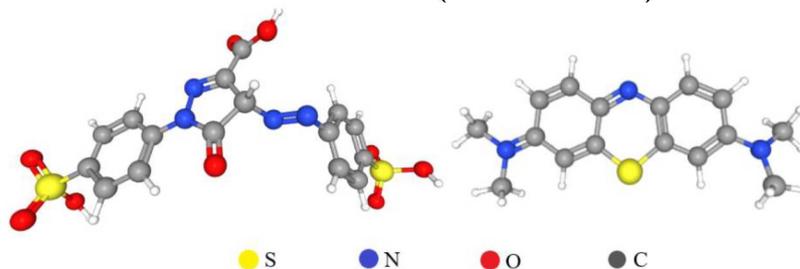
O dióxido de titânio AEROXIDE® P-25 (CAS 13463-67-7), continha em sua composição a fase anatase (70-85%), com tamanho médio de partícula de 21 nm e área superficial específica (BET) de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ (EVONIK INDUSTRIES, 2015). A bentonita bruta cedida gentilmente por uma mineradora local da região de Curitiba, Paraná (sul do Brasil) possui composição química listada na Tabela 3.1. O alginato de sódio (CAS 9005-38-3) com massa molecular de 216,12 g/mol, razão M/G de 1,61 e viscosidade de 50-400 mPa.s (1%, água, 25°C), foi obtido da Sigma Aldrich (Estados Unidos). O cloreto de hexadecil trimetil amônio, com nome comercial Genamin® CTAC-50 (Clariant, Alemanha) foi o sal quaternário de amônio utilizado como surfactante (50% em peso; 319,5 g/mol). Ambos os corantes utilizados são da classe química azo (Figura 3.1). O amarelo tartrazina (TZ) (amarelo ácido 23) foi obtido da

indústria nacional Duas Rodas (Brasil) e o azul de metileno (MB) (azul básico 9) foi obtido da Sigma-Aldrich (Reino Unido).

TABELA 3.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA BENTONITA *IN NATURA* (%)

Composto	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅
Concentração	65,13	16,85	5,70	0,64	0,68	2,11	0,04	0,88	1,70	0,05

FIGURA 3.1 - MODELO ESTRUTURAL DOS CORANTES TARTRAZINA (AMARELO ÁCIDO 23) E AZUL DE METILENO (AZUL BÁSICO 9)



2.2 PREPARAÇÃO DA ORGANO-BENTONITA (NaOB)

A bentonita *in natura* foi preparada com base em metodologias já estabelecidas na literatura (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015; GOMRI et al., 2016; ZAGHOUANE-BOUDIAF et al., 2014). Inicialmente o material foi lavado várias vezes com água destilada, separado dos resíduos por sedimentação e convertido em bentonita sódica (NaB). 30 g foram misturados à 1 L de solução de cloreto de sódio a 0,1 M e agitados por 4 horas (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015). Após agitação, a mistura foi mantida em repouso por 12 horas e a massa sólida foi lavada diversas vezes com água destilada (~2L) até que pelo teste de AgNO₃, nenhum indício de íons cloreto (Cl⁻) foi detectado na água de lavagem (SAHNOUN et al., 2018). A NaB foi filtrada empregando funil de Buchner e membrana 0,45 µm (Phox, Brasil) com Kitassato acoplado a uma bomba de vácuo. Os aglomerados retidos foram então secos a 60°C por 48 horas. O material seco foi desagregado com auxílio de um almofariz e passados em peneira (Bertel, Brasil) de malha 200 *mesh* ($\phi = 0,074$ mm).

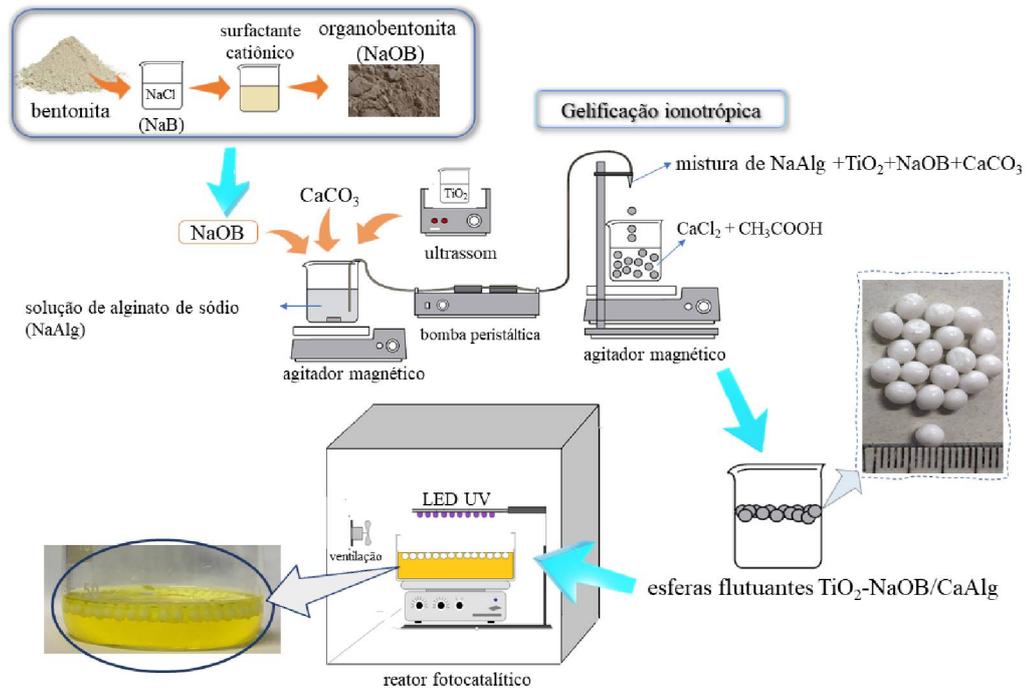
Para a obtenção da organobentonita (NaOB), inicialmente uma dispersão de 4% em peso de NaB foi preparada em 1 L de água destilada a mantida sob agitação por 2 horas. A esta dispersão uma quantidade estequiométrica de surfactante (2 CTC) foi adicionada e então mantida sob agitação por 6 horas a 60°C (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015). A relação estequiométrica, ou teor de argila e de

surfactante, foi determinada com base na capacidade de troca catiônica (CTC) da bentonita bruta (*in natura*) de 42 mEq/100 g. O sólido obtido foi separado por centrifugação (4.500rpm, Hermle, Z383 K Labnet, Alemanha) e lavado com água destilada (~3L) até a solução sobrenadante estar livre de íons cloreto, detectados pelo teste de AgNO₃ (SAHNOUN et al., 2018). Em seguida, a bentonita organofílica ou organobentonita (NaOB) resultante foi filtrada empregando um funil de Buchner e membrana 0,45 µm (Phox, Brasil) com kitassato acoplado a uma bomba de vácuo. A amostra seca a 60°C por 48 horas foi então desagregada em um almofariz, peneirada em malha de 200 mesh ($\phi = 0,074$ mm) e armazenada para uso posterior.

2.3 PREPARAÇÃO DO FOTOCATALISADOR FLUTUANTE TiO₂-NaOB/CaALG

O método de síntese utilizado para a preparação do catalisador flutuante foi estabelecido conforme metodologia anteriormente descrita pelo grupo (DALPONTE et al., 2019) com algumas modificações (Figura 3.2). Resumidamente, 1 ou 2% (m/m) de organobentonita (NaOB) foram misturados à solução de gel de alginato de sódio 3% (m/m) e agitados vigorosamente a 300 rpm (Fisatom, Brasil) para evitar a formação de nódulos e garantir a total homogeneidade da mistura. Em seguida, uma suspensão de 1% em peso de TiO₂ P-25 foi sonicada (1440 Biodont, Brasil) por 1 hora e adicionada à solução. A esta mistura, carbonato de cálcio (3% m/m) foi adicionado e agitado vigorosamente por mais 12 horas, seguido de sonicação por 1 hora para liberar as bolhas de ar retidas na solução. A mistura homogênea acima foi adicionada gota a gota (80-120 gotas/min) a um reservatório de 200 mL contendo 4% em peso de CaCl₂ e 6,5% (v/v) de acético glacial. O gotejamento foi impulsionado por uma bomba peristáltica que forçou a solução de gel a passar pela ponteira de uma micropipeta de 200 µL (diâmetro interno de 1,2 mm). Depois de mantidas por 12 horas a 4°C para que fosse garantida a formação completa dos gases e melhorar o endurecimento e a resistência mecânica do alginato, as esferas totalmente formadas foram submetidas a lavagem abundante com água destilada. Por fim, foram filtradas em um funil de Büchner com um Kitassato acoplado a uma bomba de vácuo a fim de remover materiais que não reagiram e que eventualmente permaneceram em sua superfície. Para comparar, esferas flutuantes de TiO₂/CaAlg sem bentonita foram preparadas de maneira semelhante, substituindo a bentonita por água destilada.

FIGURA 3.2 - RESUMO GRÁFICO DAS ETAPAS DE PRODUÇÃO DAS ESFERAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.



Fonte: a autora.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS TiO_2 -NaOB/CaALG

O diâmetro médio das esferas foi determinado com a medição do diâmetro de uma amostra com 50 esferas usando um paquímetro digital (Mitutoyo, Japão). O volume foi determinado usando o método de deslocamento de volume (RAVI; PANDEY, 2019) em que a amostra de 50 esferas foi colocada em uma proveta de 50 mL de capacidade com 20 mL de água deionizada. O teor umidade das esferas foi analisado calculando a diferença percentual entre o peso úmido e o peso seco após desidratação durante 12 horas a 65°C .

A área superficial específica foi determinada com base no método Brunauer-Emmett-Teller (BET). A análise da sorção de nitrogênio foi realizada em um analisador de área superficial e tamanho de poros Nova Station (Quantachrome, NovaWin) após o pré-tratamento de 1 g da amostra a 100°C por 6 horas sob atmosfera de N_2 (50mL/min). A distribuição e tamanho de poros foi estimada pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um equipamento Tescan VEGA3 (Tescan Analytics, França). As esferas foram desidratadas por uma série etanólica com 5 concentrações (de 50 a 90%; v/v), permanecendo por 5 minutos

em cada concentração. Após, as amostras foram submetidas à secagem até o ponto crítico (BalTec CPD 030, Suíça) e algumas amostras foram cortadas ao meio com uma lâmina de barbear antes da observação no microscópio. Todas as amostras foram submetidas à análise de energia dispersiva (EDS) (Oxford, software AZ Tech Advanced).

Os espectros de infravermelho (FT-IR) das partículas foram obtidos por espectrômetro FT-IR Alpha (Bruker, Alemanha) em conjunto com a técnica de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados na faixa de número de onda 4000-400 cm^{-1} com uma resolução de 1 cm^{-1} .

A estabilidade térmica foi analisada em um analisador termogravimétrico TGA SDT-Q600 (TA Instruments, Estados Unidos). Amostras de aproximadamente 5 mg foram colocadas em panela de platina e escaneadas de 30 a 800°C, com uma taxa de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) das esferas foi determinado pelo método de variação de pH (OUSSALAH et al., 2019). Soluções de NaCl com concentração de 0,1 M foram usadas como eletrólito para manter a força iônica constante em todas as amostras com valores de pH variando de 2 a 12 sendo ajustados com HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Em seguida a massa de 1,0 g de esferas foi adicionada a cada Erlenmeyer e o pH final dessas soluções (pH_f) foi medido após 48 horas de agitação em banho tipo shaker (Nova Técnica, Brasil). O valor de pH_{pzc} foi obtido de acordo com o gráfico de ΔpH ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) contra pH_i .

2.5 PROCEDIMENTO E APARATO EXPERIMENTAIS

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro Pyrex® de 14,5 cm de diâmetro e 4,5 cm de altura irradiado por uma fonte de LED ultravioleta de alta potência mantida a uma distância de 10 cm acima da superfície da solução. A fonte de LED era composta por uma placa com 10 chips de LED ultravioleta de alta potência (Chanzon Technology, China) com de pico de emissão localizado no comprimento de onda de 365 nm, com consumo nominal de 3 W operando a 500 mA. Para alguns ensaios, a potência do LED foi controlada e ajustada no mínimo (~5 W), máximo (~30 W) e em 50% (~15 W) por um *dimmer* instalado no sistema do reator. Nessas condições a intensidade da radiação ultravioleta fornecida pelo LED-UV foi medida por um medidor de ultravioleta (UV 340B, China).

O sistema do reator e a fonte UV foram instalados em uma caixa de madeira de abertura frontal e com o interior pintado de preto fosco (50x50x85 cm) (Figura 3.2). Na lateral da caixa foi instalado um sistema de ventilação para renovar o ar interno do sistema. O reator foi preenchido com 100 mL de solução corante com concentração inicial de 50 mg/L que foi mantida constante em todos os ensaios, bem como o tempo de reação (180 minutos). A influência do pH na fotocatalise heterogênea das soluções foi avaliado e ajustado na faixa de 4 a 10 utilizando solução ácida de HCl (0,1 M) e básica de NaOH (1,0).

Para alguns experimentos a solução de corante foi mantida na ausência de radiação ultravioleta por 1 hora, antes do início dos ensaios de fotocatalise. A ação da radiação UV também foi avaliada nos ensaios de fotólise. Em todas as análises alíquotas de 3 mL da solução foram coletados periodicamente e a absorbância foi medida em espectrofotômetro UV/VIS (UV-1600 Shimadzu, Japão).

Os ensaios de adsorção foram realizados em banho shaker do tipo Dubnoff (Solab SL147/30, Brasil) a temperatura de 30°C com concentrações de corante de 20, 30, 40, 50 e 60 mg/L, sem controle prévio de pH. Os ensaios de equilíbrio foram estendidos até 24 horas. Para o estudo da adsorção, os frascos Erlenmeyer contendo 100 mL de solução e 2 g/L de esferas flutuantes TiO₂-NaOB/CaAlg, foram cobertos com papel alumínio.

2.6 ANÁLISES

Uma relação linear foi estabelecida entre a concentração dos corantes (C) e a sua absorbância (A) medida no seu comprimento de onda máximo (λ_{max}). Duas curvas de calibração foram obtidas, com concentrações variando de 5 a 50 mg/L nos comprimentos de onda de 258 e 426 nm para a tartrazina (TZ), e em 293 e 664 nm para o azul de metileno (MB). A Equação a seguir foi usada para calcular as eficiências de degradação e descoloração em que C é a concentração da amostra e C_0 é a concentração inicial da solução corante (mg/L):

$$\text{Degradação/Descoloração (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

A quantidade de corante adsorvido pelas esferas flutuantes TiO₂-NaOB/CaAlg foi calculada a partir da diferença entre as concentrações inicial e final pela Equação 2, como segue abaixo (SHAO et al., 2018; SONG et al., 2017):

$$q = \frac{C_0 - C}{m} V \quad (2)$$

onde q e m são a capacidade de adsorção (mg/g) e a massa (g) das esferas flutuantes de TiO₂-NaOB/CaAlg, respectivamente; e V é o volume da solução de corante (L).

O carbono orgânico total (COT) de cada amostra e da solução inicial foi determinado e usado como um indicador da mineralização decorrente do tratamento fotocatalítico. A análise foi realizada em um auto analisador HiperTOC (Thermo Fischer Scientific Delft, Holanda). O percentual de remoção de COT foi medida de acordo com a Equação 3, a seguir:

$$\text{remoção de COT (\%)} = \left(1 - \frac{COT}{COT_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

onde COT e COT_0 são as concentrações de carbono orgânico total (mg/L) da amostra e da solução inicial, respectivamente.

2.7 ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DAS ESFERAS

A regeneração e a reutilização são as propriedades importantes de qualquer catalisador ou adsorvente para a sua aceitação em um sistema em escala industrial, que o torna adequado e viável para uma aplicação prática. A solução de CaCl₂ 4%(m/v) com peróxido de hidrogênio foi escolhida como eluente para recuperar a superfície das partículas (RAVI; PANDEY, 2019). Assim, após ensaios de adsorção e fotocatalise, as esferas foram coletadas da solução de tratamento com auxílio de uma peneira, lavadas com água destilada e colocadas em 100 mL de solução de CaCl₂ com 10 mL de solução de peróxido de hidrogênio (30% v/v) e mantidas por 10 minutos sob radiação UV e agitação. Em seguida, foram colocados no filtro de Büchner sob vácuo para remoção da umidade em excesso. Após terem sido regeneradas, foram reutilizadas em novo ciclo, com nova solução de corante.

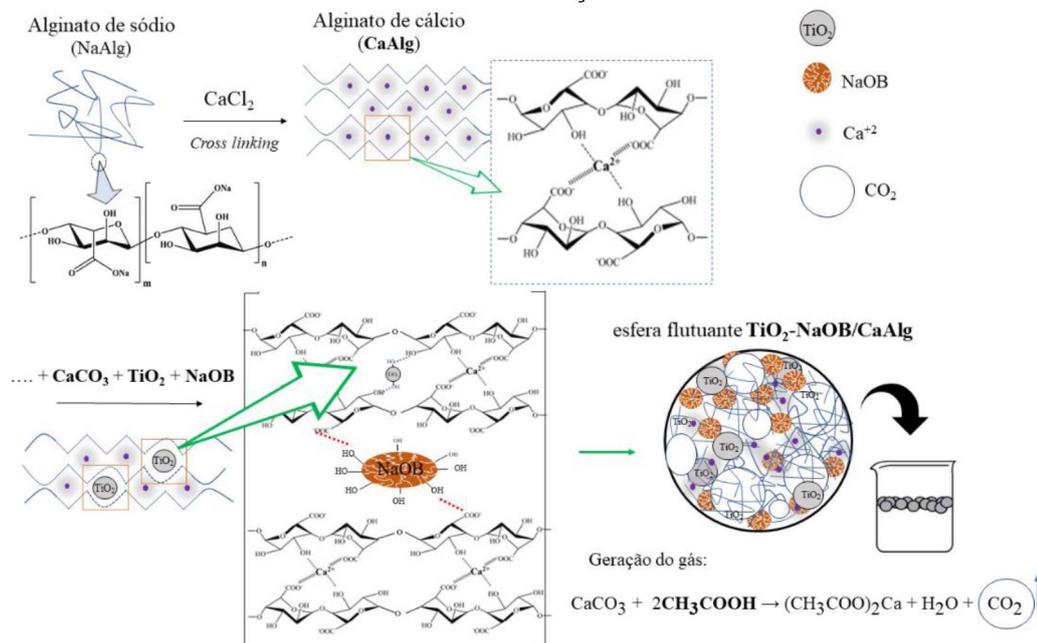
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estratégia de utilização do carbonato de cálcio e do ácido acético no processo de gelificação com alginato foi aplicada para obter esferas flutuantes. O carbonato de cálcio foi sujeito a decomposição em ácido acético para formar o gás dióxido de

carbono (Figura 3.3) nas esferas de alginato. O CO_2 formado por esse processo produz bolhas de vários tamanhos que fazem a esfera flutuar.

Com base em uma formulação previamente otimizada do fotocatalisador flutuante de $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$, a adição de organobentonita foi testada usando duas concentrações: 1 e 2% em peso de NaOB. A adição de 2% (m/m) afetou a densidade e presumiu-se que a quantidade de bolhas de CO_2 formadas não foi suficiente para permitir que as esferas flutuassem. Já a adição de 1% de NaOB permitiu que 100% das esferas sintetizadas flutuassem. Então, esta concentração foi utilizada para a síntese das esferas flutuantes adsorventes-fotocatalíticas. A densidade determinada foi de $0,958 \text{ g/cm}^3$, similar à densidade obtida pelas esferas flutuantes $\text{TiO}_2/\text{alginato}$, que foi de $0,921 \text{ g/cm}^3$ (DALPONTE et al., 2019).

FIGURA 3.3 - ESQUEMA DA SÍNTESE DAS ESFERAS FLUTUANTES DE ALGINATO, TiO_2 E BENTONITA POR GELIFICAÇÃO IONOTRÓPICA



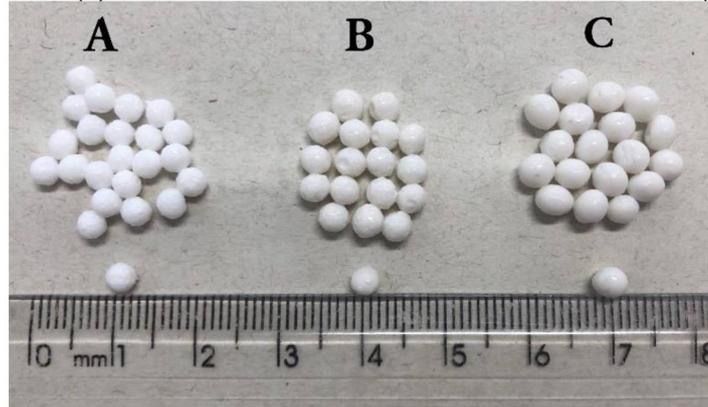
Fonte: a autora.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaALG}$

Conforme observado nas imagens de microscopia as partículas com formato aproximadamente esférico não tiveram o seu diâmetro influenciado pela adição da bentonita, quando comparado ao diâmetro das esferas não flutuantes $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ (Figura 3.4a); no entanto, a adição do agente formador de gás (CaCO_3) aumentou o diâmetro médio de $3,0 \pm 0,10$ para $4,9 \pm 0,30$ mm (Figura 3.4b-c). Esse aumento no

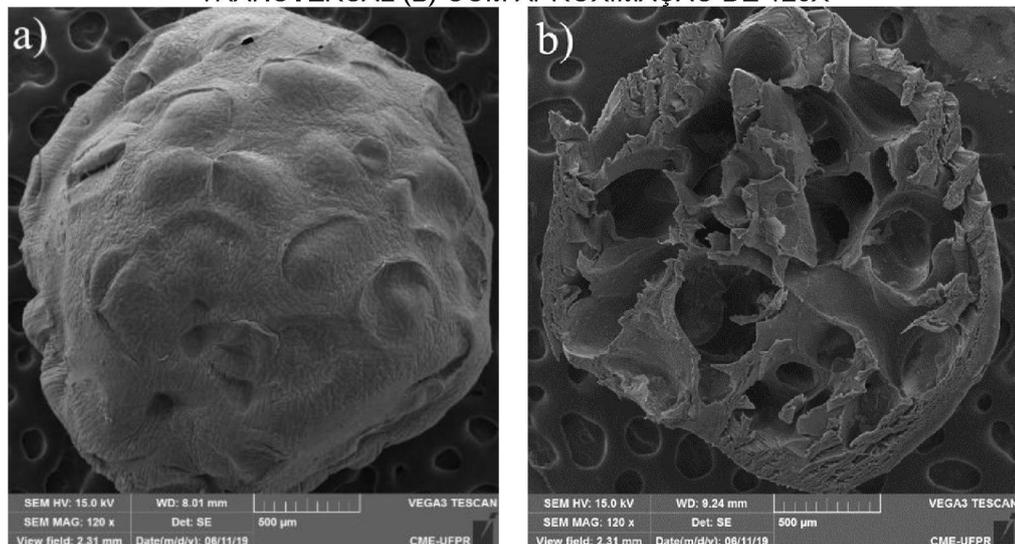
tamanho da esfera é devido à liberação de CO_2 formado na decomposição do carbonato em meio ácido e no consequente aprisionamento das bolhas na matriz do hidrogel. A introdução da bentonita modificada nas esferas mudou ligeiramente da cor branca (Figura 3.4a) para a cor bege (Figura 3.4b-c). O teor de umidade das partículas de $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ foi de $94,7 \pm 0,7 \%$.

FIGURA 3.4 - ESFERAS NÃO FLUTUANTES $\text{TiO}_2/\text{CaALG}$ (A), ESFERAS NÃO FLUTUANTES $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaALG}$ (B) E ESFERAS FLUTUANTES $\text{TiO}_2\text{-NAOB/CaALG}$ (C)



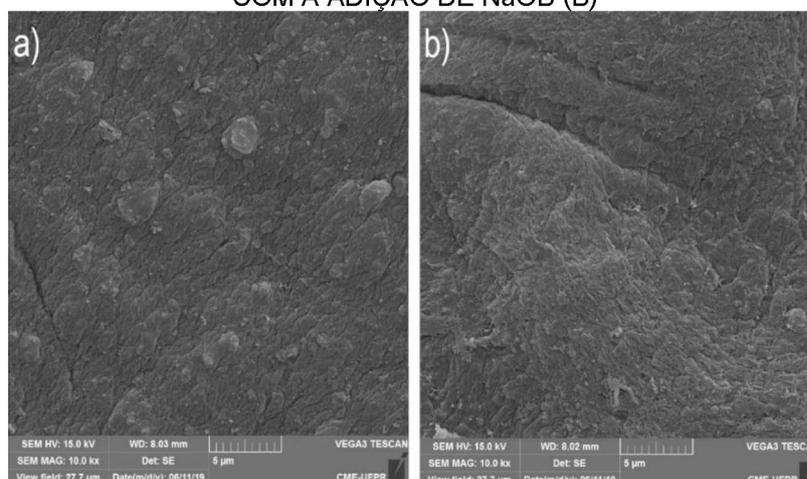
As esferas flutuantes de $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ apresentaram superfície irregular (Figura 3.5a) e com superfície ligeiramente rugosa (Figura 3.5b). Internamente apresentaram uma estrutura porosa com cavidades distribuídas por todo o seu volume (Figura 3.5c). Tais cavidades se formaram devido à geração de dióxido de carbono ao entrar em contato com o meio ácido.

FIGURA 3.5 - IMAGENS DE MICROSCOPIA (MEV) DA ESFERA $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaALG}$ (A) E CORTE TRANSVERSAL (B) COM APROXIMAÇÃO DE 120X



É possível perceber a alteração da superfície externa da esfera flutuante após a adição da organobentonita (Figura 3.6). As esferas com NaOB apresentaram superfície mais homogênea do que as esferas contendo apenas TiO_2 na matriz flutuante.

FIGURA 3.6 - IMAGENS DA SUPERFÍCIE EXTERNA DE ESFERAS SEM A ADIÇÃO DE NaOB (A) E COM A ADIÇÃO DE NaOB (B)



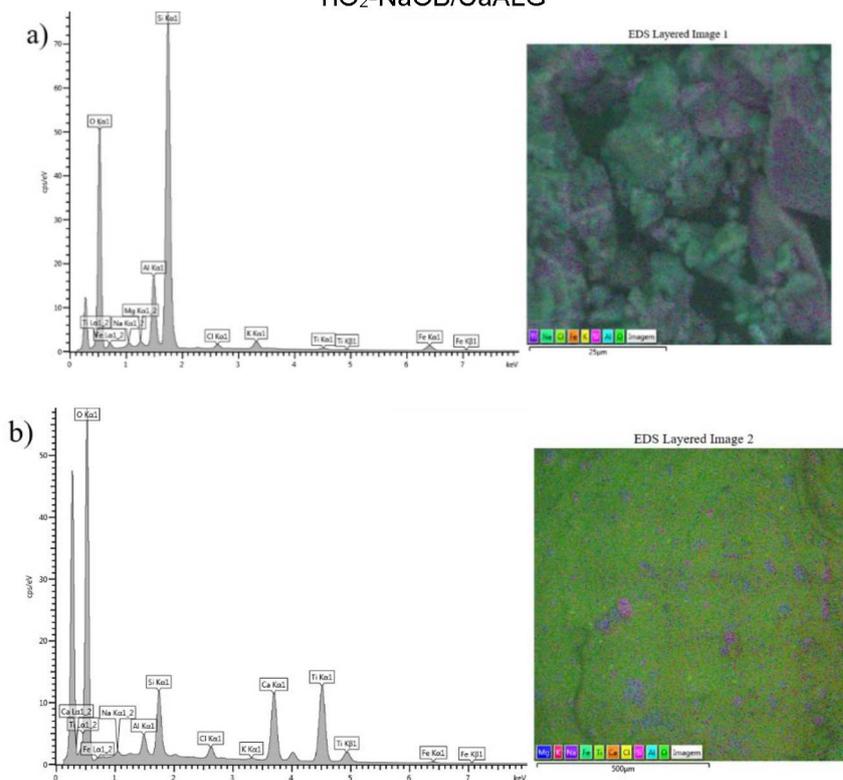
Ao analisar os espectros da análise de EDS os picos de Si, Al e O observados são derivados da argila montmorillonita usada na síntese (Figura 3.7a). Os espectros das esferas flutuantes TiO_2 -NaOB/CaAlg (Figura 3.7b) revelam a presença desses elementos que, por sua vez, confirmam a presença da organobentonita no compósito preparado. Ao utilizar a técnica de EDS, a presença de carbono derivado da fita usada para apoiar a amostra durante a microscopia eletrônica de varredura deve ser levada em consideração. Nesse caso, o conteúdo de carbono (C) não foi contabilizado para ambas as amostras, pois a detecção provavelmente pode ter sofrido interferência da fita. Valores altos em % de O, Ca e Cl indicam a natureza do alginato no material (Tabela 3.2). Os espectros também confirmam a presença de TiO_2 imobilizado na estrutura das esferas flutuantes.

TABELA 3.2 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DA ORGANO Bentonita E DAS ESFERAS FLUTUANTES TiO_2 -NaOB/CaAlg

Amostras	Composição elementar (%m/m)										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ti	Ca	Fe
NaOB	-*	45.85	0.51	0.47	7.07	38.08	0.75	1.55	0.58	-	5.14
flutuante TiO_2 -NaOB/CaAlg	-*	64.07	0.42	-	1.26	4.09	1.04	0.19	19.52	8.88	0.52

Nota: *conteúdo de C anulado para ambas as amostras

FIGURA 3.7 - ANÁLISE DE EDS (A) ORGANO Bentonita (NaOB) E (B) ESFERAS FLUTUANTES TiO_2 -NaOB/CaALG



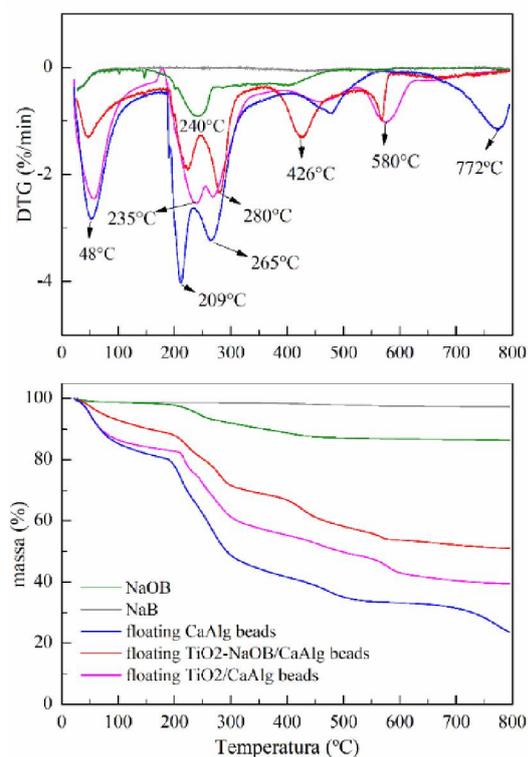
A estabilidade térmica foi avaliada pela análise termogravimétrica por meio da curva TGA e da análise térmica derivada DTG (Figura 3.8). A bentonita tratada com sódio ou bentonita sódica (NaB) apresentou até 3% de perda de massa até a temperatura de 800°C, fato que pode ser atribuído à água fisicamente ligada (umidade) e à perda da água estrutural da amostra. Essas moléculas de água presas na estrutura cristalina exigem uma temperatura mais elevada do que as moléculas de águas associadas (LEE; LEE, 2004). A troca de íons entre a bentonita e o surfactante - cloreto de hexadecil trimetil amônio, levou à observação de um pico único com um máximo de 240°C, atribuído à decomposição do surfactante (BELHOUCHE et al., 2017; SAHNOUN et al., 2018) presente nas amostras de organobentonita (NaOB).

As perdas de massa de todas as amostras em matriz de alginato flutuantes (CaAlg, TiO_2 /CaAlg e TiO_2 -NaOB/CaAlg) apresentaram processo de degradação semelhante e em várias etapas. O primeiro evento, que variou da temperatura ambiente a aproximadamente 190°C, corresponde à perda de água fisicamente adsorvida – a chamada água livre. Essas moléculas de água são unidas frouxamente aos cristais e evaporam a temperaturas mais baixas. No evento subsequente observou-se uma diminuição acentuada da perda de massa dos compósitos na faixa de temperatura de 200°C a 330°C. Essa perda de massa pode ser atribuída à

degradação preliminar do alginato com o início da decomposição térmica e degradação das cadeias do material polimérico (ELY et al., 2011; LEZEHARI et al., 2010). Observou-se uma redução adicional na perda massa acima de 330°C, associada à maior degradação do polímero (EDATHIL et al., 2018). As esferas flutuantes com adição de bentonita ($\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ flutuante) apresentaram maior estabilidade do que as flutuantes CaAlg e $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$. Este aumento na estabilidade térmica pode ser atribuído ao fortalecimento da cadeia reticulada de alginato de cálcio pelos minerais de argila a ele incorporados.

O evento final com pico de temperatura em 570°C apresentou perda de massa em torno de 50% para as esferas com bentonita ($\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$) e é atribuído à total degradação das cadeias de alginato e à queima dos seus resíduos. Para as esferas de TiO_2 sem bentonita, essa perda ficou em torno de 60%. Ao comparar os termogramas dos compósitos flutuantes pode-se inferir que, com a adição de NaOB, a estabilidade térmica do polímero natural aumentou substancialmente uma vez que a porcentagem de perda de massa foi menor e a sua degradação térmica ocorreu em temperatura mais alta. Assim, a presença de organobentonita protegeu as esferas de alginato de cálcio e pode, provavelmente, contribuir para um maior número de ciclos de uso no tratamento fotocatalítico de poluentes.

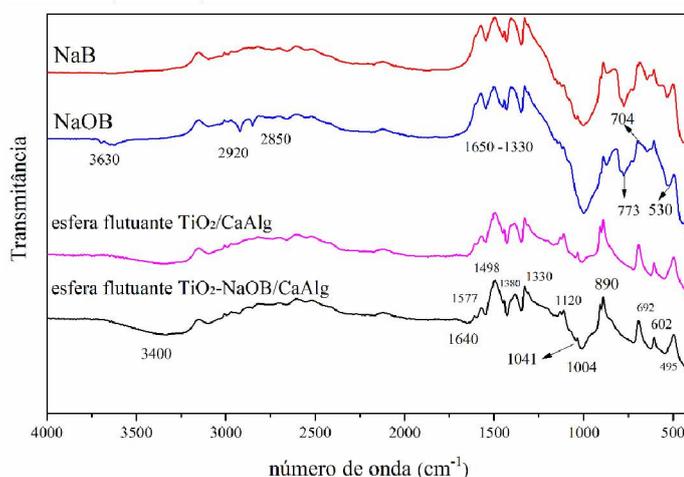
FIGURA 3.8 - GRÁFICOS DTG E TG COMPARANDO NaB, NaOB, ESFERAS FLUTUANTES CaALG , $\text{TiO}_2/\text{CaALG}$ E $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaALG}$



Os espectro de FT-IR da bentonita sódica (NaB, Figura 3.9) não apresentou picos evidentes em torno de 2.920 e 2.850 cm^{-1} , como observados no espectro da organobentonita (NaOB), que podem ser atribuídos às vibrações de alongamento simétricas e assimétricas dos grupos metil e metileno do cloreto de hexadecil trimetil amônio. A banda de absorção em torno de 3.600-3.650 cm^{-1} se deve à vibração de ligações Al–OH e Si–OH (BERTAGNOLLI; DA SILVA, 2012; ETCHEVERRY et al., 2017) e mais especificamente, em torno de 3.630 cm^{-1} à vibração do grupamento -OH ligado aos cátions octaédricos de Al-OH-Al (OUSSALAH et al., 2019). As bandas próprias da montmorillonita são observadas na região de 1.041 cm^{-1} , característica das ligações Si–O–Si, e em 773 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015).

A notável diferença entre os espectros da bentonita (NaB e NaOB) com os espectros dos compósitos de alginato está nas bandas entre 1.650 e 1.450 cm^{-1} que correspondem à deformações assimétricas e simétricas da função carboxilato (COO^-) (OUSSALAH et al., 2019). Acredita-se que o pico amplo em 3.400 e em torno de 1.650 cm^{-1} correspondam à água e hidroxilas adsorvidas na superfície, respectivamente, e é mais evidente nas esferas de alginato. Os grupos hidroxila na superfície do TiO_2 também podem interagir com os grupos hidroxila nas moléculas de alginato de sódio para formar ligações de hidrogênio. Assim, os picos mencionados acima parecem também ser devidos aos grupos hidroxila causados pela água absorvida na superfície do TiO_2 (ZHAO et al., 2014a).

FIGURA 3.9 - FT-IR DA NaB, NaOB, ESFERAS FLUTUANTES $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ E $\text{TiO}_2\text{-NaOB}/\text{CaAlg}$



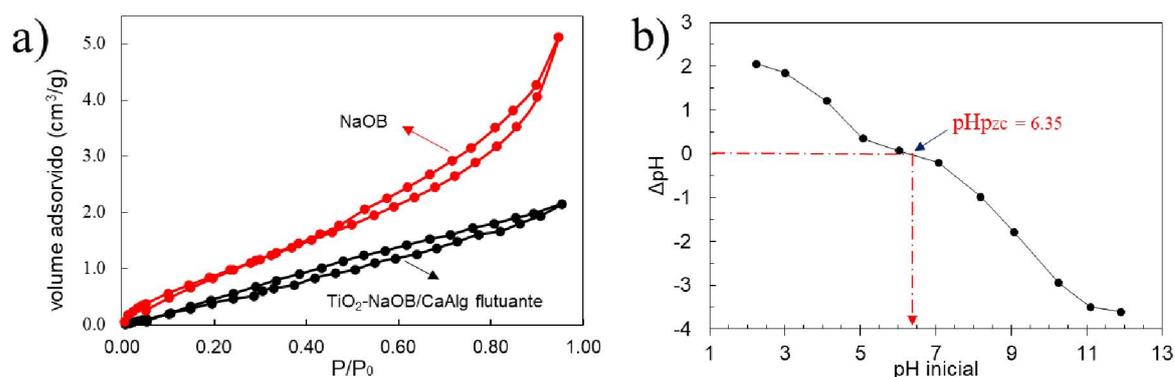
A pequena área superficial (BET) e pequeno volume de poros (BJH) da organobentonita (NaOB) – 4,447 m^2/g e 0,008 cm^3/g (Tabela 3.3, Figura 3.10a),

podem ser atribuídos à sua capacidade reduzida em adsorver nitrogênio. Ao modificar amostras de bentonita Sahnoun et al. (2018), também observaram que a área superficial específica e o volume de poros diminuíram, drasticamente, de 87 m²/g para 9 m²/g e de 0,109 para 0,058 cm³/g para a bentonita sódica (NaB) e organobentonita (NaOB). Este resultado está de acordo com uma hipótese anterior, a qual afirma que após a adição de surfactante com um grande tamanho molecular, parte dos poros entre camadas da bentonita é ocupada, reduzindo a acessibilidade das moléculas de N₂ à superfície interna do material (AYARI et al., 2019a; ZAGHOUANE-BOUDIAF et al., 2014). A área superficial (BET) e o volume de poros determinados para as esferas flutuantes TiO₂-NaOB/CaAlg foram de 3,526 m²/g e 0,003 cm³/g, respectivamente (Tabela 3.3, Figura 3.10a). As esferas apresentaram menor área superficial específica devido ao fato de o alginato bloquear parcialmente a porosidade da organobentonita (OUSSALAH et al., 2019). O tamanho médio de poro é de aproximadamente 2,0 nm e é classificado como uma estrutura mesoporosa de acordo com a classificação de tamanho de poro da IUPAC (BENHOURIA et al., 2015; MACEDO et al., 2006). Assim, o compósito preparado pode potencialmente remover moléculas MB e TZ da solução aquosa, já que o tamanho molecular de ambos os corantes é 1,382 nm e 1,574 nm, respectivamente (GEZELTER; SMITH, 2018).

TABELA 3.3 - CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DAS ESFERAS FLUTUANTES TiO₂-NaOB/CaALG

Amostra	Área superficial - BET (m ² /g)	Volume de poros - BJH (m ³ /g)	Raio de poro (Å)
NaOB	4,447	0,008	20,228
esfera flutuante TiO ₂ -NaOB/CaAlg	3,526	0,003	16,460

FIGURA 3.10 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N₂ E ANÁLISE DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO



O ponto de carga zero (pH_{pzc}) está entre os fatores significativos que podem ajudar a indicar a capacidade de adsorção de uma superfície adsorvente (MCCAFFERTY, 2010). O pH_{pzc} é definido como o pH no qual a carga líquida superficial é zero. O valor de pH_{pzc} para o $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ flutuante indica que a superfície do fotocatalisador adsorvente é ligeiramente ácida ($\sim 6,4$) (Figura 3.10b). Para soluções de pH acima desses valores ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}: 6,4$) os adsorventes atraem cátions e, para pH abaixo desses valores, ânions. Assim, a adsorção de corantes catiônicos é maior em $\text{pH} > 6,4$ devido à presença de grupos funcionais como OH, enquanto a adsorção de corante aniônico é maior em $\text{pH} < 6,4$ quando a superfície é carregada positivamente. O valor do pH_{pzc} determinado está próximo ao encontrado por Sahnoun et al., (2018) para organobentonitas (6,8) e por Oussalah et al. (2019) para esferas de alginato (6,6) e de alginato:bentonita natural (6,5).

3.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA E FOTOCATALÍTICA

O efeito da fotólise foi examinado aplicando a radiação do LED-UV na ausência de esferas flutuantes. Observou-se que as soluções de amarelo tartrazina (TZ) e azul de metileno (MB) são muito estáveis ao longo do tempo (Figura 3.11); portanto, a descoloração unicamente por radiação UV foi considerada desprezível.

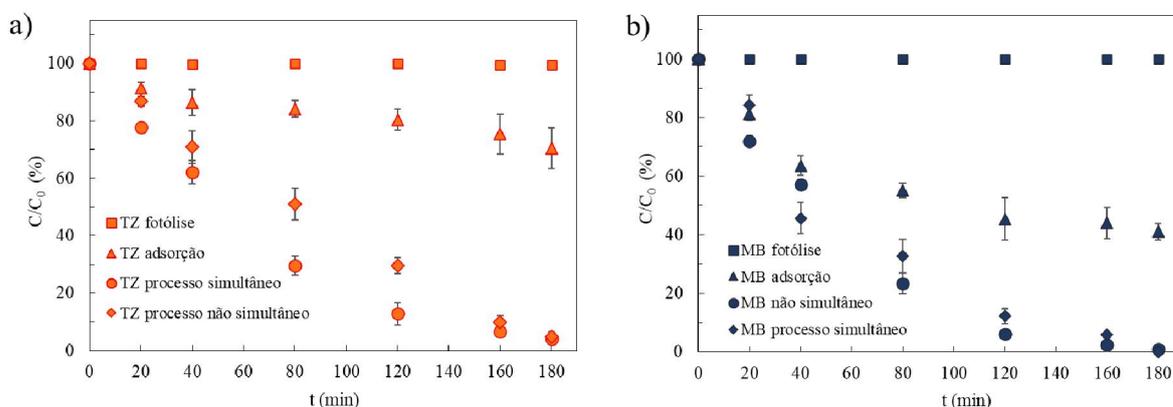
A fim de investigar o processo de remoção dos corantes, foram realizados experimentos de adsorção, de fotocatalise (processo simultâneo) e de adsorção seguida de fotocatalise (processo não simultâneo). Os experimentos de adsorção ocorreram na ausência de luz. No experimento de fotocatalise, chamado de processo simultâneo, as esferas foram adicionadas à solução corante concomitantemente ao acionamento do LED ultravioleta – sem período de adsorção prévio. No processo não simultâneo o acionamento do LED ultravioleta se deu após 60 minutos de adsorção, em que o sistema adsorvente-adsorvato foi mantido no escuro.

As esferas flutuantes $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ na ausência da radiação ultravioleta reduziram a concentração de ambos os corantes revelando sua capacidade adsorvente (Figura 3.11). A concentração de TZ e MB diminuiu cerca de 29,6 e 59%, respectivamente, após 180 minutos pelo processo de adsorção. A maior adsorção do corante MB deve-se provavelmente a fortes interações adicionais entre o grupo carboxilato de alginato e a carga positiva do corante (OUSSALAH et al., 2019). No caso do corante TZ, apesar da menor quantidade adsorvida ($\sim 29,6\%$), a presença da

organobentonita nas esferas foi positiva para que ocorresse a adsorção, tendo em vista que, em estudos anteriores esferas flutuantes de $\text{TiO}_2/\text{CaAlg}$ não apresentaram capacidade adsortiva significativa para este mesmo corante (DALPONTE et al., 2019). Provavelmente, a adsorção do corante amarelo tartrazina nas esferas de $\text{TiO}_2\text{-NaOB}$ ocorreu devido às cargas positivas da organobentonita, e, por atração eletrostática, reteve as moléculas do corante aniônico em sua superfície. Porém, uma análise mais completa deve ser realizada considerando o pH do meio reacional e o pH_{pzc} da superfície adsorvente.

Durante os experimentos de fotocatalise, com o uso da radiação UV e esferas flutuantes de $\text{TiO}_2\text{-NaOB}/\text{CaAlg}$, a concentração dos corantes mudou drasticamente e as soluções perderam totalmente a coloração após 180 minutos (Figura 3.11). A presença da radiação ultravioleta foi crucial para a fotoativação das nanopartículas de TiO_2 e consequente descoloração das soluções de corante. O TiO_2 fotoativado leva à formação de pares elétron-lacuna e, subsequentemente, leva à formação dos radicais ânions superóxidos e hidroxilas, altamente reativos, por meio de uma série de reações redox (CARBAJO et al., 2018; MALATO et al., 2009; YOU et al., 2019). Assim, os compostos orgânicos, representados pelas moléculas de TZ e MB foram degradados por esses radicais.

FIGURA 3.11 - REMOÇÃO DE TARTRAZINA (A) E AZUL DE METILENO (B) POR FOTÓLISE, ADSORÇÃO, FOTOCATÁLISE (PROCESSO SIMULTÂNEO) E ADSORÇÃO+FOTOCATÁLISE



A descoloração dos corantes MB e TZ atingiu cerca de 99 e 95%, respectivamente. Possivelmente, esta alta taxa de remoção se deu pelo efeito sinérgico entre a adsorção e a fotocatalise. Os resultados sugerem que ao aplicar o processo simultâneo – adsorção e fotocatalise atuando simultaneamente, apesar de alcançarem percentuais igualmente elevados ao final dos 180 minutos, a remoção foi

mais rápida para a maioria dos pontos experimentais, do que o processo não simultâneo – com adsorção prévia. No entanto, a diferença de remoção entre as curvas do processo simultâneo e não simultâneo (Figura 3.11) é muito menor que a remoção de TZ e MB apenas por adsorção. Este comportamento indica que, provavelmente, os sítios ativos de adsorção das esferas flutuantes foram renovados após a degradação por fotocatalise das moléculas de corante adsorvidas. Comportamento semelhante foi encontrado na remoção do MB na superfície de Fe-CS/MMTNS, processo em que a adsorção também desempenhou papel importante (ZHAO et al., 2019b). Conforme relatado, o MB foi primeiramente adsorvido na superfície do Fe-CS/MMTNS e depois reagiu com os radicais reativos de Fe gerados pela radiação UV. Portanto, a diminuição da concentração de corante foi completamente atribuída à combinação cíclica e dinâmica de adsorção e subsequente processo de degradação fotocatalítica (TU et al., 2013), em que, a medida que as moléculas foram adsorvidas, foram sendo degradadas e novas moléculas foram adsorvidas dando continuidade ao processo.

A propriedade adsorvente gerada com a adição da organobentonita ao compósito fotocatalisador, supostamente favoreceu a transferência de massa uma vez que concentrou os poluentes orgânicos presentes no seio da solução e os disponibilizou ao fotocatalisador TiO_2 . Estes resultados sustentam a suposição de que a combinação de bentonita e TiO_2 nas esferas flutuantes de alginato pode melhorar significativamente o desempenho da degradação fotocatalítica dos corantes.

Vale ressaltar que, segundo Tu e colaboradores (2016), uma elevada capacidade de adsorção para um adsorvente-fotocatalisador pode limitar o processo e se tornar indesejada, pois pode levar à cobertura total da superfície pelas substâncias adsorvidas e assim, reduzir significativamente a sua eficiência. Portanto, a combinação ideal da capacidade de adsorção e da capacidade de degradação fotocatalítica em um compósito híbrido pode levar à investigações futuras mais criteriosas.

3.2.1 Cinética de adsorção dos corantes

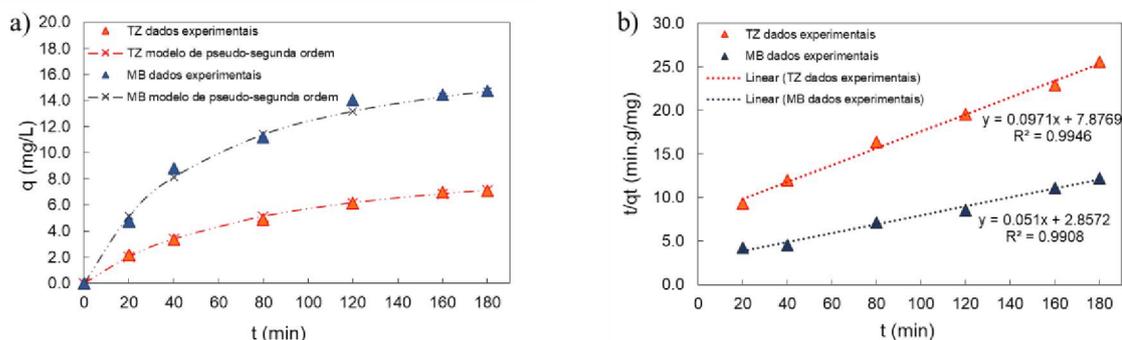
A degradação fotocatalítica ocorre na superfície do fotocatalisador. Os corantes são absorvidos pela superfície por atração eletrostática e mineralizados por uma quebra não seletiva dos radicais hidroxila (CHONG et al., 2010). Portanto, como

mencionado acima, a adsorção da molécula alvo na superfície do catalisador pode ser considerada uma etapa crucial para um desempenho fotocatalítico eficiente. Então, conhecer com mais detalhes esses mecanismos, torna-se necessário quando se trata de processos adsorptivos.

Os experimentos de adsorção foram prolongados mas nenhuma alteração significativa na concentração foi observada após 12 horas para a tartrazina (TZ) e após 8 horas para o azul de metileno, indicando a obtenção da concentração de equilíbrio (q_e). Embora as concentrações iniciais (C_0) dos corantes TZ e MB fossem as mesmas (50 mg/L), a concentração de equilíbrio (C_e) variou indicando que possuem distintas propriedades de adsorção.

Vários modelos cinéticos incluindo as equações de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898), de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999), de Elovich (CHIEN; CLAYTON, 1980) e de difusão intra-partícula (BAUGHMAN; WEBER, 1994) são usados para correlacionar os dados de adsorção. A cinética de adsorção de ambos os corantes foi melhor descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Figura 3.12). Os parâmetros de avaliação de ajuste – coeficientes de determinação ajustado e calculado (R^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE) e o critério de informação de Akaike corrigido (AIC_c) (Tabela 3.4) foram determinados para a escolha do modelo que melhor se ajustou aos dados.

FIGURA 3.12 - A) DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO (B) AJUSTE LINEAR DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM



O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os maiores valores de R^2 e os menores valores de RMSE e AIC_c (Tabela 3.4). Em sua forma linear, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem pode ser expresso pela Equação 4 (HO et al., 1996):

$$\frac{t}{q} = \left(\frac{1}{q_e}\right)t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (4)$$

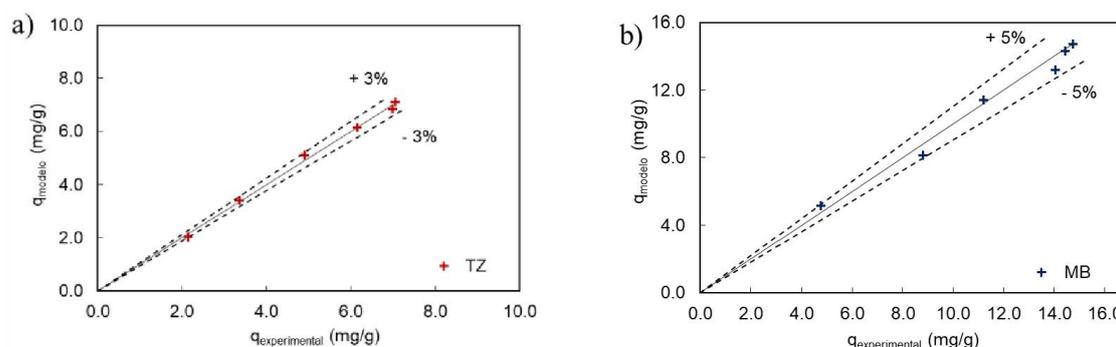
em que q e q_e são os parâmetros cinéticos relacionados às quantidades de corante TZ e MB adsorvidas no tempo t (min) e K_2 (g/mg.min) é a constante da taxa para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

TABELA 3.4 - PARAMETROS AVALIADOS NA ESCOLHA DO MODELO CINÉTICO QUE MELHOR DESCREVEU OS DADOS EXPERIMENTAIS

Corante	Parâmetros	Modelos			
		Pseudo-primeira ordem	Difusão intrapartícula	Pseudo-segunda ordem	Elovich
TZ	R ² ajustado	0,9688	0,9882	0,9946	0,9901
	R ² calculado	0,9374	0,7993	0,9917	0,9562
	RMSE	0,2045	0,3661	0,0339	0,1821
	AIC _c	-0,1226	6,8670	-21,6848	-2,4368
MB	R ² ajustado	0,9747	0,9759	0,9908	0,9803
	R ² calculado	0,7599	0,6928	0,9917	0,9475
	RMSE	0,9987	1,1297	0,1856	0,3213
	AIC _c	18,9096	20,3881	-1,2821	4,3790

Outra forma de representar o bom ajuste do modelo aos dados experimentais é a avaliação do gráfico dos valores preditos pelo modelo *versus* valores observados experimentalmente. É possível afirmar que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou desvios de até 3 e 5% em relação aos dados experimentais dos corante amarelo tartrazina e azul de metileno, respectivamente, novamente indicando o seu bom ajuste (Figura 3.13).

FIGURA 3.13 - GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS (MODELO) E EXPERIMENTAIS (OBSERVADOS)



Trabalhos anteriores relacionados à cinética de adsorção dos corantes azul de metileno e amarelo tartrazina por diferentes compostos de alginato e bentonita também afirmam o modelo de pseudo-segunda ordem como o que melhor descreve

o mecanismo cinético (BENHOURIA et al., 2015; DJEBRI et al., 2016; SAHNOUN et al., 2018). A capacidade de adsorção no equilíbrio q_e para a tartrazina (TZ) foi de 10,3 mg/g e 19,1 mg/g para o corante azul de metileno (MB). Os valores das constantes K_2 foram de $9,7 \times 10^{-4}$ e $11,9 \times 10^{-4}$ para a TZ e para o MB, respectivamente, indicando que a taxa de adsorção do azul de metileno nas esferas $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ foi maior e consumiu menos tempo para atingir o equilíbrio.

Uma vez que os corantes provavelmente poderiam ser transportados da solução aquosa em que se encontram para os adsorventes por difusão intrapartícula, os resultados foram plotados com base na relação não linear de q vs. $t^{1/2}$, conforme o modelo proposto por Weber e Morris (1963) (Equação 5):

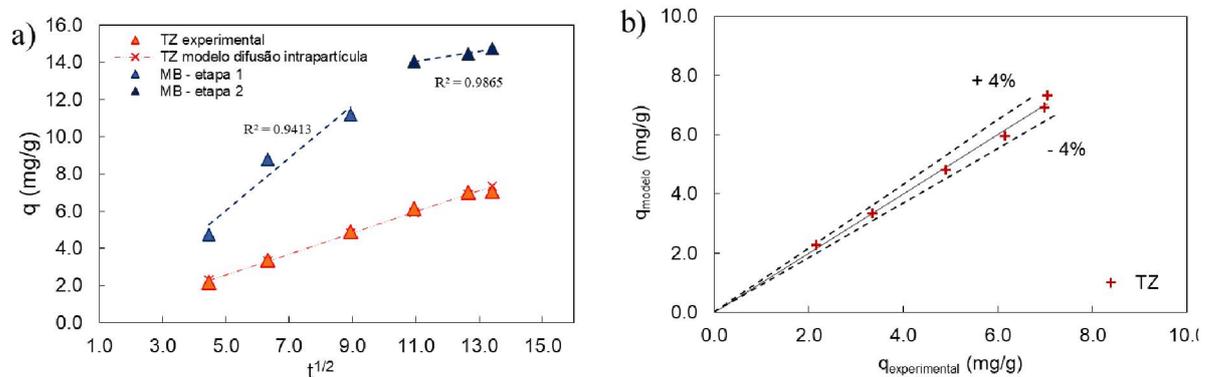
$$q = k_d t^{1/2} + C \quad (5)$$

Com base no comportamento das curvas plotadas, há indícios de que o desempenho dos sistemas de adsorção das moléculas de corante tartrazina (TZ) também pode ser governado pelo mecanismo de difusão intrapartícula, uma vez que esse modelo se ajusta bem aos dados experimentais (Figura 3.14a). Pelo gráfico dos valores experimentais *versus* os valores preditos pelo modelo (Figura 3.14b), essa hipótese é confirmada com desvios máximos de 4%. Como a reta do ajuste linear não passa pela origem, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante da taxa de adsorção indicando que há outros mecanismos envolvidos.

Para o corante azul de metileno (MB) sugere-se que há duas regiões lineares separadas conforme análise do gráfico do modelo de difusão intrapartícula (Figura 3.14a). Apesar dessas regiões estarem sendo representadas por apenas três pontos, sugere-se que, na parte mais inclinada da curva do MB (etapa 1) que corresponde à uma taxa de adsorção mais alta devido à maior área superficial e menor competição entre as moléculas do corante MB, o transporte dessas moléculas ocorra da camada limite para a superfície externa das esferas flutuantes $\text{TiO}_2\text{-NaOB}$. Enquanto a etapa 2 pode estar relacionada à difusão intrapartícula, ou seja, difusão das moléculas de MB da superfície para os sítios ativos intrapartícula. Essa etapa constitui a etapa lenta de adsorção causada pelo baixo gradiente de concentração, uma vez que o processo está próximo à condição de equilíbrio. Como a reta não passou pela origem, indica que a difusão intrapartícula não foi o único mecanismo limitante no processo de adsorção. Presume-se assim, que a adsorção superficial e a difusão intrapartícula

estavam operando simultaneamente durante a interação do MB com as esferas $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$.

FIGURA 3.14 – DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA TARTRAZINA E AJUSTE LINEAR DO MODELO DE DIFUSÃO EM DUAS ETAPAS PARA O AZUL DE METILENO, (A) E DESVIOS ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA A TARTRAZINA (B)



3.2.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de equilíbrio desempenha um papel importante na explicação de como o adsorvente irá interagir com o adsorvato e fornece uma ideia do mecanismo e da capacidade de adsorção (YAGUB et al., 2014). O modelo de Langmuir (1918) melhor descreveu os dados experimentais de adsorção de ambos os corantes nas esferas flutuantes (Figura 3.15, Tabela 3.5).

Este modelo assume que a adsorção é um processo que ocorre em uma superfície homogênea, na qual as moléculas adsorvidas formam uma monocamada na superfície do sólido. A forma linear da equação de Langmuir é dada por (Equação 6):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (6)$$

em que K_L (L/g) é a constante de Langmuir, C_e (mg/L) é a concentração no equilíbrio, q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio e q_m (mg/g) a capacidade máxima de adsorção para cobertura em monocamada.

O gráfico linear de C_e/q_e vs. C_e foi gerado (Figura 3.15) e com base nos critérios de avaliação de ajuste (R^2 , RMSE, AIC_c), os resultados indicaram que os sítios de adsorção das esferas flutuantes $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ são uniformes, com energia de adsorção similares, e a adsorção de ambos os corantes se dá em monocamada

(BELHOUCAT et al., 2017). As capacidades de adsorção em monocamada na superfície das esferas flutuantes $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ foram de 45,5 mg/g para o azul de metileno e 15,3 mg/g para o amarelo tartrazina, o que significa que a retenção por adsorção desse último corante nas esferas preparadas foi menor em comparação com a retenção do MB. A constante de adsorção de Langmuir (K_L) apresentou valores de 0,152 e 0,0514 L/mg para a tartrazina e para o azul de metileno, respectivamente.

FIGURA 3.15 - A) DADOS EXPERIMENTAIS E DO MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR, B) AJUSTE LINEAR DO MODELO AOS DADOS EXPERIMENTAIS

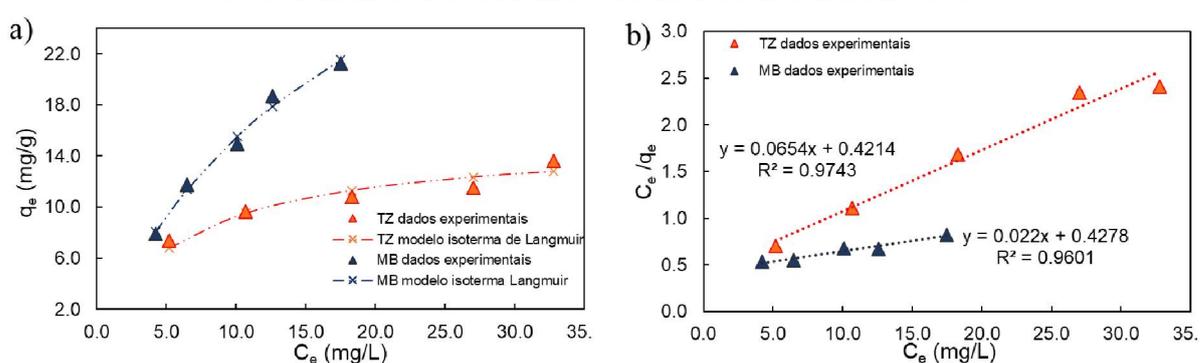
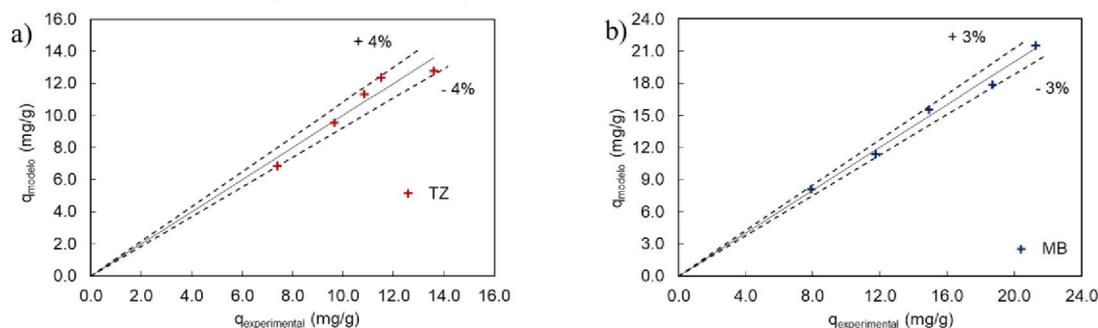


TABELA 3.5 - PARÂMETROS AVALIADOS NA ESCOLHA DO MODELO DE ISOTERMA QUE MELHOR DESCREVEU OS DADOS EXPERIMENTAIS

Corante	Parâmetros	Modelos de Isotermas			
		Langmuir	Freundlich	Temkin	Redlich-Peterson
TZ	R ² ajustado	0,9743	0,9622	0,987	0,993
	R ² calculado	0,9080	0,0253	-10,807	0,907
	RMSE	0,5256	6,8787	21,682	0,802
	AIC _c	1,2502	26,9666	48,765	15,794
MB	R ² ajustado	0,9601	0,9843	0,941	0,922
	R ² calculado	0,9888	-0,6620	-19,567	0,946
	RMSE	0,5043	25,8384	6,770	1,320
	AIC _c	1,1542	38,5186	37,125	20,776

Os valores preditos pelo modelo de isoterma de Langmuir apresentou desvios inferiores a 4% em relação aos dados experimentais, novamente indicando o bom ajuste desse modelo (Figura 3.16).

FIGURA 3.16 - GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS (MODELO) E EXPERIMENTAIS (OBSERVADOS) PARA A ISOTERMA DE LANGMUIR



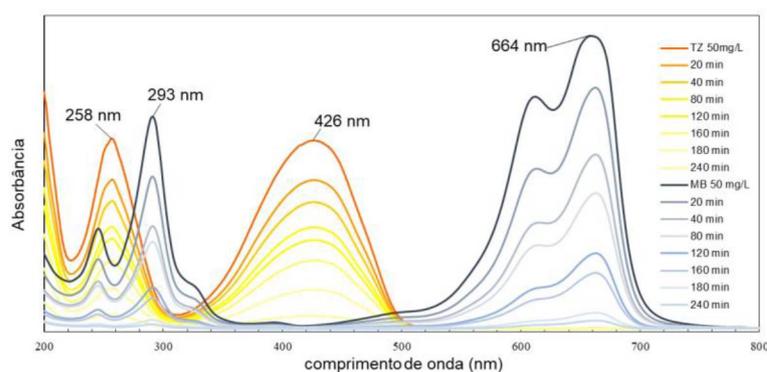
3.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

3.3.1 Descoloração x degradação

Antes de avaliar a atividade fotocatalítica e analisar alguns parâmetros que exercem influência sobre o processo, é necessário “qualificar” o termo remoção. A remoção do corante está relacionada ao decaimento da sua concentração, medida por meio da absorvância. Mas essa remoção pode significar apenas a quebra do grupo cromóforo da molécula levando à sua descoloração, ou a degradação do cromóforo com quebra da cadeia aromática. Então a partir da análise do espectro de absorção na região do UV-visível (Figura 3.17), os corantes azul de metileno MB e amarelo tartrazina TZ apresentaram dois picos característicos de absorvância máxima λ_{max} - um na região do visível a 664 nm para o MB e a 426 nm para a TZ, e outro na região ultravioleta a 293 e 258 nm, respectivamente. O pico em 664 nm corresponde ao grupo cromóforo do azul de metileno (grupo dimetilamina/tiazina, NH_2) e o pico em 426 nm representa o grupo cromóforo da tartrazina (função azo, $-\text{N}=\text{N}-$). Da mesma maneira, os picos em 293 para o MB e em 258 nm para a TZ podem ser atribuídos aos anéis aromáticos ligados aos respectivos grupos cromóforos (TEKIN et al., 2018; WU; NG, 2008). É observado uma diminuição na intensidade das bandas de absorção em torno dos comprimentos de onda máximo (λ_{max}) após serem submetidos à radiação ultravioleta (Figura 3.17). Essa diminuição de intensidade expressa a perda de conjugação das ligações, como por exemplo, a clivagem das moléculas próximo da ligação azo. Assim, após os períodos de fotocatalise os picos de absorção dominantes em 664 e 426 nm diminuíram devido à desmetilação e desaminação dos corantes MB e TZ. Da mesma forma, os picos de 293 e 258 nm diminuíram devido à

destruição dos anéis aromáticos presentes nessas moléculas (KHATAEE et al., 2009). Portanto, as alterações nos picos de absorção espectral durante o processo fotocatalítico indicam que houve uma alteração dessas estruturas. Além disso, não foi observada a formação de novas bandas, podendo indicar que a decomposição oxidativa via reação de fotocatalise ocorreu sem a formação de intermediários contendo esses grupos. Dessa forma, a remoção relacionada aos ensaios fotocatalíticos também pode ser referida, neste texto, como degradação fotocatalítica.

FIGURA 3.17 - VARREDURA ESPECTRAL DOS CORANTES TZ E MB APÓS INTERVALOS DE RADIAÇÃO UV



3.3.2 Influência do pH inicial

O pH da solução é um parâmetro importante, pois controla a química da superfície do adsorvente-fotocatalisador e a solubilidade dos corantes (KATHERESAN et al., 2018; REZAEI; MOHSENI, 2017). Ao variar o pH inicial das soluções de corante de 4 a 10 (Figura 3.18a), a menor porcentagem de degradação do corante azul de metileno (MB) foi em pH 4 (85,1%) e a máxima porcentagem atingida (99,8%) foi em pH 8. Acima de 8, esse percentual diminuiu. Para o corante amarelo tartrazina (TZ), a descoloração da solução não foi significativamente afetada na faixa de pH de 4 a 8, onde a remoção média foi de 93,9%. Para pH superior a 8, também foi observado um efeito negativo no percentual de remoção da TZ.

Interações eletrostáticas entre os poluentes e a superfície das esferas flutuantes são influenciadas por alterações da carga superficial do sistema. Para o azul de metileno, que é um corante catiônico, o decréscimo do pH da solução fornecerá carga mais positiva ao adsorvente devido a introdução de íons H^+ , o que leva a uma repulsão eletrostática entre o corante e o adsorvente. O inverso também ocorre para o corante amarelo tartrazina, que é aniônico. No entanto, podem existir

outros fatores como alterações morfológicas e ionização do adsorvato, que também afetam as interações entre as moléculas de corante e a superfície das esferas (ABUKHADRA et al., 2019a; GAUTAM et al., 2015; RAWAT et al., 2016).

O pH_{pzc} é ponto em que as cargas superficiais do adsorvente são nulas. O pH_{pzc} para as esferas flutuantes sintetizadas foi de 6,4. Esse resultado indica que a carga superficial dessas esferas em condições de pH abaixo de 6,4 ($pH < pH_{pzc}$) é positiva e acima de 6,4 ($pH > pH_{pzc}$) é negativa. Então, em valores mais elevados de pH a repulsão eletrostática entre a superfície das esferas TiO_2 -NaOB/CaAlg carregada negativamente, e o corante aniônico reduz a capacidade de adsorção e degradação dessas moléculas (SAHNOUN; BOUTAHALA, 2018). Esse comportamento é observado pelo decaimento do percentual de degradação da TZ no gráfico da Figura 3.18a. Em valores de pH abaixo de 6,4 a superfície das esferas é positiva e são as moléculas de azul de metileno que sofrem repulsão.

Ao avaliar a dissociação dos corantes em solução aquosa, o azul de metileno (pK_a : 5,6) em condições ácidas ($pH < pK_a$), têm as espécies dominantes na forma iônica MB^+ (principalmente devido à carga positiva do grupo amino e do grupo enxofre). Quando em condições mais básicas, a forma não iônica do MB é dominante, no entanto, a superfície das esferas é mais negativa ($pH > pH_{pzc}$ – superfície adsorvente negativa). Esse comportamento então, favorece a interação dos íons MB^+ com a carga superficial negativa resultando em maior adsorção de MB e, conseqüentemente, em alta remoção dessas moléculas. Resultados semelhantes também foram relatados por outros autores (BENHOURIA et al., 2015; RAFATULLAH et al., 2010; RAVI; PANDEY, 2019) para a remoção de MB preparados a partir de compósitos argila-alginato.

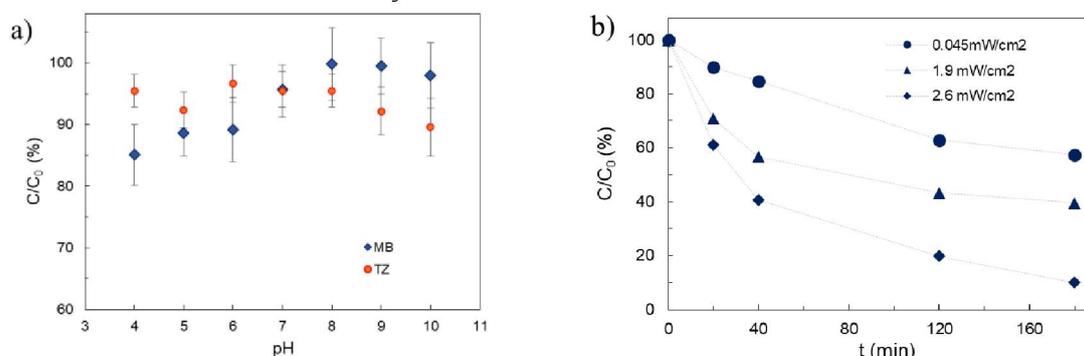
No caso do corante amarelo tartrazina (pK_a : 9,4) quando dissolvido em solução aquosa, os grupos sulfonato de tartrazina ($D-SO_3Na$) se dissociam e são convertidos em íons aniônicos ($D-SO_3Na \leftrightarrow D-SO_3^- + Na^+$). Em solução ácida a superfície positiva ($pH < pH_{pzc}$: 6,4) das esferas flutuantes causa atração da tartrazina para as porções funcionais da superfície e, portanto, é observada uma maior eficiência de remoção desse corante pelas esferas TiO_2 -NaOB/CaAlg. O número de grupos funcionais protonados diminui e mais OH^- está disponível para competir (efeito de repulsão) com os grupos sulfônicos aniônicos das moléculas de corante.

Além da análise de superfície e de cargas dos corantes, deve-se levar em conta o fenômeno fotocatalítico e a geração dos radicais oxidantes. Em condições mais

básicas há o aumento de íons hidroxila (OH^-) no meio reacional independente da solução de corante, que por sua vez induz a formação de mais radicais hidroxila pelo processo fotocatalítico ($\cdot\text{OH}$) (GUPTA et al., 2011). Esses radicais altamente oxidantes causam a degradação instantânea do poluente uma vez que eles não são seletivos. Então quanto mais radicais ($\cdot\text{OH}$) são formados maior é a atividade fotocatalítica e maior é a degradação do corante, seja ele TZ ou MB.

Portanto, ao observar o comportamento dos pontos experimentais na faixa de pH analisada, é possível verificar que altos percentuais são obtidos para ambos os corantes em condições próximas da neutralidade: 95,7% para o MB e 95,4% para a TZ. Uma alteração no pH de 7 para 8, com o objetivo de atingir a máxima remoção do azul de metileno (99,8%), não é viável. Dessa forma, o processo fotocatalítico em pH 7 é adequado para ambos os corantes.

FIGURA 3.18 - INFLUÊNCIA DO pH NA REMOÇÃO DOS CORANTES AMARELO TARTRAZINA E AZUL DE METILENO (A) E INFLUENCIA DA INTENSIDADE DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA PARA A REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO



*condições de ensaio: Concentração de corante MB e TZ: 50 mg/L; Concentração de esferas $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$: 10g/L

3.2.5 Influência da intensidade da radiação ultravioleta

A força motriz por trás da geração dos radicais oxidantes é a absorção de fótons de energia pelo semicondutor, que neste caso é o TiO_2 . A intensidade da radiação ultravioleta na degradação dos corantes também foi testada. Com o auxílio de um regulador de intensidade de corrente (*dimmer*) instalado no sistema fotocatalítico foi possível ajustar a potência do LED UV nos seus níveis máximo (~30 W), mínimo (~5 W) e intermediário (~15 W). A intensidade ultravioleta medida em cada nível descrito, com o medidor posicionado a 10 cm de distância do LED-UV para simular a superfície da solução aquosa foi de: 2,6; 0,045 e 1,9 mW/m², respectivamente. Os resultados indicaram que a radiação ultravioleta tem uma influência crescente na degradação do

corante azul de metileno (Figura 3.18b). Deve-se enfatizar que o aumento da intensidade resultou no aumento significativo de 42,7 para 90% a eficiência de remoção, sugerindo que em maior intensidade de radiação UV a atividade fotocatalítica das esferas é aumentada. Isso se deve ao aumento do número de fótons incidentes na superfície e ao aumento da geração de pares elétron/lacuna causando a ativação de um número maior de sítios (TiO₂) (SACCO et al., 2018). Esse comportamento concorda com os relatos da literatura em que o aumento da intensidade resulta em uma maior taxa de degradação fotocatalítica (MALENGREAUX et al., 2014; SANNINO et al., 2013). Assim, a intensidade ultravioleta foi mantida no nível máximo de 2,6 mW/cm² para a degradação dos corantes sobre o sistema flutuante de TiO₂-NaOB/CaAlg.

É interessante destacar que a intensidade da radiação solar foi medida em janeiro de 2018 às 12:30 p.m. (coordenadas -25.448978, -49.234333) e obteve-se o valor de 1,78 mW/cm². Esse valor está dentro da faixa usada nos ensaios e sugere que a luz do sol provavelmente poderia atuar como o fonte de energia (UV-A/UV-B) para a reação fotocatalítica, mesmo não sendo constante.

A geração artificial de fótons necessária para a ativação do fotocatalisador é a fonte mais importante de custos durante a aplicação da fotocatalise heterogênea. Mesmo que apenas cerca de 5% de todo o espectro solar possa ser aproveitado pelo TiO₂ (MALATO et al., 2016), pode-se considerar essa, uma fonte de radiação que além de ser ambientalmente amigável, não tem custo.

3.2.6 Cinética fotocatalítica

De acordo com as recomendações da IUPAC, o modelo L-H é um mecanismo de catálise superficial em que a reação ocorre entre espécies adsorvidas na superfície (IUPAC, 1997). A expressão do modelo em sua forma simplificada e linearizada é dada pela Equação 7 (HERRMANN, 2010):

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{ap} \cdot t \quad (7)$$

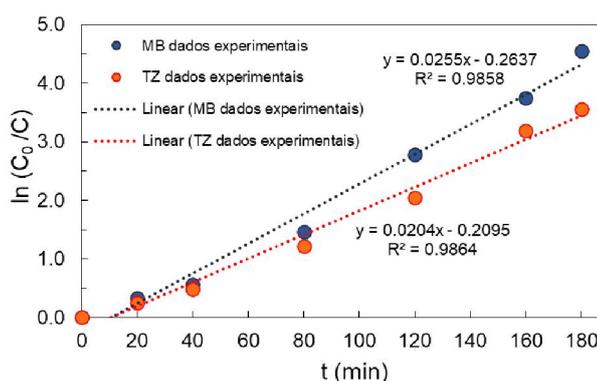
em que k_{ap} é a constante aparente ou de pseudo-primeira ordem.

Ao se ajustar a expressão do modelo L-H acima aos dados experimentais (Figura 3.19), a constante aparente da reação k_{ap} foi de 0,0204 min⁻¹ para o corante TZ e 0,0255 min⁻¹ para o corante MB.

Embora a maioria dos autores concorda que, com pequenas variações, a expressão para a taxa de fotocatalise de poluentes orgânicos utilizando TiO_2 irradiado segue o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), ela não é uma ferramenta útil para descrever o mecanismo de reação.

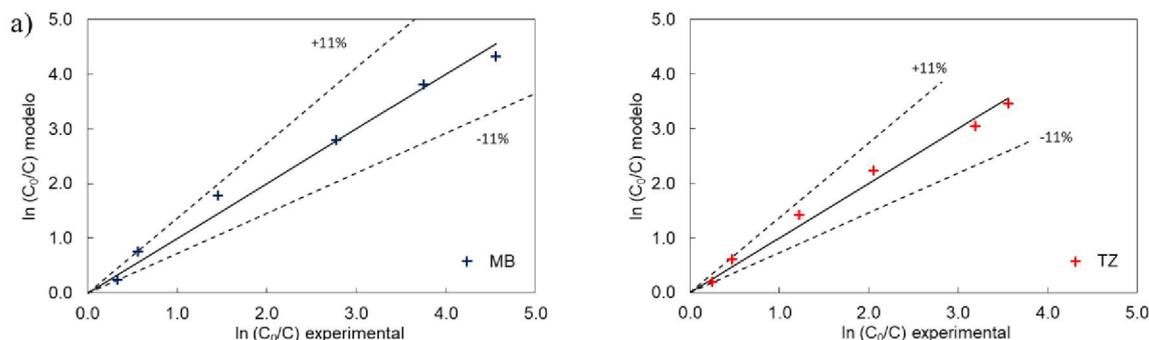
Como os radicais hidroxila reagem de maneira não seletiva, compostos intermediários são formados durante a reação fotocatalítica até completar a mineralização em diferentes concentrações. O modelo L-H não leva em consideração esse mecanismo uma vez que apenas considera a concentração do composto original (C). O carbono orgânico total (COT) é um parâmetro crucial para monitorar os compostos orgânicos durante o mecanismo fotocatalítico, porém, esse é um parâmetro de soma que geralmente inclui muitos produtos que sofrem várias reações, gerando complexidade dos resultados. Porém, apesar desse modelo não se ajustar ao mecanismo da reação fotocatalítica, ele é interessante para comparar taxas aparentes de reação em diferentes condições experimentais e são importantes para fornecer equações de projeto (MALATO et al., 2016).

FIGURA 3.19 - LINEARIZAÇÃO DO MODELO CINÉTICO L-H OU PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A FOTOCATÁLISE DA TZ E DO MB



Os valores preditos pelo modelo de cinético de pseudo-primeira ordem L-H apresentou desvio máximo de 11% em relação aos dados experimentais de ambos os corantes (Figura 3.20).

FIGURA 3.20 - GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS (MODELO) E EXPERIMENTAIS (OBSERVADOS)



3.4 AVALIAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO

Os valores de COT têm sido relacionados à concentração total de orgânicos na solução e sua diminuição reflete o grau de mineralização no final do processo fotocatalítico. Diante disso, a concentração de carbono orgânico total (COT) na solução de corante após tratamento também foi investigada. Um experimento adicional com TiO₂ disperso na solução de corante foi realizada para fins comparativos.

A redução da concentração de COT para a solução de amarelo tartrazina (TZ) foi de $37,30 \pm 1,15\%$ e de $58,21 \pm 1,85\%$ para solução MB, ao usar esferas flutuantes de TiO₂-NaOB/CaAlg como fotocatalisador. Para a suspensão homogênea de TiO₂ P-25, a remoção atingida chegou a $93,3 \pm 1,02\%$ para a solução de TZ e $92,7 \pm 0,94\%$ para a solução de MB. É importante observar que, embora uma mineralização quase completa possa ser obtida pelo TiO₂ disperso, a quantidade de TiO₂ dissolvido na água foi notavelmente alta e acaba se tornando outra fonte de poluição para o meio ambiente, ao ser aplicada no tratamento de efluentes, a menos que por processos muito robustos essas nanopartículas sejam removidas antes do descarte do efluente no corpo hídrico. Outro fator relevante foi a necessidade de agitação para garantir a homogeneidade da solução e para que as nanopartículas permanecessem em suspensão e em contato com a radiação UV. Diante disso, o catalisador desenvolvido neste estudo teve uma atividade razoável para remoção de carbono orgânico, considerando as suas limitações, e poderia ser considerado uma nova alternativa para a remoção de corantes em solução aquosa.

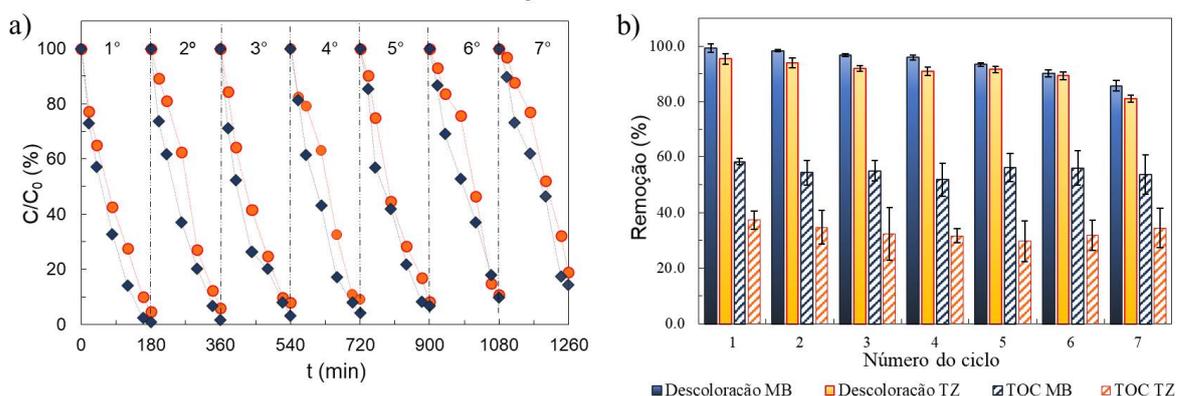
3.5 TESTES DE REUTILIZAÇÃO

Para um novo adsorvente ou fotocatalisador, a sua aplicabilidade industrial está sujeita à sua estabilidade e recuperação (THAKUR et al., 2016). Assim, para avaliar a estabilidade do fotocatalisador flutuante $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ foi realizada a sua aplicação por sucessivos ciclos catalíticos.

A avaliação da eficiência de remoção quanto à descoloração ao longo de cada ciclo (Figura 3.21) expressa a estabilidade do compósito flutuante. A descoloração variou de $99,2 \pm 1,58\%$ no primeiro ciclo a $85,7 \pm 0,90\%$ no sétimo ciclo para o corante azul de metileno (MB). Para o corante tartrazina (TZ), a descoloração ficou um pouco abaixo, no entanto, ainda apresentou descoloração significativa ($95,4 \pm 1,19\%$ no primeiro e $81,1 \pm 1,37\%$ no último ciclo). Portanto, à luz desses resultados as esferas de alginato flutuantes podem ser consideradas reutilizáveis uma vez que a taxa de descoloração apresentou níveis elevados por sete ciclos.

Ao longo dos ciclos de reuso a remoção do COT foi mantida praticamente constante (Figura 3.21). A fim de verificar uma possível influência causada por um eventual degradação das camadas mais externas da matriz de alginato foi realizada uma medição simples da massa das esferas flutuantes de $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$, antes e depois de cada ciclo. O percentual mássico perdido após 7 ciclos foi de apenas 2,5%. Esse valor pode ser facilmente atribuído aos procedimentos de recuperação e reuso das esferas ou até mesmo devido à possível degradação do polímero de alginato. Claramente, mais investigações precisam ser realizadas nesse aspecto, mas até aqui é possível afirmar que a adição da bentonita às esferas de $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ melhorou significativamente a sua estabilidade durante os ciclos de reuso.

FIGURA 3.21 - (A) PERFIL DE DESCOLORAÇÃO POR CICLO DE USO, (B) REDUÇÃO DO COT E DESCOLORAÇÃO APÓS CADA CICLO



4. CONCLUSÃO

Este estudo buscou aplicar matérias primas ecológicas provenientes de recursos naturais renováveis e sustentáveis, tais como a argila e alginato, para a produção de fotocatalisador flutuante de TiO_2 com propriedades adsorventes. O método de gelificação ionotrópica é bastante simples e permitiu sintetizar prontamente um elevado número de esferas uniformes com densidade de $0,958 \text{ g/cm}^3$. As esferas flutuantes $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ apresentaram tamanho médio de $4,9 \pm 0,3 \text{ mm}$, com distribuição superficial homogênea da organobentonita e com a presença de cavidades de CO_2 geradas no meio ácido pela decomposição do carbonato de cálcio – fator chave para garantir a flutuabilidade do hidrogel. Uma vez que essas partículas permanecem disponíveis na superfície de soluções aquosas, podem aproveitar a máxima incidência de radiação UV, possibilitando elevada eficiência fotocatalítica. A adição de 1% (m/m) da argila modificada teve a presença confirmada pelas análises de caracterização e melhorou a estabilidade das esferas. Os estudos de adsorção também revelaram satisfatória capacidade adsorviva, proporcionada pela adição da organobentonita – 29,6 e 59% de remoção do corante amarelo tartrazina e azul de metileno, respectivamente. O estudo cinético revelou que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, com capacidade de adsorção no equilíbrio de 10,3 mg TZ e 19,1 mg MB por grama de esferas $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$. O modelo de isoterma de Langmuir apresentou bom ajuste aos dados experimentais, indicando que a adsorção dos corantes ocorreu na superfície homogênea e em monocamada, com q_m 15,3 mg de TZ e 45,5 mg de MB por grama de esferas. A adsorção teve papel importante da degradação fotocatalítica, indicando que os sítios ativos adsorvidos foram sendo renovados pela degradação fotocatalítica. O pH 7 foi a condição ideal e a intensidade de radiação ultravioleta de $2,6 \text{ mW/cm}^2$ garantiram percentuais de degradação elevados. O compósito flutuante se apresentou estável durante 7 ciclos de reuso e manteve níveis de degradação superiores a 80%. A remoção de carbono orgânico total alcançou níveis de 37,3% (TZ) e 58,2% (MB). Além dessas evidências reais, a contribuição de esferas flutuantes de TiO_2 para o processo fotocatalítico é a condução por radiação solar, evitando assim os altos custos operacionais das lâmpadas UV, tornando-se um excelente exemplo do uso de recursos energéticos sustentáveis. Características marcantes do fotocatalisador flutuante de $\text{TiO}_2\text{-NaOB/CaAlg}$ como a fácil separação do líquido tratado e sua

reciclabilidade, contribuem para que esses sistemas fotocatalíticos se tornem mais prospectivos.

**CAPÍTULO 4: ENCAPSULAMENTO DA MISTURA DOS EXTRATOS DA CASCA
LIOFILIZADA DE JABUTICABA E DE PRÓPOLIS EM ESFERAS DE ALGINATO
DE CÁLCIO**

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo encapsular no hidrogel de alginato de cálcio compostos fenólicos extraídos da casca da fruta nativa brasileira jabuticaba Sabará (*Plinia Cauliflora*) e do própolis Tubuna produzido por abelhas nativas do Brasil sem ferrão (*Scaptotrigona bipunctata*). As partículas encapsuladas possuem benefícios potenciais para a saúde humana, já que apresentam alto potencial antioxidante e coloração intensa devido as antocianinas, tornando-se atrativas para substituir corantes sintéticos. O encapsulamento do extrato (2:1, jabuticaba:própolis) em alginato foi conduzido por gelificação ionotrópica através do gotejamento do gel obtido em solução de CaCl_2 . Ambos os extratos brutos e a mistura de extratos foram caracterizados quanto ao TPC - conteúdo fenólico total (Folin-Ciocalteu), a AA - atividade antioxidante (DPPH e ABTS) e a TMAC - concentração total de antocianinas monoméricas (método do pH diferencial). A eficiência de encapsulamento das esferas com extrato de jabuticaba e própolis em alginato (JPE/alginato) foi significativa, com 98% de polifenóis totais e 89% de antocianinas monoméricas. As partículas esféricas obtidas apresentaram superfície lisa com diâmetro médio entre 200 e 250 μm . O estudo de liberação *in vitro* mostrou que as esferas JPE/alginato desintegraram completamente em pH 7,4 (pH intestinal), mas mantiveram resistentes em pH gástrico (1,2), apresentando liberação lenta de 40% após 240 minutos. Esse estudo relata o encapsulamento dessa mistura em polímero de alginato e pode contribuir para a utilização de uma importante fonte de compostos bioativos, com forte potencial pigmentante das antocianinas, constituindo uma alternativa aos corantes naturais e uma opção para o desenvolvimento de um aditivo saudável para alimentos e bebidas.

Palavras-chave: *Plinia cauliflora* (Mart.) Kausel; *Scaptotrigona bipunctata*; antocianinas; polifenólicos, encapsulamento em alginato.

1.INTRODUÇÃO

Existe um interesse crescente em reduzir o uso de corantes sintéticos em alimentos e bebidas, substituindo-os por corantes naturais; devido ao fato de que os corantes artificiais e seus contaminantes podem ser carcinogênicos e/ou neurotóxicos para seres humanos (GUO et al., 2018). Além disso, a indústria de alimentos vem desenvolvendo produtos alimentícios ricos ou enriquecidos com antioxidantes naturais, pois apresentam benefícios importantes na prevenção de doenças cardiovasculares, câncer e distúrbios neurodegenerativos (GIULIANI et al., 2016; LI et al., 2015; YOUSUF et al., 2016).

As antocianinas são corantes naturais encontradas em frutas e vegetais de cor roxa, vermelha ou azul. Exibem atividade antioxidante e propriedades antialérgicas, antivirais, anti-inflamatórias e vasodilatadoras; são citotóxicas contra células cancerígenas e inibem enzimas oxidativas e inflamatórias (NERI-NUMA et al., 2018).

A jabuticaba é uma fruta nativa da Mata Atlântica brasileira e muito conhecida na América do Sul. Chamada de “*berry* brasileira”, a jabuticaba é uma fruta globulosa e altamente perecível, que pode ser consumida *in natura* ou processada como suco, geleia e vinho (ABE et al., 2012; TEIXEIRA et al., 2019; WU et al., 2013).

A jabuticaba possui a casca com coloração vermelha-escura intensa, e é uma fonte rica em antocianinas, ácidos fenólicos e flavonoides. Por isso, a jabuticaba e os seus extratos estão recebendo considerável atenção em pesquisas relacionadas a compostos bioativos (ABE et al., 2012; ALBUQUERQUE et al., 2020; CABRAL et al., 2018; PLAGEMANN et al., 2012; SALOMÃO et al., 2018; SILVA et al., 2014; ZHAO et al., 2019a).

As antocianinas presentes na fruta estão concentradas principalmente na casca (ALBUQUERQUE et al., 2020). A casca normalmente não é usada como fonte primária de alimento, mas pode ser usada para produzir extratos ricos em antocianinas, destinados à indústria de bebidas (RODRIGUES et al., 2015). O extrato da casca de jabuticaba pode ser usado como um ingrediente ativo para alimentos e bebidas, a fim de torná-los funcionais. Além disso, apresentam potencial para substituir corantes alimentícios artificiais como o vermelho 40, *Ponceau 4R*, eritrosina e *Bordeaux S*.. No entanto, a estrutura instável da molécula de antocianina limita a sua aplicação devido à sua degradação em condições adversas como altas temperaturas, presença de luz, oxigênio, e pH acima de 2 (DAMODARAN et al., 2010).

O própolis é uma substância resinosa com uma composição química complexa, de cores e consistência variadas, coletado por abelhas de várias fontes vegetais. As abelhas Tubuna (*Scaptotrigona bipunctata*) são nativas do Brasil e popularmente conhecidas como meliponinas ou "abelhas indígenas sem ferrão". O própolis é rico em óleos essenciais e componentes fenólicos, e apresenta altos níveis de atividade antioxidante, antibacteriana, anti-inflamatória e antitumoral (ELBAZ et al., 2016; JANSEN-ALVES et al., 2019). Com uma variedade de aplicações na preservação de alimentos, essas propriedades biológicas são benéficas para a saúde humana ao se consumir derivados de própolis (ANDRADE et al., 2018; LAVINAS et al., 2019; SAWAYA, 2009). Embora o própolis contenha muitos compostos bioativos (flavonoides, ácidos fenólicos, aldeídos e cetonas), a sua aplicação como aditivo alimentar também é limitada pela baixa biodisponibilidade oral. O própolis administrado por via oral é rapidamente degradado no organismo, principalmente no trato gastrointestinal (ELBAZ et al., 2016), impedindo que seus compostos bioativos sejam totalmente absorvidos pelo corpo. Além disso, devido ao sabor e o aroma fortes impedem ou dificultam sua aplicação direta. Sendo assim, existe a necessidade de se desenvolver novas abordagens ou de melhorar as existentes, para que o seu potencial natural seja aproveitado.

Uma estratégia para preservar as propriedades benéficas dessas fontes naturais é a incorporação de seus extratos em matrizes poliméricas para melhorar a estabilidade e a biodisponibilidade (CAI et al., 2019; ESFANJANI; JAFARI, 2017; GHAJARI et al., 2017; JANSEN-ALVES et al., 2019; LI et al., 2015; LUPO et al., 2015; MENIN et al., 2018). O encapsulamento pode melhorar os sistemas de liberação de compostos bioativos, proporcionando a liberação prolongada e controlada de ingredientes alimentares naturais (ZHU, 2017; ZHU et al., 2018). Além de proteger os compostos bioativos contra a degradação durante o armazenamento e processamento, o encapsulamento pode ainda ajudar a mascarar odores ou sabores adstringentes (GHAJARI et al., 2017).

Os materiais utilizados para encapsular os compostos bioativos incluem o alginato de sódio, um polímero biodegradável, biocompatível e de natureza não tóxica (NIKOO et al., 2018). É produzido naturalmente por algas marinhas marrons ou pela biossíntese bacteriana, e sua estrutura molecular é formada por copolímeros binários lineares de ácido α -D-manurônico (bloco M) e de ácido β -L-gulurônico (bloco G) em proporções variadas unidos por ligações glicosídicas 1 \rightarrow 4 (DRAGET et al., 2005). A

formação de esferas ou cápsulas de alginato ocorre na presença de cátions bivalentes em um processo conhecido como gelificação ionotrópica. Os grupos carboxílicos livres reagem com o cátion Ca^{2+} fazendo a ponte entre as duas cadeias poliméricas (gulunorato ou bloco G e manuronato ou bloco M), a fim de estabilizar a rede e formar cápsulas estáveis do hidrogel (BLANDINO et al., 1999; GRANT et al., 1973; PATEL et al., 2017; ROOPA; BHATTACHARYA, 2008; VELINGS; MESTDAGH, 1995). A gelificação pode ser realizada com a técnica de gotejamento, com uma pipeta ou seringa, formando esperas ou cápsulas de alginato (LUPO et al., 2015). Além de sua fácil execução, essa técnica evita solventes orgânicos e altas temperaturas, e não requer equipamentos robustos para sua implementação (AGUIRRE CALVO et al., 2017; NIIZAWA et al., 2019). Diante disso, o alginato é uma opção promissora para o encapsulamento de compostos altamente instáveis, como as antocianinas e os compostos fenólicos. As cápsulas ou esferas podem ser usadas diretamente como ingrediente ou podem ser incorporadas em um processo tecnológico subsequente com potencial para aplicações industriais (AGUIRRE CALVO et al., 2017).

É a primeira vez que o extrato da casca de jabuticaba, rico em antocianinas, é combinada com o extrato de própolis de abelha nativa sem ferrão e, a mistura de extratos resultante, é encapsulada por gelificação ionotrópica em alginato, permitindo o seu uso como aditivo natural corante e como fonte rica em antioxidantes. O encapsulamento em alginato protege as antocianinas da degradação mantendo a sua coloração característica, bem como protege os compostos fenólicos garantindo a sua estabilidade até a liberação final.

Neste estudo, os extratos obtidos foram caracterizados quanto à atividade antioxidante (AA), concentração de antocianinas monoméricas (TMAC), e concentração de compostos fenólicos totais (TPC). O perfil de compostos voláteis foi investigado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS). Também foi realizada uma investigação do perfil de liberação das antocianinas encapsuladas, em condições de pH gastrointestinais simulados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 REAGENTES

O alginato de sódio, ácido gálico, reagente de Folin-Ciocalteu, ABTS, DPPH e Trolox foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA). Acetato de sódio, carbonato de sódio anidro, cloreto de potássio e persulfato de potássio foram adquiridos da Anidrol (São Paulo, Brasil). O acetato de etila (grau HPLC) foi adquirido da VWR Chemicals (Briare, França).

2.2 PREPARAÇÃO DE EXTRATOS

O própolis bruto coletado em março de 2019, foi doado por um meliponário localizado próximo ao parque Bosque II, uma reserva nativa com floresta do Bioma Mata Atlântica localizada na cidade de Maringá, Paraná (coordenadas geográficas: 23.4318698 e -51.9440141)(Figura 4.1). O própolis bruto foi moído em moinho de café manual (Botini, Brasil) e 20 g do pó seco resultante foi misturado à solução de etanol 70% (v/v) (FIANCO et al., 2013; KESKIN et al., 2019) e mantido ao abrigo de luz por 48 horas. A proporção de própolis moído e de solvente foi de 1:25 (m/v). Após maceração, o extrato foi submetido ao ultrassom (1440 DA Biodont, Brasil), com frequência de 40 kHz, por 1 hora (ANDRADE et al., 2018). A solução foi refrigerada a 18°C e filtrada em funil Buchner com filtro de microfibras de vidro, acoplado a um Kitassato e à uma bomba de vácuo. O filtrado final foi evaporado e concentrado em um evaporador rotativo (Fisatom, Brasil) a 40°C sob pressão reduzida, resultando em 40 mL de extrato de própolis (PE). O extrato foi armazenado em frasco âmbar a -20°C para posteriores análises e procedimentos.

FIGURA 4.1 - PRÓPOLIS BRUTO; PRÓPOLIS MOÍDO E EXTRATO PE



Os frutos da jabuticaba Sabará (*Plinia cauliflora*) foram adquiridos em um mercado local de frutas e vegetais de Curitiba (CEASA-Curitiba, Brasil) (Figura 4.2).

Os frutos foram lavados com água corrente e despulpados manualmente. A casca foi liofilizada (Liotop L101, Brasil) a $-54\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $20\text{ }\mu\text{Hg}$ até atingir massa constante. Cerca de 20 g de casca liofilizada foi fragmentada e adicionada a uma solução hidroalcolica 70% (v/v) acidificada (ROCHA et al., 2019). O pH final da solução extratora foi ajustado para 2,4. A proporção de casca liofilizada e solvente foi de 1:25 (m/v). Esse extrato foi macerado sob refrigeração e proteção contra a luz por 48 horas com posterior sonicação (1440 DA Biodont, Brasil) por 1 hora. O filtrado final foi concentrado em um evaporador rotativo (Fisatom, Brasil) a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob pressão reduzida e resultou em 200 mL de extrato de jabuticaba (JE). O extrato foi armazenado em frasco âmbar a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para análises posteriores. Os extratos de jabuticaba (JE) e de própolis (PE) foram misturados a uma proporção volumétrica de 2:1 (JE/PE) para obter a mistura de extratos (JPE).

FIGURA 4.2 – FRUTOS DA JABUTICABA SABARÁ, CASCAS LIOFILIZADAS E EXTRATO ETANÓLICO JE



2.2.1 Composição centesimal e análise de minerais

A composição centesimal da casca liofilizada de jabuticaba e do própolis foi determinada. A umidade foi determinada mediante secagem direta em estufa a 105°C (IAL, 2008). As cinzas das amostras foram analisadas de acordo com método gravimétrico nº 940.26 AOAC (2005) após incineração em mufla a 550°C . A proteína bruta foi determinada pela análise do nitrogênio da amostra pelo processo de Kjeldahl, de acordo com a metodologia nº 991.20 da AOAC (2000). O experimento consistiu em três etapas: digestão com ácido sulfúrico, destilação por arraste de vapor da amônia e titulação com ácido clorídrico. O teor de lipídeos totais foi determinado por meio da extração Soxhlet a quente da amostra bruta triturada com éter dietílico de acordo com a metodologia nº 920.39.C da AOAC (2005). O teor de fibra alimentar total foi realizado

conforme método enzimático-gravimétrico, metodologia n° 985.29 da AOAC (2005) com os reagentes SIGMA TDF-100A Kit – *Total Dietary Fiber Assay Kit*. O teor de carboidratos totais foi calculado pelo método da diferença existente entre cem (100%) e o teor de proteínas, lipídios, cinzas, fibras alimentares e umidade (FAO; WHO, 1997).

A determinação dos teores de macro e microelementos minerais da casca liofilizada da jabuticaba foi realizada por espectrometria de absorção atômica em analisador elementar CHNS (Vario Macro Cube, Elementar, Alemanha). Para a determinação dos micronutrientes cobre, ferro, manganês e zinco em solução, foi utilizada a mistura de gás ar-acetileno (SILVA, 1999) e para os macronutrientes cálcio e magnésio foi usada uma solução de óxido de Lantânio 5% (SARRUGE; HAAG, 1974). As amostras foram submetidas a digestão nitro perclórica, conforme metodologia de Nogueira e Souza (2005). A concentração de potássio foi determinada pela leitura direta em fotômetro de chama após diluições adequadas, a partir da digestão nitro-perclórica (SILVA, 1999). O fósforo foi determinado pelo método de complexação do íon ortofosfato (PO_4^{3+}) e a concentração do fósforo contido na amostra foi associado a leitura espectrofotométrica em 660 nm (NOGUEIRA; SOUZA, 2005). Todas as amostras foram analisadas em triplicata e os resultados expressos em mg do mineral correspondente por 100 g de amostra (base seca).

2.3 DETERMINAÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS (TPC)

A concentração de compostos fenólicos totais (TPC) dos extratos foi determinada pelo método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965) com pequenas modificações. Os extratos (0,2 mL) foram misturados a 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu (2N), 2 mL de Na_2CO_3 a 15% (m/v) e 5 mL de água destilada. As leituras de absorbância a 760 nm foram realizadas após 120 minutos de incubação no escuro. A curva padrão foi preparada substituindo as amostras (extratos) por ácido gálico com concentrações que variaram de 1,5 a 10,0 mg/mL. Os resultados da concentração de fenólicos totais foram expressos em mg de ácido gálico (GAE)/g de amostra.

2.3.1 Perfil de compostos voláteis dos extratos

Os extratos aquosos de jabuticaba (JE), própolis (PE) e da mistura JPE (2:1 jabuticaba:própolis) foram submetidos à extração líquido-líquido para a análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS). Cada extrato (585 µL) foi adicionado a um frasco de 2 mL, juntamente com 175 µL de água ultrapura e 450 µL de acetato de etila. A mistura foi agitada em vórtex por 2 minutos e, após separação de fases, a camada orgânica superior foi coletada para injeção no sistema cromatográfico. O sistema utilizado para a análise qualitativa de GC-MS consistiu em um cromatógrafo em fase gasosa GCMS2010 Plus acoplado a um espectrômetro de massa do tipo triplo quadropolo TQ8040 (Shimadzu, Japão), equipado com uma coluna ZB-5MS (30 m x 0,25 mm ID, 0,25 µm de espessura de filme) e amostrador automático AC 5000. Para os parâmetros do método, um volume de amostra (1 µL) foi injetado no modo *split* (razão de divisão 1:10) utilizando hélio como gás de arraste, com vazão de 1 mL/min. A temperatura do injetor foi ajustada em 250 °C e o programa de aquecimento da coluna foi conduzido da seguinte forma: 50 °C, mantido por 4 minutos, 10 °C/minuto a 280 °C, mantido por 3 minutos. A temperatura da linha de transferência foi ajustada para 300 °C e a temperatura da fonte de íons foi ajustada para 250 °C. A ionização foi obtida por impacto de elétrons (70 eV) e a aquisição foi realizada no modo de varredura na faixa de 50-650 m/z. Os compostos foram então identificados de acordo com a Biblioteca Espectral de Massa NIST 14.

2.4 ENCAPSULAMENTO DOS EXTRATOS

As esferas foram preparadas por gelificação ionotrópica de acordo com metodologia relatada anteriormente (DALPONTE et al., 2016, 2019). A mistura de extratos de jabuticaba e própolis (2:1) foi adicionada a uma solução de alginato de sódio a 3% (m/m), homogeneizada em agitador magnético durante 4 horas (Figura 4.3). A solução foi gotejada, com o auxílio de uma bomba peristáltica, através de uma ponteira de micropipeta de 200 µL (diâmetro interno de 1,2 mm) em uma solução de CaCl₂ a 4% (m/m) na velocidade de 100-130 gotas/minuto. Esse procedimento foi realizado à temperatura ambiente, ao abrigo de luz e sob agitação suave. As esferas produzidas foram mantidas em solução de CaCl₂ por 30 minutos, e depois, coletadas com uma peneira e lavadas várias vezes com água destilada para remover todo o

cloreto de cálcio que não reagiu. As esferas foram secas em estufa a 40°C por 24 horas.

2.5 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA)

A avaliação da atividade antioxidante (AA) *in vitro* dos extratos JE, PE e JPE, encapsulados e não encapsulados, foi realizada pela avaliação da captura de radicais DPPH (BRAND-WILLIAMS et al., 1995) e ABTS (RE et al., 1999). Resumidamente, foram misturados 100 µL da amostra a 3,9 mL da solução metanólica de DPPH (0,06 mM) e realizadas as leituras de absorvância (Shimadzu, UV-1800) em 515 nm após 30 minutos de reação ao abrigo de luz.

Para o ensaio do radical ABTS, a solução salina de ABTS (7 mM) foi misturada à solução de persulfato de potássio (140 mM) e mantida no escuro à temperatura ambiente por 16 horas a fim de permitir a geração completa do radical. Após este período, um tampão de acetato de sódio (80 mM) foi utilizado para ajustar a absorvância do reagente ABTS. Posteriormente, 3 mL desse reagente foram adicionadas a 30 µL da amostra e a mistura foi mantida no escuro por 30 minutos, ao abrigo de luz. A absorvância foi medida em 734 nm com tampão de acetato de sódio como branco.

Ambas as análises DPPH e ABTS foram realizadas em triplicata e expressos como equivalentes de Trolox ou µM de TEAC/g, calculados a partir de uma curva padrão.

FIGURA 4.3 - ENCAPSULAMENTO DA MISTURA DE EXTRATOS (JABUTICABA:PROPOLIS, 2:1) EM ALGINATO DE CÁLCIO POR GOTEJAMENTO



2.6 CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS (TMAC)

A concentração de antocianina monomérica (TMAC) foi determinada pelo método pH diferencial (GIUSTI; WROLSTAD, 2001). Este método consiste em preparar duas diluições da amostra em dois sistemas tampão: cloreto de potássio pH 1,0 (0,025 mol/L) e acetato de sódio pH 4,5 (0,4 mol/L). As diluições foram mantidas em repouso por 15 minutos para estabilização, e as leituras de absorvância foram realizadas no comprimento de onda máximo das antocianinas (λ_{max}) e em 700 nm usando água destilada como branco. A absorvância da amostra diluída (A) foi então determinada pela Equação 1:

$$A = (A_{\lambda_{max}} - A_{700})_{pH\ 1.0} - (A_{\lambda_{max}} - A_{700})_{pH\ 4.5} \quad (1)$$

A concentração de antocianinas monoméricas totais na amostra original foi calculada pela Equação 2:

$$TMAC\ (mg/L) = \frac{A \times MW \times DF \times 1000}{\epsilon \times 1} \quad (2)$$

em que, MW é o massa molecular (MW = 449,2 g/mol) e ϵ é a absortividade molar (26.900 L/mol.cm) da antocianina predominante - cianidina-3-glucosídeo - e DF é o fator de diluição, assumindo caminho óptico de 1 cm. A cianidina-3-glicosídeo é usada como forma de expressar os resultados de antocianinas monoméricas totais devido à sua presença majoritária em frutos de coloração vermelho-violeta (OLIVAS-AGUIRRE et al., 2016).

2.7 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS JPE/ALGINATO

A morfologia das esferas foi caracterizada em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA LMU (Cambridge, Reino Unido) após ser revestida com ouro. Os espectros infravermelho foram obtidos em espectrômetro FT-IR (Vertex 70, Bruker, Alemanha) em conjunto com reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram registrados na faixa de número de onda de 4000-400 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} .

2.8 EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO EE(%)

Para a determinação da eficiência de encapsulamento, os teores TPC e TMAC foram levados em consideração. Foram testados dois métodos: (1) método baseado na dissolução completa das esferas em solução de citrato de sódio a 5% (m/v) em um agitador Dubnoff por 2 horas a 37°C e 100 rpm (DELADINO et al., 2008); e (2) método alternativo baseado na concentração de antocianina não encapsulada.

A eficiência de encapsulamento proposta por Deladino e colaboradores (2008) (EE%) foi calculado conforme Equação 3:

$$EE(\%) = \frac{\text{massa de antocianina encapsulada}}{\text{massa inicial de antocianinas}} \times 100 \quad (3)$$

onde a massa de antocianinas encapsulada é a quantidade de antocianinas determinada ao dissolver totalmente a esfera de alginato na solução de citrato de sódio; e a massa inicial de antocianinas é a quantidade de antocianinas no extrato usado para o encapsulamento.

No método alternativo, a concentração de antocianina encapsulada foi indiretamente avaliada pela medição do teor de antocianina na solução de CaCl₂, ou seja, a quantidade não aprisionada nas esferas de alginato. A solução de CaCl₂ com antocianinas foi determinada pelo método do pH diferencial (Seção 2.7). Nesse caso, a eficiência de encapsulamento EE (%) foi determinado pela Equação 4:

$$EE(\%) = \frac{\text{mg no extrato/mL} - \text{mg não encapsulada/mL}}{\text{mg no extrato/mL}} \times 100 \quad (4)$$

O teor de compostos fenólicos também foi monitorado na solução de CaCl₂ e a eficiência do encapsulamento foi determinada pela Equação 4, considerando o conteúdo fenólico total no extrato (mg GAE/mL) e o não encapsulado (mg GAE/mL).

2.9 ESTUDOS DE LIBERAÇÃO DE TMAC

Para a liberação do extrato JPE das esferas de alginato, o sistema foi exposto à condição simulada de pH gastrointestinal. Cerca de 5 gramas de esferas JPE/alginato foram imersas em béquer contendo 10 mL de ácido clorídrico 0,1 N (pH

1,2, semelhante ao estômago) e de tampão cloreto de potássio (pH 7,4, semelhante ao intestino delgado). As amostras foram incubadas por 240 minutos em banho shaker a 37 °C e agitação leve de 100 rpm. Em intervalos de tempo específicos (0, 10, 20, 30, 60, 120 e 240 minutos), a solução sobrenadante foi analisada pelo pH diferencial. A concentração de antocianinas monoméricas totais (TMAC) nas amostras foi determinada e a liberação foi calculada como um valor percentual.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como a casca da jabuticaba normalmente constitui a parte não comestível da fruta, é portanto, descartada como um resíduo por muitos consumidores. Cerca de 32,1% da massa do fruto fresco corresponde à casca. Esse percentual é significativo para ser desperdiçado como resíduo uma vez que contém valor nutricional e biológico importante. Para entender os benefícios potenciais da casca foi realizada a sua análise de composição centesimal e mineral.

A composição mineral (Tabela 4.1) revelou que a casca da jabuticaba é uma fonte importante de K ($1410,0 \pm 10,0$ mg/100 g), Mn ($18,4 \pm 1,5$ mg/100 g), Cu ($1,2 \pm 0,0$ mg/100 g), Fe ($8,7 \pm 0,9$ mg/100g) e Zn ($4,9 \pm 0,1$ mg/100 g). Como já relatado, o potássio é o mineral mais abundante no fruto e, é encontrado principalmente na casca (ALEZANDRO et al., 2013; LIMA et al., 2011b). Micronutrientes como o magnésio também se destacam na casca da jabuticaba ($186,1 \pm 11,12$ mg/100g) e estudos têm sugerido que esse mineral pode ter um papel importante no processo de mudança de cor dos pigmentos fenólicos, especialmente as antocianinas (ALEZANDRO et al., 2013).

A composição centesimal da casca de jabuticaba liofilizada é apresentada na Tabela 4.2, e indica que os carboidratos totais são os principais constituintes (68% em massa); em que quase 20% são fibras alimentares. Proteínas (3,44%), cinzas (2,59%) e lipídios (1,15%) são os constituintes em proporções menores.

TABELA 4.1 - COMPOSIÇÃO MINERAL DA CASCA LIOFILIZADA DA JABUTICABA SABARÁ

Composição mineral	Valores (mg/100g)
Fósforo	145,0 ± 1,0
Potássio	1410,0 ± 10,0
Cálcio	566,7 ± 33,3
Magnésio	186,1 ± 11,12
Cobre	1,21 ± 0,04
Ferro	8,67 ± 0,9
Manganês	18,40 ± 1,51
Zinco	4,95 ± 0,08

As amostras de própolis apresentaram teor de 0,75% de umidade, 4,41% de cinzas totais, 32,49% de lipídeos e 0,92% de proteínas. Os carboidratos totais ou disponíveis totalizaram 55,7%, e destes 5,73% estão contabilizados como fibra alimentar (Tabela 4.2).

TABELA 4.2 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DA CASCA LIOFILIZADA DA JABUTICABA E DO PROPOLIS EM BASE SECA (g/100g)

Parâmetro	Valor médio ± desvio padrão	
	Casca liofilizada Jabuticaba	Própolis <i>Scaptotrigona Bipunctata</i>
Umidade	4,59 ± 0,31	0,75 ± 0,01
Cinzas totais	2,59 ± 0,14	4,41 ± 0,033
Lipídeos	1,15 ± 0,09	32,49 ± 3,53
Proteínas	3,44 ± 0,07	0,92 ± 0,01
Fibras alimentares	19,93 ± 0,40	5,73 ± 0,10
Carboidratos	68,3	55,7

3.1 CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TPC) E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA)

Estudos já confirmaram o alto teor de compostos fenólicos na casca de jabuticaba e no própolis quando analisados seus extratos individuais, bem como seu potencial antioxidante (ABE et al., 2012; ALBUQUERQUE et al., 2020; ANDRADE et al., 2018; CABRAL et al., 2018; KESKIN et al., 2019; LEITE-LEGATTI et al., 2012). Neste estudo, os valores encontrados para a concentração de compostos fenólicos totais (TPC) e atividade antioxidante (AA) são apresentados na Tabela 4.3.

A alta concentração de fenólicos encontrada no extrato da casca liofilizada da jabuticaba (JE) 112,2 ± 9,4 mg de GAE/g também foi relatada por outros autores que obtiveram rendimentos de 80,9 a 92,8 mg GAE/g (LEITE-LEGATTI et al., 2012; LENQUISTE et al., 2015; REYNERTSON et al., 2006; RODRIGUES et al., 2015) em

diferentes condições de extração. Para o extrato de própolis (PE) o TPC foi de $6,8 \pm 0,1$ mg de GAE/mL de extrato, considerado abaixo do que já foi encontrado na literatura (BUTELLI FIANCO et al., 2013); cuja concentração de fenólicos foi de 6,06% ou 60,6 mg de GAE/g de extrato de própolis da mesma abelha. Diferenças podem ser atribuídas à composição química do própolis que pode variar significativamente, dependendo das regiões geográficas, bem como do tempo de coleta (ANDRADE et al., 2017), da preferência coletora das abelhas e, também da metodologia e condições empregadas na obtenção dos extratos.

A mistura de extratos JPE apresentou $20,0 \pm 0,6$ mg de GAE/mL, superior à soma dos dois extratos individualmente. Por um teste de Tukey foi constatado que a soma da concentração de fenólicos de ambos os extratos (JE+JPE), é estatisticamente diferente e inferior ao valor obtido para a mistura (JPE). Com essa constatação, pode-se inferir que ambos os extratos possuem compostos que não se perturbam, pelo contrário, sua combinação aumenta o conteúdo de fenólicos totais. No entanto, essa premissa só é válida porque foi empregado o mesmo método indireto de determinação para a concentração dos compostos fenólicos totais para todos os extratos. Outra possibilidade para o aumento do resultado pode ser atribuída ao fato de a mistura poder hidrolisar alguns heterosídeos e expor alguns dos grupos OH e, conseqüentemente, esses grupos livres podem interagir com o reagente Folin-Ciocalteu, aumentando os valores encontrados para a mistura.

Quanto à atividade antioxidante analisada, o extrato da casca da jaboticaba (JE) apresentou altos valores para AA para ambos os métodos de ABTS e DPPH (Tabela 4.3). O ensaio com o radical ABTS resultou na elevada atividade antioxidante de $1486,3 \pm 8,1$ μmol de TEAC/g de casca liofilizada. A literatura reporta valores na faixa de 723,84 a 945,8 μmol de TEAC/g de casca liofilizada de jaboticaba (LEITE-LEGATTI et al., 2012). O extrato de própolis (PE) apresentou $6,21 \pm 0,51$ μmol de TEAC/mL e a mistura JPE $228,6 \pm 5,5$ μmol de TEAC/mL de extrato.

Pelo método do radical DPPH, os extratos JE e PE apresentaram $28,7 \pm 0,4$ μmol de TEAC/mL e $9,35 \pm 0,3$ μmol de TEAC/mL, respectivamente. Estes valores também estão de acordo com outros trabalhos (DA SILVA et al., 2017; JANSEN-ALVES et al., 2019; SILVA et al., 2014). Finalmente, o extrato JPE apresentou atividade antioxidante de $49,0 \pm 0,6$ μmol de TEAC/mL de extrato.

Vale ressaltar que quando os extratos foram misturados, as respostas para a atividade antioxidante (AA) foram superiores e apresentaram diferença significativa (p

<0,05), quando comparados à soma das respostas individuais de JE e JP. Esse fato é explicado pelo aumento do teor de compostos fenólicos totais na mistura, que levou ao aumento da atividade antioxidante tanto por DPPH quanto por ABTS.

Estudos indicam que pode ocorrer um efeito sinérgico, ao combinar extratos naturais, na atividade antioxidante (SONAM; GULERIA, 2017; WANG et al., 2011). As interações entre diferentes componentes antioxidantes podem ser sinérgicas (o efeito combinado de dois componentes é muito maior que a soma dos efeitos de cada agente analisado isoladamente), aditivo (o efeito combinado de dois ou mais componentes é igual à soma do efeito de cada agente analisado isoladamente) ou antagônico (oposto ao sinergismo). Pode ser bem-sucedido o uso de combinações de antioxidantes as quais produzem um efeito sinérgico, mas os mecanismos responsáveis pela atividade antioxidante sinérgica ainda não são totalmente compreendidos devido à natureza complexa dos extratos vegetais (FREEMAN et al., 2010).

Foi relatado que o composto α -tocoferol tem um efeito sinérgico com outros antioxidantes, como os polifenóis (THOO et al., 2013; TUCKER; TOWNSEND, 2005; ZHOU et al., 2000). Além disso, a sinergia entre fitoquímicos, principalmente polifenóis, se apresenta em diferentes níveis, desde o aumento da atividade antioxidante até a redução da incidência e crescimento de tumor (VAN BREDA; DE KOK, 2018). Segundo Luís e colaboradores (2018) um fator que contribui significativamente para a existência de efeitos sinérgicos nas misturas é o número total de anéis aromáticos. Os anéis aromáticos conferem ao composto sua estrutura de ressonância, devido à deslocalização dos elétrons nas moléculas. Quando diferentes compostos aromáticos são misturados, seus elétrons podem ser deslocalizados de um composto para outro e assim, podem reagir facilmente com os radicais livres levando a efeitos sinérgicos (LUÍS et al., 2018).

Notavelmente, a mistura dos extratos JPE é uma mistura complexa e em misturas complexas o efeito combinado dos compostos bioativos pode resultar em um efeito biológico maior ou menor que o efeito cumulativo de cada composto único (VAN BREDA; DE KOK, 2018). Em relação aos extratos brutos de plantas alimentares ou produtos à base de ervas, existem poucas informações sobre a interação entre seus constituintes (DARAMOLA, 2018; VAN BREDA; DE KOK, 2018) e, até o momento, nenhum estudo relatou a interação entre os extratos de própolis e de jabuticaba;

portanto, dados adicionais são necessários para avaliar completamente os efeitos da ocorrência de sinergismo.

TABELA 4.3 - COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TPC) E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA) DETERMINADOS POR DPPH E ABTS DO EXTRATO DE JABUTICABA PURO (JE), DO EXTRATO DE PRÓPOLIS PURO (PE) E DA MISTURA DE EXTRATOS (JPE)

Extrato	TPC (mg GAE)	AA por ABTS ($\mu\text{mol TEAC}$)	AA por DPPH ($\mu\text{mol TEAC}$)
Jabuticaba (JE)	$112,3 \pm 9,4 \text{ mg/g}^a$	$1486,3 \pm 8,1 \mu\text{mol/g}^a$	$344,7 \pm 6,2 \mu\text{mol/g}^a$
	$9,34 \pm 0,78 \text{ mg/mL}^b$	$123,6 \pm 0,7 \mu\text{mol/mL}^b$	$28,7 \pm 0,4 \mu\text{mol/mL}^b$
Própolis (PE)	$18,6 \pm 0,3 \text{ mg/g}^a$	$17,1 \pm 1,4 \mu\text{mol/g}^a$	$25,7 \pm 0,8 \mu\text{mol/g}^a$
	$6,76 \pm 0,11 \text{ mg/mL}^b$	$6,21 \pm 0,51 \mu\text{mol/mL}^b$	$9,35 \pm 0,3 \mu\text{mol/mL}^b$
Mistura (JPE)	$143,5 \pm 4,8 \text{ mg/g}^a$	$1641 \pm 5,5 \mu\text{mol/g}^a$	$351,9 \pm 4,5 \mu\text{mol/g}^a$
	$20,0 \pm 0,7 \text{ mg/mL}^b$	$228,6 \pm 5,5 \mu\text{mol/mL}^b$	$49,0 \pm 0,6 \mu\text{mol/mL}^b$

^a mg GAE (ácido gálico equivalente) ou $\mu\text{mol TEAC}$ (Trolox equivalente) por g de amostra seca

^b mg GAE ou Trolox por mL de extrato

3.2 INVESTIGAÇÃO DO PERFIL DE COMPOSTOS VOLÁTEIS NOS EXTRATOS JE, PE E JPE

Os voláteis desempenham um papel fundamental na produção do sabor de produtos naturais, e sua identificação e determinação são importantes para garantir procedimentos de processamento que resultem em alta qualidade de aroma para o produto final (WU et al., 2013). Além disso, sabe-se que os terpenos apresentam importante atividade antioxidante e demonstraram possuir uma ampla gama de atividades biológicas para a proteção da saúde humana (GONZALEZ-BURGOS; GOMEZ-SERRANILLOS, 2012). Os compostos voláteis podem influenciar a atividade biológica dos extratos, conforme relatado por outros estudos; os terpenos voláteis têm um efeito citostático sinérgico, juntamente com os compostos fenólicos, contra as linhas de células tumorais, por exemplo. Auxiliam na geração de radicais adicionais, após a penetração nas células, interagindo com espécies reativas de oxigênio e agindo como pró-oxidantes, prevenindo efeitos citotóxicos (BAKKALI et al., 2008). Por essas razões, o perfil de compostos voláteis dos extratos foi investigado usando o método de GC-MS.

Para os compostos identificados pela cromatografia gasosa (GC-MS), sugere-se que não seja possível a análise quantitativa direta da composição de voláteis nos extratos, devido ao emprego de diferentes procedimentos de extração, separação e métodos de quantificação (ALVAREZ-SUAREZ, 2017). Então foi feita uma análise com base na frequência relativa dos compostos.

Na análise cromatográfica do extrato do própolis (PE) dentre os compostos identificados, os terpenos, álcoois, acetofenona e benzopirona foram os principais componentes voláteis. Apesar dos poucos estudos com abelhas sem ferrão na literatura; a classe dos terpenóides - principalmente os mono e sesquiterpenóides - são considerados os principais constituintes voláteis do própolis produzido por abelhas sem ferrão (LAVINAS et al., 2019). Os compostos identificados e classificados como terpenóides foram os monoterpenos: α -pineno, 3-careno, terpinen-4-ol e sobrerol - e os sesquiterpenos: aromadendrano-4,10-diol, α -nerolidol e oplopanona. Sabe-se que os compostos identificados como 3-careno, β -pineno, limoneno, α -pineno, o-cimeno, α -terpineol possuem alta atividade antimicrobiana; portanto, é também devido a esses compostos que o própolis possui atividade antimicrobianas e anti-inflamatória. Entre a classe de álcoois, o 2-feniletanol é responsável pelo sabor do mel e da flor (PLAGEMANN et al., 2012). A acetofenona ou piceol possui atividade antifúngica e antibacteriana (BOISARD et al., 2015; DE GROOT et al., 2014).). A benzopirona identificada foi o coumaran também relatado por Torres et al. (2008). É importante enfatizar que, até o momento, este é o primeiro estudo a relatar a presença de alguns compostos em própolis de abelhas sem ferrão *Scaptotrigona bipunctata* como: sobrerol, oplopanona, α -ionol e car-3-en-5-ona.

O (+)- α -pineno (4,53%) é responsável por um odor de pinho, enquanto o 3-careno (6,30%), é doce e picante. A vanilina (2,20%) e α -nerolidol (2,42%) dá aos extratos sabor doce e floral. Além disso, o limoneno (1,41%) possui descrição de *citrus* e terpênicos (SANABRIA et al., 2018). Entre a classe de álcoois, o etanol 2-fenil (3,33%) é responsável pelo sabor do mel e da flor (PLAGEMANN et al., 2012).

A composição da própolis pode variar de acordo com a origem floral e a localização geográfica (Tabela 4.4); e essas dependem principalmente das variações qualitativas e quantitativas de seus constituintes químicos característicos, fornecidos pelas fontes botânicas. Portanto, a diversidade química do própolis é ditada pelas condições fitogeográficas e pelas características climáticas; e finalmente, pelas espécies de abelhas envolvidas em sua produção. Além disso, a atividades biológica do própolis também podem variar de acordo com a preferência floral de cada espécie de abelha no momento da coleta de alimentos (néctar ou exsudato) (ÁVILA et al., 2018).

Os compostos fenólicos voláteis do própolis também foram relatados em estudos realizados com própolis de abelha sem ferrão usando GC-MS (ALDAY et al.,

2016; LAVINAS et al., 2019; TORRES et al., 2008). Ao comparar os resultados aqui obtidos com a literatura, é possível afirmar que há uma grande variação na composição fenólica do própolis de abelhas sem ferrão do Brasil e do mundo (Tabela 4.4); portanto, é necessário tratar cada própolis como um produto individual.

Entre os compostos identificados no extrato da jabuticaba (Tabela 4.5), os terpenos são a classe predominante e são os principais contribuintes para o sabor dos frutos da jabuticaba (PLAGEMANN et al., 2012). O diterpeno fitol seguido pelos sesquiterpenos 6-epi-shiobunol, τ -muurolol, τ -cadinol e δ -cadineno foram os terpenos identificados em maior parcela. O ácido graxo linoleico é um ácido orgânico importante e, junto ao fitol, constituem os principais compostos voláteis identificados. Dentre os fenólicos, o α -tocoferol é um micronutriente essencial que está presente na casca de jabuticaba (ALBUQUERQUE et al., 2020) e é uma fonte de vitamina E lipossolúvel; associado à prevenção de várias doenças por suas propriedades anti-inflamatórias e antioxidantes (TUCKER; TOWNSEND, 2005).

Os compostos voláteis α -muuroleno (1,09%), γ -cadineno (0,56%), δ -cadineno (2,95%) estão relacionados ao sabor amadeirado do extrato, derivado da casca da jabuticaba (PLAGEMANN et al., 2012; SANABRIA et al., 2018), e o composto τ -muurolol (5,95%) possui odor levemente apimentado (PLAGEMANN et al., 2012). Os terpenos também são considerados um dos principais contribuintes pelo sabor típico doce, ácido e levemente resinoso dos frutos de jabuticaba (PLAGEMANN et al., 2012)

A literatura apresenta informações da presença de alguns dos voláteis identificados, como: α -pineno, β -pineno, D-germacreno; δ -cadineno, τ -muurolol, fitol, α -muuroleno, espatulenol e τ -cadinol. No entanto, nesse estudo também foram identificados novos compostos, como cis-sabinol, shyobunol, 6-epi-shyobunol, car-3-en-5-ona, triacetina, oplopanona, longifolenaldeído e aspidinol (Tabela 4.5).

Os constituintes voláteis da mistura de extratos de jabuticaba e própolis (JPE) estão descritos na Tabela 4.6. O JPE apresentou a classe majoritária de compostos terpenos, nos quais os sesquiterpenos apresentaram áreas de pico relativas mais altas, representando 7,0% para o fitol, 4,60% para 6-epi-shyobunol, 4,35% para τ -muurolol e 2,67% para δ -cadineno; enquanto os compostos fenólicos são representados por pirogalol (8,79%) e α -tocoferol (2,44%). O ácido graxo essencial linoleico (8,93%) também é um importante composto identificado, que também foi relatado na casca do extrato de jabuticaba (LIMA et al., 2011b).

TABELA 4.4 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NO EXTRATO DE PRÓPOLIS (PE) DA ABELHA TUBUNA (continua)

Componente	T _r (min)	Fórmula molecular	CAS #	%A	Mass spectrum ions (m/z) ^{*2}	Referência	Local de origem
Terpenos							
monoterpenos							
(+)- α -pineno	7,073	C ₁₀ H ₁₆	7785-70-8	4,53	93, 91, 92 (136)	(BARBOSA, 2017; DE GROOT et al., 2014; KAMATOU et al., 2019; SIMIONATTO et al., 2012; TORRES et al., 2008)	Brasil, África do Sul, Europa
(-)- β -pineno	8,034	C ₁₀ H ₁₆	18172-67-3	1,64	93, 91, 69, 77, 79(136)	(BARBOSA, 2017; MASSARO et al., 2014; SIMIONATTO et al., 2012)	Brasil, Austrália
3-careno	8,661	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	6,30	93, 91, 79, 77, 92(136)	(KAMATOU et al., 2019)	África do Sul
o-cimeno	8,978	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	1,06	119, 91, 134 , 117, 115	(BANKOVA et al., 2014; BARBOSA, 2017; LAVINAS et al., 2019; TORRES et al., 2008)	Brasil, Europa
(+)-limoneno	9,073	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	1,41	68, 93, 67, 79, 94(136)	(BANKOVA et al., 2014; DE GROOT et al., 2014; LIMA et al., 2019; SIMIONATTO et al., 2012)	Brasil
isoborneol	11,626	C ₁₀ H ₁₈ O	124-76-5	0,50	95, 67, 69, 110, 121, 136(154)	(TORRES et al., 2008)	Brasil
terpinen-4-ol	11,756	C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	2,67	71, 93, 111, 136, 154	(BANKOVA et al., 2014; BARBOSA, 2017; DE GROOT et al., 2014; FERNANDES-SILVA et al., 2015; MASSARO et al., 2014; TORRES et al., 2008)	Brasil, Austrália, Europa
p-cimen-8-ol	11,831	C ₁₀ H ₁₄ O	1197-01-9	1,44	135, 91, 117, 65, 150	(BANKOVA et al., 2014)	Europa
α -terpineol	11,976	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	1,02	59, 93, 121, 136, 81(154)	(FERNANDES-SILVA et al., 2015; LIMA et al., 2019)	Brasil
(-)-verbenona	12,183	C ₁₀ H ₁₄ O	1196-01-6	1,73	107, 91, 135, 80, 150	(TORRES et al., 2008)	Brasil
p-ment-2-en-1,4-diol	13,443	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	374169 ^{*1}	2,33	109, 81, 127, 91, 119(170)	-	-
car-3-en-5-ona-sobrerol	13,690	C ₁₀ H ₁₄ O	81800-50-2	2,44	150 , 79, 135, 107, 91	-	-
1,2,4-triidroxi mentano	14,685	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	498-71-5	2,80	109, 59, 79, 137, 152(170)	-	-
2-acetoxi-1,8-cineol	16,113	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	22555-61-9	2,47	109, 127, 81, 71, 145(188)	-	-
2-acetoxi-1,8-cineol	17,835	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	72257-53-5	2,87	71, 108, 93, 67, 81(212)	(KAMATOU et al., 2019; TORRES et al., 2008)	Brasil, África do Sul
sesquiterpenos							
α -nerolidol	16,968	C ₁₅ H ₂₆ O	40716-66-3	2,42	69, 93, 107, 136, 121(222)	(CORDEIRO et al., 2015; SIMIONATTO et al., 2012)	Brasil
4,10-aromadendranodiol	18,940	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	384016 ^{*1}	3,08	119, 107, 93, 79, 162(238)	-	-
oplopanona	19,060	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	1911-78-0	2,88	135, 153, 71, 111, 107(238)	-	-
isoaromadendreno epóxido	20,488	C ₁₅ H ₂₄ O	159366 ^{*1}	1,08	107, 81, 91, 121, 71(220)	(BAYRAM et al., 2018)	Turquia
Compostos Fenólicos							
fenol	8,000	C ₆ H ₆ O	108-95-2	0,84	94 , 66, 65	(AL-ANI et al., 2018)	Europa
o-guaiacol	10,093	C ₇ H ₈ O ₂	90-05-1	0,70	109, 124 , 81, 53	(DE GROOT et al., 2014; LIMA et al., 2019)	Brasil, Europa

TABELA 4.4 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NO EXTRATO DE PRÓPOLIS (PE) DA ABELHA TUBUNA (continuação)

Componente	T _r (min)	Fórmula molecular	CAS #	%A	Mass spectrum ions (m/z) ^{*2}	Referência	Local de origem
Compostos Fenólicos							
3-etilfenol	11,425	C ₈ H ₁₀ O	620-17-7	2,51	107, 122 , 77, 79	(KAMATOU et al., 2019; TORRES et al., 2008)	Brasil, África do Sul
vanilina	14,875	C ₈ H ₈ O ₃	121-33-5	2,20	152 , 151, 109, 81, 123	(BILUCA et al., 2017; DE GROOT et al., 2014; POPOVA et al., 2017; TOMASZEWSKI et al., 2019)	Brasil, Estados Unidos, Europa
piceol (4-acetilfenol)	15,358	C ₈ H ₈ O ₂	99-93-4	5,46	121, 93, 136 , 65	(AL-ANI et al., 2018; ALDAY et al., 2016; BOISARD et al., 2015; DE GROOT et al., 2014)	Brasil, Europa, França
dihidroconiferil álcool	17,970	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	2305-13-7	3,35	137, 182 , 122, 106, 91	(ABD EL-HADY et al., 2007)	Egito
Álcoois							
2-etilhexanol	9,030	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	0,60	57, 55, 70, 83, 98(130)	(LAVINAS et al., 2019)	Brasil
álcool benzílico	9,138	C ₇ H ₈ O	100-51-6	4,78	79, 108 , 77, 107	(AL-ANI et al., 2018; KAMATOU et al., 2019; POPOVA et al., 2017)	Europa, Polônia, África do Sul
2-feniletanol	10,585	C ₈ H ₁₀ O	60-12-8	3,33	91, 92, 122 , 65, 57	(AL-ANI et al., 2018)	Europa
dimetilhexinediol	13,190	C ₈ H ₁₄ O ₂	142-30-3	1,34	109, 81, 127, 79, 91(142)	-	-
Outros							
coumaran	12,245	C ₈ H ₈ O	496-16-2	7,45	120 , 91, 119, 65	-	-
α-ionol	17,143	C ₁₃ H ₂₂ O	25312-34-9	1,69	95, 109, 81, 69, 138(194)	-	-
isobutil ftalato	20,301	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	6,01	149, 57, 104, 223, 167(278)	-	-
Não identificados				15,0			

T_r: tempo de retenção;

%A: área relativa;

*1 Número de identificação NIST;

*2 íons principais listados em ordem decrescente de intensidade; destacado em negrito o íon molecular e entre parênteses o íon molecular quando este não é um dos íons principais

TABELA 4.5 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NO EXTRATO DA CASCA DA JABUTICABA (JE)

(continua)

Componente	T _r (min)	Fórmula molecular	CAS #	%A	Mass spectrum ions (m/z) ²	Referência	Local de origem
Terpenos							
<i>monoterpenos</i>							
o-cimeno	8,978	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	0,54	119, 91, 134 , 117, 115	(FORTES et al., 2011; PLAGEMANN et al., 2012; SANABRIA et al., 2018)	Sul, Sudeste, Centro-Oeste
(-)-cis-sabinol	12,109	C ₁₀ H ₁₆ O	3310-02-9	0,55	92, 79, 134, 81, 119(152)	-	-
car-3-en-5-ona	13,690	C ₁₀ H ₁₄ O	81800-50-2	0,98	150 , 79, 135, 107, 91	-	-
<i>sesquiterpenos</i>							
D-germacreno	16,075	C ₁₅ H ₂₄	23986-74-5	0,12	161, 105, 91, 119, 81(204)	(SANABRIA et al., 2018)	Sudeste
α-muurolene	16,261	C ₁₅ H ₂₄	10208-80-7	1,09	105, 161, 93, 119, 81(204)	(PLAGEMANN et al., 2012; SANABRIA et al., 2018)	Sudeste
γ-cadineno	16,458	C ₁₅ H ₂₄	39029-41-9	0,56	161, 105, 119, 91, 133(204)	(SANABRIA et al., 2018)	Sudeste
δ-cadineno	16,501	C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	2,95	161, 119, 105, 134, 204	(FORTES et al., 2011; PLAGEMANN et al., 2012)	Centro-Oeste e Sudeste
elemol	16,868	C ₁₅ H ₂₆ O	639-99-6	0,72	93, 59, 107, 161, 81(222)	(FORTES et al., 2011)	Centro-Oeste
spathulenol	17,261	C ₁₅ H ₂₄ O	6750-60-3	0,61	91, 105, 119, 159, 79(220)	(PLAGEMANN et al., 2012)	Sudeste
(+)-isospathulenol	17,842	C ₁₅ H ₂₄ O	88395-46-4	1,57	119, 91, 105, 159, 162(220)	(PLAGEMANN et al., 2012)	Sudeste
τ-cadinol	18,030	C ₁₅ H ₂₆ O	5937-11-1	3,42	161, 95, 105, 119, 121(222)	(PLAGEMANN et al., 2012)	Sudeste
τ-muurolol	18,168	C ₁₅ H ₂₆ O	19912-62-0	5,95	95, 121, 161, 93, 81(222)	(PLAGEMANN et al., 2012)	Sudeste
α-muuroleno-14-ol	18,231	C ₁₅ H ₂₄ O	135118-51-3	1,07	159, 91, 117, 105, 81(220)	-	-
ent-germacra-4(15),5,10(14)-trien-1β-ol	18,517	C ₁₅ H ₂₄ O	81968-62-9	1,78	109, 91, 79, 159, 81(220)	-	-
6-isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol	18,584	C ₁₅ H ₂₄ O	189102 ¹	1,56	159, 131, 105, 91, 220	-	-
shiobunol	18,653	C ₁₅ H ₂₆ O	35727-45-8	0,75	84, 81, 67, 121, 105(222)	-	-
longifolenaldehyde	18,701	C ₁₅ H ₂₄ O	19890-84-7	1,00	95, 107, 81, 79, 121(220)	-	-
oplopanona	19,060	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	1911-78-0	1,10	135, 153, 71, 111, 107(238)	-	-
eudesma-4(14),7-dien-1β-ol	19,525	C ₁₅ H ₂₄ O	192120-23-9	1,09	159, 107, 119, 93, 79(220)	-	-
6-epi-shiobunol	19,938	C ₁₅ H ₂₆ O	69350-61-4	5,98	81, 95, 67, 109, 55(222)	-	-
platambin	20,688	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	58556-80-2	2,26	107, 159, 121, 81, 93(238)	-	-
<i>diterpenos</i>							
trans-Geranylgeraniol	18,751	C ₂₀ H ₃₄ O	24034-73-9	1,18	69, 81, 93, 107, 121(290)	-	-
fitol	22,734	C ₂₀ H ₄₀ O	150-86-7	8,57	71, 81, 123, 57, 95(296)	(PLAGEMANN et al., 2012)	Sudeste
Compostos fenólicos							
3-etilfenol	11,425	C ₈ H ₁₀ O	620-17-7	0,50	107, 122 , 77, 79	-	-
pirogalol	14,388	C ₆ H ₆ O ₃	87-66-1	0,42	126 , 80, 108, 52, 51	-	-
aspidinol	21,964	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	519-40-4	0,62	181, 180, 69, 138, 55(224)	-	-
α-tocoferol	27,108	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	59-02-9	3,93	165, 430, 205, 164, 57(430)	(INADA et al., 2015; MORALES et al., 2016)	Sul e Centro-Oeste
Ésteres							
triacetin	14,015	C ₉ H ₁₄ O ₆	102-76-1	1,28	103, 145, 116, 86, 74(218)	-	-
isobutil ftalato	20,301	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	1,77	149, 57, 104, 223, 167(278)	-	-

TABELA 4.5 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NO EXTRATO DA CASCA DA JABUTICABA (JE) (continuação)

Componente	T _r (min)	Fórmula molecular	CAS #	%A	Mass spectrum ions (m/z) ²	Referência	Local de origem
Ésteres							
etil palmitato	21,611	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	1,29	88, 101, 195, 157, 241(284)	-	-
hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	25,156	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	103-23-1	1,62	129, 111, 71, 57, 147(370)	-	-
2-(dimetilamino)etil carbamato	25,693	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	4220-32-0	1,30	58, 71, 72, 67, 55(132)	-	-
Outros							
coumaran	12,245	C ₈ H ₈ O	496-16-2	1,08	120 , 91, 119, 65	-	-
1,6-anidro-β-D-glucopiranoose	15,977	C ₆ H ₁₀ O ₅	498-07-7	0,20	60, 73, 57, 70, 97(162)	-	-
2(3H)-benzotiazolona	18,270	C ₇ H ₅ NOS	934-34-9	0,46	151 , 123, 96, 122, 70	-	-
Ácido linoleico	22,911	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60-33-3	7,34	67, 81, 95, 55, 109(280)	(LIMA et al., 2011b; MORALES et al., 2016)	Sul e Centro-Oeste
Não identificados				30,1			

T_r: tempo de retenção;

%A: área relativa;

*1Número de identificação NIST;

*2 íons principais listados em ordem decrescente de intensidade; destacado em negrito o íon molecular e entre parênteses o íon molecular quando este não é um dos íons principais

TABELA 4.6 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NA MISTURA JPE (JABUTICABA+PROPOLIS 2:1) (continua)

Componente	Tr (min)	Fórmula molecular	CAS #	%A	Mass spectrum ions (m/z) *2
Terpenos					
<i>monoterpenos</i>					
(+)- α -pineno	7,073	C ₁₀ H ₁₆	7785-70-8	0,15	93, 91, 92, 77, 79(136)
(-)- β -pineno	8,034	C ₁₀ H ₁₆	18172-67-3	0,05	93, 91, 69, 77, 79(136)
3-careno	8,661	C ₁₀ H ₁₆	13466-78-9	0,20	93, 91, 79, 77, 92(136)
o-cimeno	8,978	C ₁₀ H ₁₄	527-84-4	0,40	119, 91, 134 , 117, 115
(+)-limoneno	9,073	C ₁₀ H ₁₆	5989-27-5	0,05	68, 93, 67, 79, 94(136)
terpinen-4-ol	11,756	C ₁₀ H ₁₈ O	562-74-3	0,10	71, 93, 111, 136, 154
α -terpineol	11,976	C ₁₀ H ₁₈ O	98-55-5	0,10	59, 93, 121, 136, 81(154)
(-)-cis-sabinol	12,109	C ₁₀ H ₁₆ O	3310-02-9	0,45	92, 79, 134, 81, 119(152)
verbenona	12,183	C ₁₀ H ₁₄ O	1196-01-6	0,05	107, 91, 135, 80, 150
car-3-en-5-one	13,690	C ₁₀ H ₁₄ O	81800-50-2	0,77	150 , 79, 135, 107, 91
sobrerol	14,685	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	498-71-5	0,30	109, 59, 79, 137, 152(170)
<i>sesquiterpenos</i>					
D-germacreno	16,075	C ₁₅ H ₂₄	23986-74-5	0,25	161, 105, 91, 119, 81(204)
α -muuroleno	16,261	C ₁₅ H ₂₄	10208-80-7	0,71	105, 161, 93, 119, 81(204)
γ -cadineno	16,458	C ₁₅ H ₂₄	39029-41-9	1,00	161, 105, 119, 91, 133(204)
δ -cadineno	16,501	C ₁₅ H ₂₄	483-76-1	2,67	161, 119, 105, 134, 204
elemol	16,868	C ₁₅ H ₂₆ O	639-99-6	0,77	93, 59, 107, 161, 81(222)
spatulenol	17,261	C ₁₅ H ₂₄ O	6750-60-3	0,55	91, 105, 119, 159, 79(220)
(+)-isopatuleno	17,842	C ₁₅ H ₂₄ O	88395-46-4	1,28	119, 91, 105, 159, 162(220)
τ -cadinol	18,030	C ₁₅ H ₂₆ O	5937-11-1	2,53	161, 95, 105, 119, 121(220)
τ -muurolo	18,168	C ₁₅ H ₂₆ O	19912-62-0	4,35	95, 121, 161, 93, 81(220)
α -muurolene-14-ol	18,231	C ₁₅ H ₂₄ O	135118-51-3	0,85	159, 91, 117, 105, 81(220)
ent-germacra-4(15),5,10(14)-trien-1 β -ol	18,517	C ₁₅ H ₂₄ O	81968-62-9	1,71	109, 91, 79, 159, 81(220)
6-isopropenil-4,8a-dimetil-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-naftalen-2-ol	18,584	C ₁₅ H ₂₄ O	189102 ¹	1,56	159, 131, 105, 91, 220
shibunol	18,653	C ₁₅ H ₂₆ O	35727-45-8	0,82	84, 81, 67, 121, 105(222)
longifolenaldeido	18,701	C ₁₅ H ₂₄ O	19890-84-7	0,87	95, 107, 81, 79, 121(220)
oplopanona	19,060	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	1911-78-0	1,23	135, 153, 71, 111, 107(238)
eudesma-4(14),7-dien-1 β -ol	19,595	C ₁₅ H ₂₄ O	119120-23-9	0,90	159, 107, 119, 93, 79(220)
6-epi-shibunol	19,938	C ₁₅ H ₂₆ O	69350-61-4	4,60	81, 95, 67, 109, 55(222)
platambin	20,688	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	58556-80-2	1,76	107, 159, 121, 81, 93(238)
<i>diterpenos</i>					
trans-geranilgeraniol	18,751	C ₂₀ H ₃₄ O	24034-73-9	1,21	69, 81, 93, 107, 121(290)
fitol	22,734	C ₂₀ H ₄₀ O	150-86-7	7,00	71, 81, 123, 57, 95(296)
Álcoois					
2-etilhexanol	9,030	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7	0,1	57, 55, 70, 83, 98(130)
Álcool benzílico	9,138	C ₇ H ₈ O	100-51-6	0,24	79, 108 , 77, 107
2-feniletanol	10,585	C ₈ H ₁₀ O	60-12-8	0,40	91, 92, 122 , 65, 57
Compostos fenólicos					
fenol	8,000	C ₆ H ₆ O	108-95-2	0,1	94 , 66, 65
3-etilfenol	11,425	C ₈ H ₁₀ O	620-17-7	0,36	107, 122 , 77, 79

TABELA 4.6 - COMPOSTOS VOLÁTEIS IDENTIFICADOS POR GC-MS NA MISTURA JPE (JABUTICABA+PROPOLIS 2:1) (continuação)

Componente	Tr (min)	Fórmula molecular	CAS #	%A	Mass spectrum ions (m/z) ^{*2}
Compostos fenólicos					
pirogalol	14,388	C ₆ H ₆ O ₃	87-66-1	8,79	126 , 80, 108, 52, 51
piceol (4-acetilfenol)	15,358	C ₈ H ₈ O ₂	99-93-4	0,60	121, 93, 136 , 65
aspidinol	21,964	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	519-40-4	0,50	181, 180, 69, 138, 55(224)
α-tocopherol	27,108	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	59-02-9	2,44	165, 430 , 205, 164, 57
Ésteres					
triacetin	14,015	C ₉ H ₁₄ O ₆	102-76-1	1,33	103, 145, 116, 86, 74(218)
isobutil ftalato	20,301	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	1,44	149, 57, 104, 223, 167(278)
etil palmitato	21,611	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	628-97-7	0,91	88, 101, 195, 157, 241(284)
hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	25,156	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	103-23-1	1,20	129, 111, 71, 57, 147(370)
2-(dimetilamino)etil carbamato	25,693	C ₅ H ₁₂ N ₂ O ₂	4220-32-0	0,50	58, 71, 72, 67, 55(132)
Outros					
coumaran	12,245	C ₈ H ₈ O	496-16-2	2,24	120 , 91, 119, 65
1,6-anidro-β-D-glucopiranosose	15,977	C ₆ H ₁₀ O ₅	498-07-7	0,37	60, 73, 57, 70, 97(162)
2(3H)-benzotiazolone	18,270	C ₇ H ₅ NOS	934-34-9	0,25	151 , 123, 96, 122, 70
ácido linoleico	22,911	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	60-33-3	8,93	67, 81, 95, 55, 109(280)
Não identificados				29,8	

T_r: tempo de retenção;

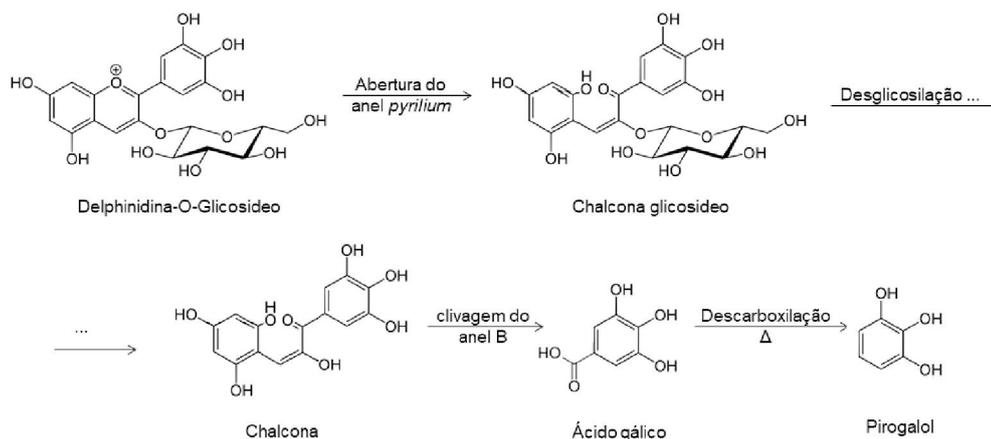
%A: área relativa;

*1 Número de identificação NIST;

*2 íons principais listados em ordem decrescente de intensidade; destacado em negrito o íon molecular e entre parênteses o íon molecular quando este não é um dos íons principais

Observa-se um aumento de área de pico relativa de alguns constituintes quando comparada à sua área relativa nos extratos individuais (Tabela 4.6); é o caso do composto fenólico pirogalol (0,42% em JE e 8,79% em JPE). Tal aumento na área relativa do pico pode ser devido à degradação das antocianinas quando o pH do extrato foi levemente elevado, devido a adição do extrato de PE. O JE foi previamente acidificado (pH 2,4) para garantir a estabilidade das antocianinas, mas quando misturado ao PE, que não foi submetido a um controle de pH, o JPE resultante supostamente apresentou pH superior a 2,4. Quando ocorre o aumento do pH, as antocianinas são convertidas em suas respectivas chalconas devido à abertura do anel *pyrilium*, que pode ser ainda decomposto pela clivagem do anel B, resultando em ácidos fenólicos. Sadilova e colaboradores (2007) descreveram essa degradação para a pelargonidina-3-glucosídeo e para a cianidina-3-glucosídeo, e resultou na formação dos ácidos fenólicos: 4-hidroxibenzóico e protocatecúico, respectivamente. Pode-se traçar um paralelo com esse estudo, no qual a delphinidina-3-glicosídeo - uma antocianina que exibe uma fração pirogalol no anel B do *flavylium* e que corresponde à segunda antocianina mais abundante na casca de jabuticaba (LIMA et al., 2011a) - pode ter sofrido decomposição para produzir ácido gálico (Figura 4.4). Esse ácido fenólico sofreria degradação térmica devido a altas temperaturas (GARRO GALVEZ et al., 1996) no injetor GC-MS, resultando em um pico de pirogalol. Os resultados obtidos neste estudo pelo GC-MS indicam que uma pequena degradação da delphinidina-3-glucosídeo pode ser observada pela análise do extrato JE, devido à presença de um pico de pirogalol, e essa degradação é aumentada na mistura JPE, devido a um pH mais alto, resultando em um pico de pirogalol mais evidente.

FIGURA 4.4 - DECOMPOSIÇÃO DA ANTOCIANINA DELPHINIDINA-O-GLICOSÍDEO E FORMAÇÃO DE PIROGALOL



Os resultados obtidos por GC-MS também podem explicar que a maior atividade antioxidante observada para a mistura dos extratos de jabuticaba e própolis (JPE) quando comparado com JE e PE é resultado de uma combinação sinérgica entre compostos presentes nesses extratos, uma vez que não houve formação de novos compostos antioxidantes. Resultados semelhantes foram relatados em misturas de diferentes fitoextratos (WANG et al., 2011).

3.3 CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS (TMAC)

A varredura espectral realizada com os extratos de jabuticaba (JE) e a sua mistura com própolis (JPE) (Figura 4.5) apresentou comprimento de onda máximo em 512 nm, correspondendo à cianidina-3-glucosídeo, principal antocianina identificada na casca da jabuticaba (ALBUQUERQUE et al., 2020; BARROS et al., 2019; CABRAL et al., 2018; GONÇALVES et al., 2016; LEITE-LEGATTI et al., 2012; REYNERTSON et al., 2006).

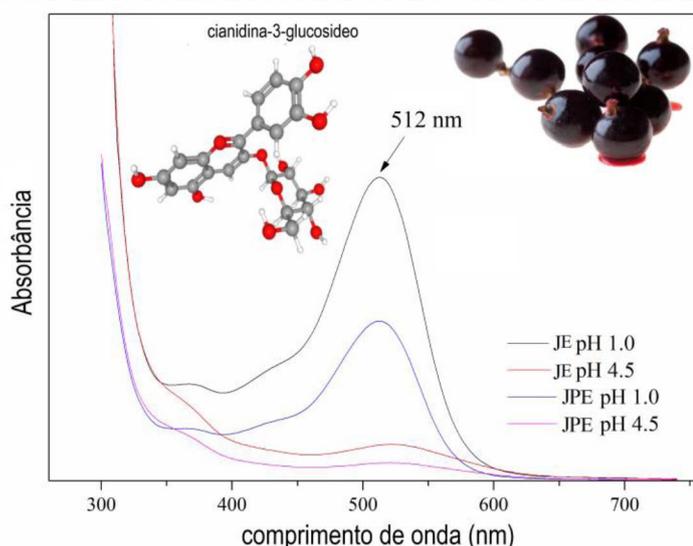
Há uma grande disparidade na literatura quando se trata de teores de antocianinas extraídas da casca de jabuticaba, devido à variedade da matéria-prima, época de colheita, se houve ou não pré-tratamentos e as condições operacionais de extração como solvente utilizado, tempo, temperatura e agitação (CAVALCANTI, 2013). Na obtenção das antocianinas a extração é uma das etapas mais importantes na recuperação desses pigmentos, sendo que diversos métodos de extração são utilizados, uma vez que não existe um método padrão na literatura (FONTANA et al., 2013). Tendo em vista essa observação, ao ser extraída com solução hidroalcolólica 70% e acidificada (pH 2,4), a concentração de antocianinas monoméricas (TMAC) no extrato da casca de jabuticaba (JE) resultou em $1.318,5 \pm 86,8$ mg/L (Tabela 4.7), o que equivale a $11,8 \pm 0,8$ mg de cianidina-3-glucosídeo/g de casca liofilizada. Quando se compara os valores na literatura, rendimentos mais baixos foram relatados por Rufino et al. (2010) de 58,1 mg/100 g, Lenquiste et al. (2015) de 404,56 mg/100 g e Miranda (2019) de 440,92 mg/100g, enquanto Leite-Legatti et al. (2012) obtiveram 732,77 mg de antocianinas por 100 g de casca de jabuticaba.

Para a mistura de extratos JPE, a concentração monomérica total foi de $1.105,8 \pm 42,9$ mg/L de extrato.

É importante mencionar que a concentração de antocianinas encontradas nesses extratos pode ser considerada benéfica para a saúde humana. Cascas de

jabuticaba liofilizadas demonstraram ser capazes de reduzir a insulina sérica e o HOMA-IR, indicando uma melhora na resistência à insulina quando adicionado a uma dieta rica em gordura (LENQUISTE et al., 2012) e se mostrou capaz de proteger contra dislipidemia (LAGE et al., 2014). Além disso, a alta atividade antioxidante e o conteúdo fenólico total do extrato JPE estão associados à alta concentração de antocianina indicado no extrato de jabuticaba.

FIGURA 4.5 - VARREDURA ESPECTRAL DOS EXTRATOS JE E JPE EM pH 1,0 E 4,5

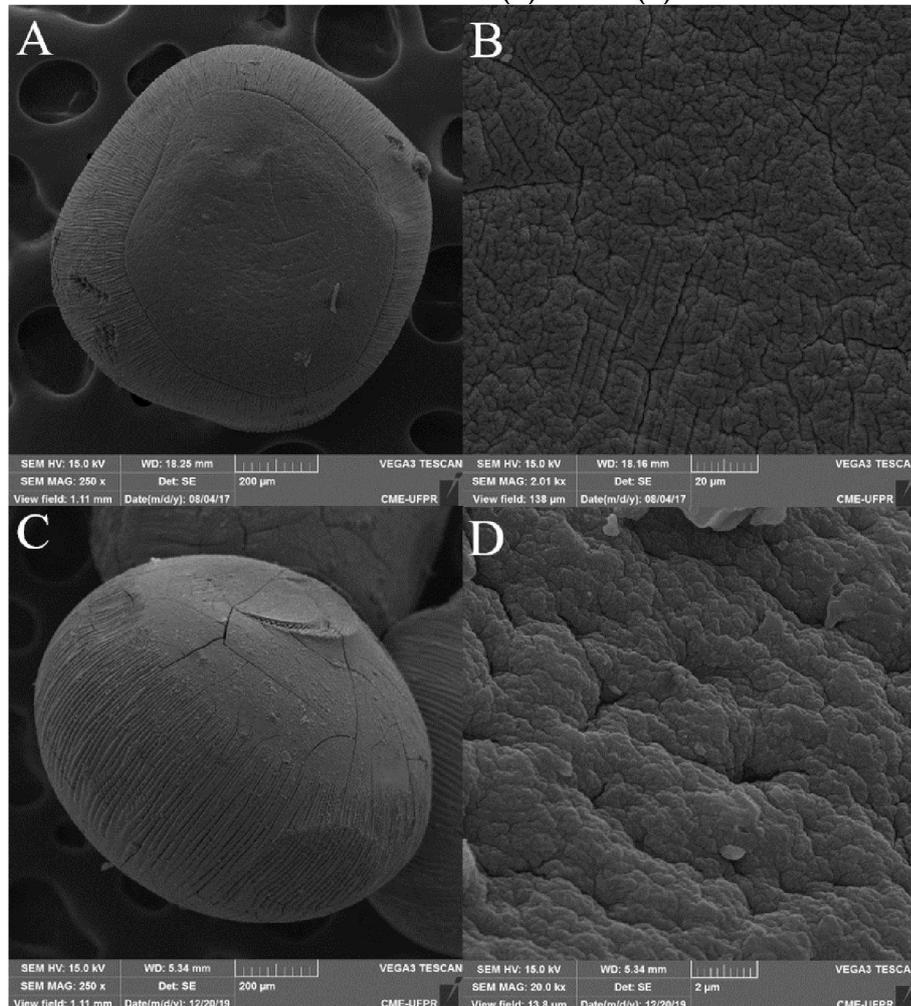


3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESFERAS JPE/ALGINATO

As partículas de alginato apresentaram geometria esférica (Figura 4.6), com diâmetro variando de 2,0 a 2,5 mm quando úmidas e cerca de 1 mm quando secas; seu tamanho de partícula é consistente com o tamanho das esferas de alginato de cálcio produzidas pela técnica de gotejamento (ARRIOLA et al., 2019; LEONG et al., 2016). O tamanho da gota e portanto, das esferas finais, são influenciados pelo diâmetro da agulha ou ponteira do sistema de gotejamento, da viscosidade e da taxa de fluxo de alimentação do material (FUNDUEANU et al., 1999). O tamanho e a forma das esferas são parâmetros importantes que devem ser considerados em qualquer formulação de produtos alimentícios. Partículas esféricas com tamanho uniforme são desejáveis para ingredientes funcionais bioativos, a fim de serem liberadas a uma taxa específica e constante seguindo um modelo padrão. O teor de umidade foi superior a 95%; comparável a outros estudos de partículas produzidas por gelificação iônica usando matriz de alginato (CARVALHO et al., 2019).

Pelas imagens da microscopia eletrônica de varredura é observada superfície irregular após o processo de secagem, com a presença de trincas e ausência de poros (Figura 4.6). Segundo Jansen-Alvez e colaboradores (2019) e Carvalho e colaboradores (2019) a presença de trincas pode prejudicar a proteção adequada dos compostos ativos favorecendo a transferência de oxigênio, o que pode levar à sua degradação. No entanto, é importante mencionar que a secagem em estufa é conhecida por produzir rachaduras nos polímeros reticulados e a liofilização é a alternativa é mais comumente usada. Além disso, suas superfícies seguem o aspecto padrão de esferas de alginato com uma estrutura um tanto rugosa.

FIGURA 4.6 - IMAGENS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA ESFERA SEM EXTRATO COM AUMENTO DE 250X(A) E 20KX(B) E DA ESFERA JPE/ALGINATO COM AUMENTO DE 250X(C) E 20KX(D)

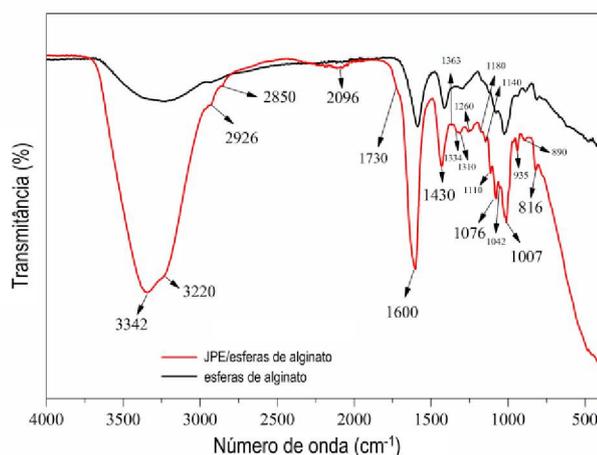


A análise por infravermelho FT-IR permite identificar grupos funcionais, já que cada grupo funcional absorve radiação em uma frequência específica do espectro

infravermelho. Os espectros das esferas de alginato e das esferas encapsuladas de JPE/alginato (Figura 4.7), cobriram a região de 400 a 4000 cm^{-1} . Picos característicos dos espectros do alginato podem ser observados e, enquanto a ampla banda de absorção na região de 3500-3000 cm^{-1} corresponde à vibração do grupamento $-\text{OH}$, os picos de 1.688–1.600 cm^{-1} também podem corresponder a vibrações de alongamento simétricas e assimétricas do íon carboxila (COO^-); indicando a existência de grupos de ácido carboxílico, éster ou carbonila. As bandas de 1504 a 1360 cm^{-1} correspondem ao $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático, e os picos principais entre 1.400 – 1.000 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de alongamento de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Em particular, a cianidina-3-glicosídeo pertencente às antocianinas possui uma região de absorção entre 3.100-3.400 cm^{-1} (vibração de alongamento simétrico $\text{O}-\text{H}$); em 2900-2840 cm^{-1} (CH alifático), em 675-870 cm^{-1} (CH aromático) e em 1.660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ aromático) (ESPINOSA-ACOSTA et al., 2018; WAHYUNINGSIH et al., 2017); portanto, confirmando também a presença de antocianinas nas esferas JPE/alginato. Além disso, bandas correspondentes à vibração de alongamento dos anéis aromáticos e do grupo $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ do flavonóides (1.076, 1.516 e 1.260 cm^{-1}) também são identificadas, embora alguns picos também apareçam no alginato com intensidade crescente. A banda de 1.430 cm^{-1} foi atribuída à vibração $\text{C}-\text{N}$. O pico de absorbância distinto na região do número de onda 3.350 cm^{-1} também pode ser o resultado da absorbância da água (AGATONOVIC-KUSTRIN, 2013). A banda de absorção de 1.363 cm^{-1} também pode ser atribuída ao $\text{O}-\text{H}$ na deformação plana em polifenóis. A vibração de deformação das ligações $\text{C}-\text{C}$ nos grupos fenólicos adsorve na região de 1.500-1.400 cm^{-1} .

FIGURA 4.7 - ANÁLISE FT-IR DAS ESFERAS ENCAPSULADAS JPE/ALGINATO E DE ESFERAS DE ALGINATO



3.5 EFICIÊNCIA DE ENCAPSULAMENTO EE (%)

Inicialmente, a eficiência do encapsulamento foi realizada adicionando as esferas encapsuladas em uma solução de citrato de sódio a fim de promover a desestabilização da matriz de alginato de cálcio. Os íons Ca^{+2} da rede são trocados pelos íons Na^+ , enfraquecendo a estrutura do gel e liberando o material bioativo que estava encapsulado em seu interior (DELADINO et al., 2008; SANTOS et al., 2013). No entanto, uma mudança na cor do extrato de antocianina de vermelho para marrom foi observada, indicando uma possível degradação da antocianina, o que também foi observado no estudo de Santos e colaboradores (2013). Essa alteração de coloração também levou a uma mudança no comprimento de onda máximo, levando a erro a determinação de antocianinas pelo método de pH diferencial. Diante dessa situação, o EE(%) de antocianina monomérica foi determinado com base no extrato de antocianina não encapsulado, ou seja, aquele que ficou na solução de cloreto de cálcio (Equação 4) (SANTOS et al., 2013). Para o conteúdo fenólico total, essa mesma metodologia foi aplicada. A perda de antocianina do extrato na solução gelificante durante o processo de reticulação foi de cerca de $10,4 \pm 3,4\%$ levando a EE(%) de 89,6%. A retenção de fenólicos totais (TPC) alcançou valor ainda maior, com uma eficiência de encapsulamento (EE) de 98,1% (Tabela 4.7).

Portanto, o alginato de cálcio mostrou ser uma matriz compatível para o encapsulamento dos compostos bioativos extraídos das fontes naturais, como também relatado anteriormente (CHAN et al., 2010). Outros sistemas encapsulados de extratos bioativos pelo método de gotejamento também apresentaram EE (%) altas: 99,3% para o própolis (KESKIN et al., 2019) e 98,67% para encapsulamento de extrato de jabuticaba em alginato (SANTOS et al., 2013).

TABELA 4.7 - CONCENTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS TOTAIS (TMAC) E COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TPC)

FONTE	TMAC (mg/L)	TPC (mg GAE/mL)
Jabuticaba (JE)	1318.0 ± 86.8	9.3 ± 0.8
Própolis (PE)	0.0 ± 0.0	6.8 ± 0.1
Mistura jabuticaba +própolis (JPE)	1105.8 ± 42.1	20.0 ± 0.7
JPE/esferas de alginato	991.7 ± 73.8	19.6 ± 0.7
<i>Eficiência de encapsulamento(EE%)</i>	89.6	98.1

3.6 PERFIL DE LIBERAÇÃO DE TMAC DAS ESFERAS ENCAPSULADAS JPE/ALGINATO

Apesar dos benefícios à saúde, a rápida degradação das antocianinas e dos compostos fenólicos após a ingestão na forma de uma bebida rica em compostos bioativos limita sua biodisponibilidade no plasma (<6% da dose inicial). Esse comportamento é geralmente atribuído à baixa absorção no corpo humano, que se deve à baixa solubilidade em água, baixa estabilidade, difusão passiva e efluxo ativo no trato gastrointestinal (ESFANJANI; JAFARI, 2017; LI et al., 2015). Portanto, o encapsulamento de ingredientes bioativos pode melhorar a biodisponibilidade dessas moléculas durante a digestão humana, aumentando sua solubilidade, protegendo contra as condições adversas em uma determinada parte do trato digestivo (por exemplo, estômago) e os libera em locais onde se quer atingir (por exemplo, intestino), resultando em uma absorção mais eficaz (CARVALHO et al., 2019; ZHU, 2017).

Uma vez que o principal objetivo deste estudo é desenvolver esferas de alginato com extrato JPE encapsulado para uso como aditivo de bebida, isto é, uma via de administração oral; então o local alvo para a liberação do extrato é o ambiente gastrointestinal. Portanto, o perfil de liberação de antocianinas foi avaliado em condições de pH que simularam as condições gastrointestinais. Embora a desestabilização do composto encapsulado seja necessária para sua liberação total, alterações no pH também podem desestabilizar as antocianinas presentes na bebida após a ingestão e biodegradação.

Em condições gástricas, o pigmento foi liberado mais lentamente nos primeiros 30 minutos, com apenas cerca de 7% de TMAC liberada (Figura 4.8). Após 30 minutos, a característica cor vermelha das antocianinas aumentou de intensidade e as esferas mantiveram sua integridade esférica. Cerca de 43,1% de antocianinas foram liberadas pelas esferas na condição de condição gástrica simulada (pH 1,2).

A liberação restrita no ambiente ácido (pH 1,2) é atribuída ao fenômeno de troca iônica, no qual os íons cálcio entre as cadeias poliméricas, são substituídos por H⁺, ocorrendo a protonação do grupo ácido carboxílico no alginato (TAIPALEENMÄKI et al., 2020; ZHOU et al., 2018). Essa protonação resulta na formação de ácido algínico insolúvel que pode limitar a penetração da água nas partículas e manter sua rede polimérica. A menor taxa de intumescimento é um fator limitante da liberação gástrica, aumentando assim a proteção de antocianinas e compostos fenólicos (CENDON et

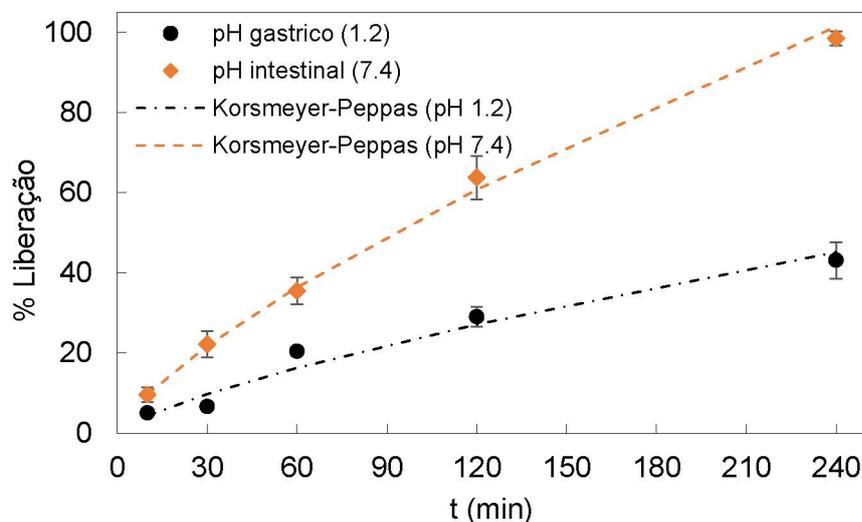
al., 2018). Esse comportamento está de acordo com estudos anteriores, relatando que a retenção de substâncias encapsuladas em condições gástricas ocorre pelo encolhimento do hidrogel de alginato, em meio ácido. Apesar de ter havido 43,1% de liberação das esferas JPE/alginato, a cor permaneceu inalterada, indicando que as antocianinas estavam presentes e foram efetivamente protegidas pela cápsula de alginato. Portanto, esses resultados sugerem que, quando essas esferas de alginato são imersas em um ambiente ácido ($\text{pH} < 3$), elas permanecem estáveis e, se consumidas por via oral, atingem o ambiente do estômago com seu potencial antioxidante derivado das antocianinas.

Na fase intestinal, a liberação foi mais rápida e a integridade das esferas de alginato foi mantida nos primeiros 30 minutos e, após esse período, as esferas começaram a se desintegrar devido ao pH elevado, e a cor marrom das esferas resultantes indicou a degradação do pigmento. Com esse comportamento, e com base em trabalhos anteriores (FLESCHHUT et al., 2006), acredita-se que a estabilidade das antocianinas seja altamente dependente das condições de pH e se apresentam instáveis em pH neutro.

As esferas de alginato são instáveis quando imersas em um tampão fosfato (pH 7,4) e isso ocorre devido à troca iônica que resulta na desintegração da cadeia polimérica. Uma explicação plausível foi relatada por Bajpal e Sharma (2004), na qual os íons Ca^{2+} , que estão ligados às unidades $-\text{COO}-$ da série de blocos de manuronato (blocos M) da estrutura de alginato, são trocados pelos íons Na^+ presentes na solução salina. Como resultado, a repulsão eletrostática entre as cargas negativas dos grupos $-\text{COO}-$ aumenta, causando relaxamento da cadeia e inchaço do gel. O relaxamento da cadeia permite a interação dos íons tampão fosfato com Ca^{2+} ; assim, formando fosfato de cálcio. Além disso, os íons Ca^{2+} que estão ligados às unidades $-\text{COO}-$ de guluronato (blocos G), também começam a ser trocados pelos íons Na^+ do tampão fosfato. Como as seqüências de guluronato têm grande importância na ligação aos íons cálcio – eles formam a estrutura rígida de “caixa de ovos”, as esferas de gel começam a se desintegrar quando a troca iônica ocorre e a difundirem no meio. Possivelmente, a liberação completa do extrato rico em fenólicos totais pode ser realizada em pH 7,4, mas no caso das antocianinas, essa condição de pH é destrutiva e, não poderão fornecer a potencial atividade antioxidante que esse composto bioativo poderia alcançar.

Estes resultados estão de acordo com outros estudos que mostram que o extrato de própolis foi liberado a partir de esferas de alginato com mais eficiência em pH 7,4 em comparação com pH 1,2 (KESKIN et al., 2019).

FIGURA 4.8 - LIBERAÇÃO DE ANTOCIANINAS EM pH GASTROINTESTINAL SIMULADO



A liberação dos compostos bioativos da matriz polimérica é influenciada por vários fatores, incluindo as características do extrato e do polímero, bem como o meio de liberação. A difusão do composto, a erosão e a degradação do polímero são geralmente as principais forças motrizes no processo de liberação (FU; KAO, 2010). Existem muitos modelos matemáticos propostos para prever a cinética de liberação de ativos (BRUSCHI, 2015). Para determinar o mecanismo cinético de liberação de antocianinas das esferas JPE/alginato, os modelos cinéticos de ordem zero, de primeira ordem, Higuchi, Hixson-Crowell e Korsmeier-Peppas foram ajustados aos dados experimentais. O melhor ajuste foi avaliado usando os coeficientes de determinação ajustado e calculado (R^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE) e o critério de informação de Akaike corrigido (AIC_c).

O modelo de Korsmeier-Peppas (PEPPAS, 1985; WU et al., 2019) é um modelo simples, semi-empírico que melhor descreveu o sistema (maiores R^2 e menores RMSE e AIC_c), o modelo é dado por:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \quad (5)$$

em que M_t/M_∞ é a fração cumulativa do composto ativo liberado no tempo t , k é a constante da taxa de liberação (dimensão de tempo⁻¹) e n é o valor do expoente de liberação (adimensional), que indica se o mecanismo está correlacionado com o modelo de difusão Fickiano ou não-Fickiano (WU et al., 2019).

Para condições gastrointestinais, o valor de n foi de 0,7369 (pH 1,2) e 0,7395 (pH 7,4) (Tabela 4.8), indicando que a transferência de massa segue um mecanismo de difusão não-Fickiano e de acordo com Siepmann e Siepmann (2008) quando os valores dos expoentes de liberação n estão compreendidos entre $0,43 < n < 0,85$ para partículas esféricas, indica que o transporte é "anômalo", ou seja, há uma sobreposição de diferentes tipos de fenômenos, incluindo potencialmente a difusão do bioativo e o inchaço do polímero (SIEPMANN; SIEPMANN, 2008).

Segundo Peppas (KHARE; PEPPAS, 1995), o comportamento dinâmico de intumescimento de hidrogéis depende da contribuição da difusão e do relaxamento do polímero. Em hidrogéis iônicos, o relaxamento é afetado pela ionização dos grupos funcionais e um aumento no grau de ionização resulta na repulsão eletrostática entre os grupos funcionais ionizados, levando à expansão da cadeia, que por sua vez afeta o relaxamento da cadeia macromolecular. Assim, o mecanismo de intumescimento torna-se mais controlado pelo relaxamento quando a ionização do hidrogel aumenta. Este mecanismo de liberação suporta fortemente a troca iônica da cadeia de alginato anteriormente mencionada, causando o relaxamento e a sua desintegração sob condição de pH elevado.

TABELA 4.8 - ANÁLISE DOS MODELOS DE CINÉTICA DE LIBERAÇÃO DAS ESFERAS JPE/ALGINATO

Condição/ Modelo	Ordem-zero	Primeira-ordem	Higuchi	Hixon-Crowell	Korsmeyer-Peppas	n^*	Mecanismo de liberação
pH 1.2	$R^2_{ajustado}$	0,8372	0,7288	0,9746	0,8536	0.7369	Transporte anômalo
	$R^2_{calculado}$	0,9179	0,4752	0,9503	0,9339		
	RMSE	4,0848	10,3262	3,1789	3,6640		
	AIC _c	44,07	53,35	41,57	42,99		
pH 7.4	$R^2_{ajustado}$	0,9492	0,7731	0,9932	0,9991	0.7395	Transporte anômalo
	$R^2_{calculado}$	0,979	0,7124	0,9004	0,9821		
	RMSE	4,6557	17,0867	10,0556	4,2680		
	AIC _c	45,38	58,38	53,08	44,51		

*expoente de liberação (n) para o modelo de Korsmeyer-Peppas, que melhor se ajustou aos dados experimentais

4. CONCLUSÃO

A casca da jabuticaba Sabará e a própolis de abelha Tubuna, ricas fontes de compostos fenólicos e antioxidantes, tiveram seus extratos encapsulados com sucesso em esferas de alginato. Ambos os extratos puros apresentaram concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante significativos pelos ensaios dos radicais ABTS e DPPH. O extrato puro de jabuticaba também apresentou alta concentração de antocianinas monoméricas, uma importante fonte antioxidante e de pigmento que pode ser útil para a indústria de bebidas, em substituição aos corantes artificiais. A mistura dos extratos da casca de jabuticaba e do própolis JPE apresentou um aumento no conteúdo fenólico total e na atividade antioxidante. A análise por GC-MS revelou um perfil volátil complexo para extratos de PE e JE e corrobora com o aumento da atividade antioxidante da mistura de extratos (JPE), indicando uma interação sinérgica quando comparado aos extratos individualmente. A eficiência de encapsulamento do alginato alcançou 89,6% para a concentração total de fenólicos e 98,1% da concentração de antocianina monomérica. O mecanismo de liberação seguiu a cinética de difusão não-Fickiana com uma combinação de difusão dos bioativos e do relaxamento da cadeia de alginato. Como resultado, foi demonstrado que o encapsulamento de antocianinas e compostos fenólicos pode ser significativamente sustentado nas esferas de hidrogel de alginato, sugerindo sua potencial aplicação em sistemas com administração oral e, permite seu uso como um aditivo natural corante em alimentos ou bebidas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa foi possível a redação dos capítulos nesta tese, contribuindo com a produção de conhecimento relativo ao desenvolvimento de partículas de alginato com aplicações diversas. A aplicação do alginato no meio ambiente é promissora uma vez que constitui uma matriz verde biodegradável, que não gera poluição ou danos ambientais. Para o ramo da indústria alimentícia, em que já é bastante explorado, o alginato constitui uma alternativa para a proteção de compostos bioativos que seriam degradados durante o processo de ingestão e digestão. Além de proteger e garantir a biodisponibilidade nos locais apropriados do organismo humano, também constitui uma alternativa na produção de corante natural, como por exemplo, o encapsulamento de antocianinas que possuem expressivo potencial de pigmentação.

Em geral, os resultados apresentados contribuíram para o desenvolvimento de novas aplicações dos processos oxidativos avançados, empregando materiais renováveis e abundantes. Esse estudo apresentou, pela primeira vez, o desenvolvimento de um catalisador flutuante em matriz polimérica de alginato de cálcio contendo o semicondutor dióxido de titânio. Um catalisador flutuante é desejável para fins ambientais, especialmente na aplicação da fotocatalise heterogênea, já que a capacidade de receber radiação UV é aumentada ao permanecer na superfície. Ainda no âmbito ambiental, o Capítulo 3 explorou a adição de outro material natural e abundante no país, especialmente na região Sul – a argila bentonita. O Capítulo 4 possibilitou o estudo do alginato como agente de encapsulamento de extratos de compostos bioativos provenientes de dois produtos naturais nativos do Brasil, especialmente da Mata Atlântica: a jabuticaba e o própolis de abelhas sem ferrão. Ambos fontes de compostos bioativos com propriedades nutracêuticas benéficas a saúde humana. As cápsulas produzidas poderão compor alimentos e bebidas com papel de aditivo com coloração natural proveniente das antocianinas da jabuticaba e com ação antioxidante advindas desse fruto e do própolis. Este estudo, portanto, valoriza a obtenção de produtos derivados da fauna e flora nativa brasileira.

CONCLUSÃO GERAL

A partir do alginato, matéria-prima natural e renovável, foi possível desenvolver um catalisador flutuante, com TiO_2 imobilizado, pela adição de carbonato de cálcio. O método de obtenção das esferas por gelificação iônica permitiu a produção de esferas homogêneas, com o material ativo bem distribuído por sua massa. A solução de agente reticulante CaCl_2 foi acidificada pela adição do ácido acético e, essa estratégia simples permitiu o aprisionamento de CO_2 no interior das esferas desenvolvidas e possibilitou a fluotabilidade do material. As esferas fotocatalíticas flutuantes atingiram alto percentual de remoção do corante amarelo tartrazina, e atuaram na remoção do carbono orgânico total, sem a necessidade de agitação do meio reacional. O aumento do desempenho fotocatalítico e adsorptivo foi atingido pela adição do mineral bentonita às esferas de alginato e a sua concentração de 1% (m/m) permitiu que o compósito permanecesse flutuante. Após sofrer modificação estrutural e tornar-se organofílica, a bentonita adsorveu a matéria orgânica do meio reacional e a tornou disponível para a reação de oxidação pelos radicais hidroxila formados pela ativação do TiO_2 . O percentual de remoção dos corantes amarelo tartrazina e azul de metileno chegou a 98%, com significativa redução do teor de carbono orgânico total. O adsorvente-fotocatalisador manteve sua estabilidade por até 7 ciclos, mantendo níveis de remoção de 80%. Os ensaios também relevaram a utilização da radiação solar como alternativa às fontes de radiação artificial, tornando o processo ambientalmente correto com possibilidade de redução de custos operacionais.

Com altos teores de compostos fenólicos e ação antioxidante, os extratos bioativos da jabuticaba Sabará e do própolis da abelha sem ferrão Tubuna foram encapsulados nas esferas de hidrogel de alginato com elevado percentual de encapsulamento de até 98% dos compostos fenólicos totais e de 89% das antocianinas monoméricas. O extrato da casca liofilizada de jabuticaba Sabará apresentou elevada capacidade antioxidante frente aos radicais DPPH e ABTS, com valores expressivos em relação à literatura. Ao ser adicionado ao extrato de própolis, a mistura resultante apresentou um aumento significativo no conteúdo de compostos fenólicos totais e na atividade antioxidante. Pela análise da cromatografia gasosa, foi verificado um complexo perfil de compostos voláteis, e foi verificado uma interação sinérgica quando comparado aos extratos puros, corroborando para a elevada capacidade antioxidante da mistura. Essas cápsulas de alginato ricas em antocianinas

e em outros compostos fenólicos apresentam a possibilidade de aplicação em alimentos e bebidas funcionais por meio de aditivos que, além das propriedades benéficas à saúde devido a ação antioxidante, apresentam coloração atrativa podendo atuar como corantes naturais e saudáveis.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São reportadas nesta seção algumas recomendações para a continuidade do estudo. Sugere-se avaliar com mais detalhe a degradação do alginato a fim de verificar por quantos ciclos fotocatalíticos é possível serem aplicadas as esferas flutuantes contendo TiO_2 e TiO_2 e bentonita. Sugere-se também, realizar estudos de fitotoxicidade para avaliar se os intermediários das reações de descoloração e degradação apresentam potencial tóxico. A identificação desses intermediários por cromatografia líquida torna-se uma importante ferramenta para avaliar a atividade fotocatalítica do fotocatalisador desenvolvido. Outra possibilidade de investigação dessa atividade pode ser conduzida com a utilização de um efluente real da indústria de corantes, com maior complexidade de composição devido a mistura de corantes e outros reagentes químicos.

No campo do encapsulamento de extratos ricos em compostos bioativos, é sugerido aplicar as esferas obtidas em bebidas ou alimentos, avaliando a sua estabilidade na matriz alimentícia e estudando de forma mais detalhada a biodisponibilidade dos compostos bioativos. Por fim, os compostos fenólicos poderiam ser identificados e quantificados de maneira a elucidar quais são os principais constituintes classificados como flavonoides (antocianinas) e outros compostos fenólicos responsáveis pela alta capacidade antioxidante da mistura de extratos avaliada.

REFERÊNCIAS

ABD EL-HADY, F. K.; HEGAZI, A. G.; WOLLENWEBER, E. Effect of Egyptian propolis on the susceptibility of LDL to oxidative modification and its antiviral activity with special emphasis on chemical composition. **Zeitschrift für Naturforschung - Section C Journal of Biosciences**, v. 62, n. 9–10, p. 645–655, 2007.

ABE, L. T.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Potential dietary sources of ellagic acid and other antioxidants among fruits consumed in Brazil: Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 8, p. 1679–1687, 2012.

ABUKHADRA, M. R.; REFAY, N. M.; EL-SHERBEENY, A. M.; MOSTAFA, A. M.; ELMELIGY, M. A. Facile synthesis of bentonite/biopolymer composites as low-cost carriers for 5-fluorouracil drug; equilibrium studies and pharmacokinetic behavior. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 721–731, 2019a.

ABUKHADRA, M. R.; ADLII, A.; BAKRY, B. M. Green fabrication of bentonite/chitosan@cobalt oxide composite (BE/CH@Co) of enhanced adsorption and advanced oxidation removal of Congo red dye and Cr (VI) from water. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 126, p. 402–413, 2019b.

AGATONOVIC-KUSTRIN, S. The use of Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and artificial neural networks (ANNs) to assess wine quality. **Modern Chemistry & Applications**, v. 01, n. 04, p. 1–8, 2013.

AGUIRRE CALVO, T. R.; BUSCH, V. M.; SANTAGAPITA, P. R. Stability and release of an encapsulated solvent-free lycopene extract in alginate-based beads. **LWT**, v. 77, p. 406–412, 2017.

AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 172, n. 3, p. 400–408, 1976.

AICHOOR, A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; IBORRA, C. V.; POLO, M. S. Bioadsorbent beads prepared from activated biomass/alginate for enhanced removal of cationic dye from water medium: Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 533–540, 2018.

AKHAVAN, S.; JAFARI, S. M. Nanoencapsulation of Natural Food Colorants. In: **Nanoencapsulation of Food Bioactive Ingredients**. [s.l.] Elsevier, 2017. p. 223–260.

AL-ANI, I.; ZIMMERMANN, S.; REICHLING, J.; WINK, M. Antimicrobial activities of european propolis collected from various geographic origins alone and in combination with antibiotics. **Medicines**, v. 5, n. 1, p. 2, 2018.

AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.

ALBARELLI, J. Q.; SANTOS, D. T.; MURPHY, S.; OELGEMÖLLER, M. Use of Ca-alginate as a novel support for TiO₂ immobilization in methylene blue decolorisation. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 4, p. 1081–1087, 2009.

ALBUQUERQUE, B. R.; PEREIRA, C.; CALHELHA, R. C.; JOSÉ ALVES, M.; ABREU, R. M. V.; BARROS, L.; OLIVEIRA, M. B. P. P.; FERREIRA, I. C. F. R.

Jaboticaba residues (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg) are rich sources of valuable compounds with bioactive properties. **Food Chemistry**, v. 309, p. 125735, 2020.

ALDAY, E.; NAVARRO-NAVARRO, M.; GARIBAY-ESCOBAR, A.; ROBLES-ZEPEDA, R.; HERNANDEZ, J.; VELAZQUEZ, C. Advances in pharmacological activities and chemical composition of propolis produced in Aamericas. In: **Beekeeping and Bee Conservation - Advances in Research**. [s.l.] InTech, 2016. v. 395p. 116–124.

ALEZANDRO, M. R.; DUBÉ, P.; DESJARDINS, Y.; LAJOLO, F. M.; GENOVESE, M. I. Comparative study of chemical and phenolic compositions of two species of jaboticaba: *Myrciaria jaboticaba* (Vell.) Berg and *Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg. **Food Research International**, 2013.

ALVAREZ-SUAREZ, J. M. **Bee Products - Chemical and Biological Properties**. Springer International Publishing, ed. 1, p. 1-306, 2017.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; RIBEIRO, R. S.; GOMES, H. T.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 277–288, 2016.

ANDRADE, J. K. S.; DENADAI, M.; ANDRADE, G. R. S.; DA CUNHA NASCIMENTO, C.; BARBOSA, P. F.; JESUS, M. S.; NARAIN, N. Development and characterization of microencapsules containing spray dried powder obtained from Brazilian brown, green and red propolis. **Food Research International**, v. 109, n. January, p. 278–287, 2018.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 215–225, 2015.

ANJANEYA, O.; SHRISHAILNATH, S. S.; GURUPRASAD, K.; NAYAK, A. S.; MASHETTY, S. B.; KAREGOUDAR, T. B. Decolourization of Amaranth dye by bacterial biofilm in batch and continuous packed bed bioreactor. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 79, p. 64–72, 2013.

ARAÚJO, K. S. DA S.; SANTOS JÚNIOR, J. F. DOS; SATO, M. O.; FINCO, F. D. B. A.; SOARES, I. M.; BARBOSA, R. DOS S.; ALVIM, T. DA C.; ASCÊNCIO, S. D.; MARIANO, S. M. B. Physicochemical properties and antioxidant capacity of propolis of stingless bees (*Meliponinae*) and *Apis* from two regions of Tocantins, Brazil. **Acta Amazonica**, v. 46, n. 1, p. 61–68, 2016.

ARFIN, T.; SONAWANE, K. Alginates. In: AHMED, S. (Ed.). **Alginates - Applications in the Biomedical and Food Industries**. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2019. p. 45–58.

ARORA, S. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 05, n. 03, p. 6199, 2014.

ARRIOLA, N. D. A.; CHATER, P. I.; WILCOX, M.; LUCINI, L.; ROCCHETTI, G.; DALMINA, M.; PEARSON, J. P.; DE MELLO CASTANHO AMBONI, R. D. Encapsulation of stevia rebaudiana Bertoni aqueous crude extracts by ionic gelation – Effects of alginate blends and gelling solutions on the polyphenolic profile. **Food Chemistry**, v. 275, p. 123–134, 2019.

ÁVILA, S.; BEUX, M. R.; RIBANI, R. H.; ZAMBIAZI, R. C. Stingless bee honey:

Quality parameters, bioactive compounds, health-promotion properties and modification detection strategies. **Trends in Food Science and Technology**, v. 81, p. 37–50, 2018.

AYARI, F.; MANAI, G.; KHELIFI, S.; TRABELSI-AYADI, M. Treatment of anionic dye aqueous solution using Ti, HDTMA and Al/Fe pillared bentonite. Essay to regenerate the adsorbent. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 23, n. 3, p. 294–306, 2019a.

AYARI, F.; KHELIFI, S.; TRABELSI-AYADI, M. Synthesized and characterization of organobentonites for anionic dye removal: application to real textile effluent. **Environmental Technology**, v. 40, n. 23, p. 2986–3002, 2019b.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BAJPAL, S. K.; SHARMA, S. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca^{2+} and Ba^{2+} ions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 59, n. 2, p. 129–140, 2004.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological effects of essential oils - A review. **Food and Chemical Toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446–475, 2008.

BANKOVA, V.; POPOVA, M. Propolis of stingless bees: a promising source of biologically active compounds. **Pharmacognosy Reviews**, v. 1, n. 1, p. 88–92, 2007.

BANKOVA, V.; POPOVA, M.; TRUSHEVA, B. Propolis volatile compounds: Chemical diversity and biological activity: A review. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2014.

BARBOSA, V. M. **Caracterização nutricional e ensaio fitoquímico de própolis de *Scaptotrigona Bipunctata* (LEPELETIER, 1836)**. 2017. 78 f. Dissertação (mestrado em Alimentação e Nutrição), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

BARROS, H. D. F. Q.; BASEGGIO, A. M.; ANGOLINI, C. F. F.; PASTORE, G. M.; CAZARIN, C. B. B.; MAROSTICA-JUNIOR, M. R. Influence of different types of acids and pH in the recovery of bioactive compounds in Jabuticaba peel (*Plinia cauliflora*). **Food Research International**, v. 124, p. 16–26, 2019.

BARTOLOMEU, A. R.; FRIÓN-HERRERA, Y.; DA SILVA, L. M.; ROMAGNOLI, G. G.; DE OLIVEIRA, D. E.; SFORCIN, J. M. Combinatorial effects of geopropolis produced by *Melipona fasciculata* Smith with anticancer drugs against human laryngeal epidermoid carcinoma (HEp-2) cells. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 81, p. 48–55, 2016.

BAUGHMAN, G. L.; WEBER, E. J. Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 2, p. 267–276, 1994.

BAYRAM, N. E.; SORKUN, K.; ÖZ, G. C.; SALIH, B.; TOPÇU, G. Chemical characterization of 64 propolis samples from Hakkari, Turkey. **Records of Natural Products**, v. 12, n. 6, p. 569–581, 2018.

BAYRAM, S.; BAYRAM, N. E.; GERCEK, Y. C.; AYDOGAN, M. N.; CEVAHIR OZ, G. Chemical analysis and antimicrobial effect of propolis from Hakkari Province of Turkey against some pathogenic microorganisms. **European Journal of Biology**, v.

76, n. 2, p. 74–78, 2017.

BELHOUCAT, N.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; VISERAS, C. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 9–15, 2017.

BENHOURIA, A.; ISLAM, M. A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; HAMEED, B. H. Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 621–630, 2015.

BERTAGNOLLI, C.; DA SILVA, M. G. C. Characterization of Brazilian bentonite organoclays as sorbents of petroleum-derived fuels. **Materials Research**, v. 15, n. 2, p. 253–259, 2012.

BILUCA, F. C.; GOIS, J. S.; SCHULZ, M.; BRAGHINI, F.; GONZAGA, L. V.; MALTEZ, H. F.; RODRIGUES, E.; VITALI, L.; MICKE, G. A.; BORGES, D. L. G.; COSTA, A. N. O.; FETT, R. Phenolic compounds, antioxidant capacity and bioaccessibility of minerals of stingless bee honey (Meliponinae). **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 63, p. 89–97, 2017.

BILUCA, F. C.; SILVA, B.; CAON T.; MOHR, E. T. B.; VIEIRA, G. N.; GONZAGA, L. V.; VITALI, L.; MICKE, G.; FETT, R.; DALMARCO, E. M. COSTA, A. C. O. Investigation of phenolic compounds, antioxidant and anti-inflammatory activities in stingless bee honey (Meliponinae). **Food Research International**, v. 129, p. 108756, 2020.

BINAEIAN, E.; SEGHATOLESLAMI, N.; CHAICHI, M. J.; TAYEBI, H. ALLAH. Preparation of titanium dioxide nanoparticles supported on hexagonal mesoporous silicate (HMS) modified by oak gall tannin and its photocatalytic performance in degradation of azo dye. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 4, p. 1047–1055, 2016.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.

BLANDINO, A.; MACÍAS, M.; CANTERO, D. Formation of calcium alginate gel capsules: Influence of sodium alginate and CaCl₂ concentration on gelation kinetics. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 88, n. 6, p. 686–689, 1999.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BOISARD, S.; LE RAY, A. M.; LANDREAU, A.; KEMPF, M.; CASSISA, V.; FLURIN, C.; RICHOMME, P. Antifungal and antibacterial metabolites from a french poplar type propolis. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, p. 1–10, 2015.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

BRASIL. **Considerações sobre o corante amarelo tartrazina**. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 02 jan. 2019.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours - Selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, n. 1–2, p. 103–109, 1997.

BRITO, D. F.; DA SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018.

BRUSCHI, M. L. Mathematical models of drug release. In: **Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 63–86.

BUAKI-SOGO, M.; SERRA, M.; PRIMO, A.; ALVARO, M.; GARCIA, H. Alginate as template in the preparation of active titania photocatalysts. **ChemCatChem**, v. 5, n. 2, p. 513–518, 2013.

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.

CABRAL, B. R. P.; DE OLIVEIRA, P. M.; GELFUSO, G. M.; QUINTÃO, T. DE S. C.; CHAKER, J. A.; KARNIKOWSKI, M. G. DE O.; GRIS, E. F. Improving stability of antioxidant compounds from *Plinia cauliflora* (jaboticaba) fruit peel extract by encapsulation in chitosan microparticles. **Journal of Food Engineering**, v. 238, p. 195–201, 2018.

CAI, X.; DU, X.; CUI, D.; WANG, X.; YANG, Z.; ZHU, G. Improvement of stability of blueberry anthocyanins by carboxymethyl starch/xanthan gum combinations microencapsulation. **Food Hydrocolloids**, v. 91, p. 238–245, 2019.

CALDAS, L. Q. DE A.; MORAIS, L. S. T. Controvérsias regulatórias na utilização de corantes em alimentos, medicamentos e cosméticos. In: PIVA, R. C. (Ed.). **Revista Juris da Faculdade de Direito - FAAP - JURIS**. São Paulo: [s.n.], v. 3p. 41–53.

CAMPOS, J. F.; DOS SANTOS, U. P.; MACORINI, L. F. B.; DE MELO, A. M. M. F.; BALESTIERI, J. B. P.; PAREDES-GAMERO, E. J.; CARDOSO, C. A. L.; DE PICOLI SOUZA, K.; DOS SANTOS, E. L. Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic activities of propolis from *Melipona orbignyi* (*Hymenoptera, Apidae*). **Food and Chemical Toxicology**, v. 65, p. 374–380, 2014.

CAO, L.; LU, W.; MATA, A.; NISHINARI, K.; FANG, Y. Egg-box model-based gelation of alginate and pectin: A review. **Carbohydrate Polymers**, p. 116–389, 2020.

CARVALHO, A. G. DA S.; MACHADO, M. T. DA C.; BARROS, H. D. DE F. Q.; CAZARIN, C. B. B.; MARÓSTICA JUNIOR, M. R.; HUBINGER, M. D. Anthocyanins from jussara (*Euterpe edulis Martius*) extract carried by calcium alginate beads prepared using ionic gelation. **Powder Technology**, v. 345, p. 283–291, 2019.

CASSIDY, A.; MUKAMAL, K. J.; LIU, L.; FRANZ, M.; ELIASSEN, A. H.; RIMM, E. B. High anthocyanin intake is associated with a reduced risk of myocardial infarction in young and middle-aged women. **Circulation**, v. 127, n. 2, p. 188–196, 2013.

CASTAÑEDA-OVANDO, A.; PACHECO-HERNÁNDEZ, M. DE L.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M. E.; RODRÍGUEZ, J. A.; GALÁN-VIDAL, C. A. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 859–871, 2009.

CAVALCANTI, R. N. EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS DE RESÍDUO DE JABUTICABA (*Myrciaria cauliflora*) UTILIZANDO LÍQUIDO. 2013.

ÇELEMLI, Ö. G. Chemical Properties of propolis collected by stingless bees. In: **Pot-Honey**. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 525–537.

CELLI, G. B.; GHANEM, A.; BROOKS, M. S. Development and evaluation of floating alginate microspheres for oral delivery of anthocyanins - A preliminary investigation. **Food Science & Nutrition**, v. 5, n. 3, p. 713–721, 2017.

CENDON, F. V.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R.; MATHIAS, A. L. Effect of matrix composition, sphere size and hormone concentration on diffusion coefficient of insulin for controlled gastrointestinal delivery for diabetes treatment. **Journal of Microencapsulation**, v. 35, n. 1, p. 13–25, 2018.

CHAN, E. S.; YIM, Z. H.; PHAN, S. H.; MANSA, R. F.; RAVINDRA, P. Encapsulation of herbal aqueous extract through absorption with ca-alginate hydrogel beads. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, n. 2–3, p. 195–201, 2010.

CHIEN, S. H.; CLAYTON, W. R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 44, n. 2, p. 265–268, 1980.

CHOI, B. Y. Y.; PARK, H. J. J.; HWANG, S. J. J.; PARK, J. B. B. Preparation of alginate beads for floating drug delivery system: effects of CO₂ gas-forming agents. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 239, n. 1–2, p. 81–91, 2002.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

CHUNG, K. T. Azo dyes and human health: A review. **Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews**, v. 34, n. 4, p. 233–261, 2016.

CISILOTTO, J.; SANDJO, L. P.; FAQUETI, L. G.; FERNANDES, H.; JOPPI, D.; BIAVATTI, M. W.; CRECZYNSKI-PASA, T. B. Cytotoxicity mechanisms in melanoma cells and UPLC-QTOF/MS2 chemical characterization of two Brazilian stingless bee propolis: Uncommon presence of piperidinic alkaloids. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 149, p. 502–511, 2018.

CITADIN, I.; DANNER, M. A.; SASSO, S. A. Z. Jabuticabeiras. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 2, p. 0–0, 2010.

CORDEIRO, A. R.; SIMIONI, R. E.; JR, A. W. Chemical Composition of Two Variety of Propolis From Campos Gerais of Parana. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 5, n. 1, p. 21–27, 2015.

CULPI, T. A. et al. Importância de parâmetros de controle na elaboração de micropartículas de Ca²⁺-alginato. **Visão Acadêmica**, v. 11, n. 1, p. 38–44, 2010.

DA SILVA, J. K.; BATISTA, Â. G.; CAZARIN, C. B. B.; DIONÍSIO, A. P.; DE BRITO, E. S.; MARQUES, A. T. B.; MARÓSTICA JUNIOR, M. R. Functional tea from a Brazilian berry: Overview of the bioactives compounds. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 292–298, 2017.

DAI, J.; TIAN, Q.; SUN, Q.; WEI, W.; ZHUANG, J.; LIU, M.; CAO, Z.; XIE, W.; FAN, M. TiO₂-alginate composite aerogels as novel oil/water separation and wastewater remediation filters. **Composites Part B: Engineering**, v. 160, n. December 2018, p. 480–487, 2019.

DALPONTE, I.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M.; WEINSCHUTZ, R. Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato. **Química Nova**, v. 39, n. 10, p. 1165–1169, 2016.

DALPONTE, I.; DE SOUSA, B. C.; MATHIAS, A. L.; JORGE, R. M. M. Formulation and optimization of a novel TiO₂/calcium alginate floating photocatalyst. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 137, p. 992–1001, 2019.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. 4th. ed. Porto Alegre: ARTMED Editora, 2010.

DANNER, M. A.; CITADIN, I.; SASSO, S. A. Z.; SCARIOT, S.; BENIN, G. Genetic dissimilarity among jabuticaba trees native to southwestern Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 2, p. 517–525, 2011.

DARAMOLA, B. Preliminary investigation on antioxidant interactions between bioactive components of *Solanum anguivi* and *Capsicum annum*. **Journal of Food Science and Technology**, v. 55, n. 9, p. 3827–3832, 2018.

DE FARIAS, Y. B.; ZAPATA NOREÑA, C. P. Reverse encapsulation using double controlled gelification for the production of spheres with liquid light soy sauce-core. **International Journal of Gastronomy and Food Science**, v. 16, p. 100137, 2019.

DE GROOT, A. C.; POPOVA, M. P.; BANKOVA, S. S. An update on the constituents of poplar-type propolis. **Wapserveen, The Netherlands: acdegroot publishing**, v. 17, n. 7, p. 1–11, 2014.

DE MOURA, S. C. S. R.; BERLING, C. L.; GERMER, S. P. M.; ALVIM, I. D.; HUBINGER, M. D. Encapsulating anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa* L. calyces by ionic gelation: Pigment stability during storage of microparticles. **Food Chemistry**, v. 241, n. August 2017, p. 317–327, 2018.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. **Ceramica**, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

DE VOS, P.; FAAS, M. M.; STRAND, B.; CALAFIORE, R. Alginate-based microcapsules for immunoisolation of pancreatic islets. **Biomaterials**, v. 27, n. 32, p. 5603–5617, 2006.

DELADINO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 1, p. 126–134, 2008.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DHAYAL, M.; KAPOOR, R.; SISTLA, P. G.; PANDEY, R. R.; KAR, S.; SAINI, K. K.; PANDE, G. Strategies to prepare TiO₂ thin films, doped with transition metal ions, that exhibit specific physicochemical properties to support osteoblast cell adhesion and proliferation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 37, p. 99–107, 2014.

DIACONEASA, Z.; LEOPOLD, L.; RUGINĂ, D.; AYVAZ, H.; SOCACIU, C. Antiproliferative and antioxidant properties of anthocyanin rich extracts from blueberry and blackcurrant juice. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 16, n. 2, p. 2352–2365, 2015.

DJEBRI, N.; BOUTAHALA, M.; CHELALI, N. E. E.; BOUKHALFA, N.; ZEROUAL, L. Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: Modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 1277–1287, 2016.

DONADIO, L. C. **Jaboticaba (Myrciaria jaboticaba (Vell.) Berg)**. Jaboticabal: Funep, 2000.

DONG, H.; ZENG, G.; TANG, L.; FAN, C.; ZHANG, C.; HE, X.; HE, Y. An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. **Water Research**, v. 79, p. 128–146, 2015.

DRAGET, K. I.; STOKKE, B. T.; YUGUCHI, Y.; URAKAWA, H.; KAJIWARA, K. Small-Angle X-ray Scattering and Rheological Characterization of Alginate Gels. 3. Alginic Acid Gels. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1661–1668, 2003.

DRAGET, K. I.; SMIDSRØD, O.; SKJÅK-BRÆK, G. Alginates from Algae. In: VANDAMME, E. J.; DE BAETS, S.; STEINBÜCHEL, A. (Eds.). **Biopolymers Online**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. p. 1–30.

DRUMOND CHEQUER, F. M.; DE OLIVEIRA, G. A. R.; ANASTACIO FERRAZ, E. R.; CARVALHO, J.; BOLDRIN ZANONI, M. V.; DE OLIVEIRA, D. P. Textile Dyes: dyeing process and environmental impact. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**, 2013.

EDATHIL, A. A.; PAL, P.; BANAT, F. Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solutions. **Applied Clay Science**, v. 156, p. 213–223, 2018.

EDATHIL, A. A.; PAL, P.; BANAT, F. Amine contaminants removal using alginate clay hybrid composites and its effect on foaming. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 10, n. 2, p. 145–158, 2019.

ELBAZ, N. M.; KHALIL, I. A.; ABD-RABOU, A. A.; EL-SHERBINY, I. M. Chitosan-based nano-in-microparticle carriers for enhanced oral delivery and anticancer activity of propolis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 254–269, 2016.

ELY, A.; BAUDU, M.; KANKOU, M. O. S. A. O.; BASLY, J. P. Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p. 168–174, 2011.

ERFANI, M.; JAVANBAKHT, V. Methylene Blue removal from aqueous solution by a biocomposite synthesized from sodium alginate and wastes of oil extraction from almond peanut. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 244–255, 2018.

ESFANJANI, A. F.; JAFARI, S. M. Nanoencapsulation of Phenolic Compounds and Antioxidants. In: JAFARI, S. M. (Ed.). **Nanoencapsulation of Food Bioactive Ingredients - Principles and Applications**. Gorgan, Iran: Elsevier, 2017. p. 63–101.

ESPINOSA-ACOSTA, G.; RAMOS-JACQUES, A.; MOLINA, G.; MAYA-CORNEJO, J.; ESPARZA, R.; HERNANDEZ-MARTINEZ, A.; SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, I.; ESTEVEZ, M. Stability analysis of anthocyanins using alcoholic extracts from black carrot (*Daucus Carota* ssp. *Sativus* Var. *Atrorubens* Alef.). **Molecules**, v. 23, n. 11, p. 2744, 2018.

ETCHEVERRY, M.; CAPPA, V.; TRELLES, J.; ZANINI, G. Montmorillonite-alginate beads: Natural mineral and biopolymers based sorbent of paraquat herbicides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5868–5875, 2017.

EVONIK INDUSTRIES. Aeroxide, Areodisp and Aeroperl Titanium Dioxide as Photocatalyst.. Technical Information n.1243, p. 1–12, Germany, 2015.

FABIYI, M. E.; SKELTON, R. L. Photocatalytic mineralisation of methylene blue using buoyant TiO₂-coated polystyrene beads. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 132, n. 1–2, p. 121–128, 2000.

FABRYANTY, R.; VALENCIA, C.; SOETAREDJO, F. E.; PUTRO, J. N.; SANTOSO, S. P.; KURNIAWAN, A.; JU, Y. H.; ISMADJI, S. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite-alginate composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5677–5687, 2017.

FARAMARZPOUR, M.; VOSSOUGH, M.; BORGHEI, M. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p. 79–85, 2009.

FARNESI, A. P.; AQUINO-FERREIRA, R.; DE JONG, D.; BASTOS, J. K.; SOARES, A. E. E. Effects of stingless bee and honey bee propolis on four species of bacteria. **Genetics and Molecular Research**, v. 8, n. 2, p. 635–640, 2009.

FERNANDES-SILVA, C. C.; LIMA, C. A.; NEGRI, G.; SALATINO, M. L. F.; SALATINO, A.; MAYWORM, M. A. S. Composition of the volatile fraction of a sample of Brazilian green propolis and its phytotoxic activity. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 15, p. 3091–3095, 2015.

FERNANDO, I. P. S.; KIM, D.; NAH, J. W.; JEON, Y. J. Advances in functionalizing fucoidans and alginates (bio)polymers by structural modifications: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 33–48, 2019.

FERNANDO, I. P. S.; LEE, W.; HAN, E. J.; AHN, G. Alginate-based nanomaterials: Fabrication techniques, properties, and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123823, 2020.

FERREIRA, J. M.; FERNANDES-SILVA, C. C.; SALATINO, A.; MESSAGE, D.; NEGRI, G. Antioxidant Activity of a geopropolis from Northeast Brazil: Chemical Characterization and Likely Botanical Origin. **Evidence-based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2017, 2017.

FERREIRA, P. R.; MARINS, J. C. B.; DE OLIVEIRA, L. L.; BASTOS, D. S. S.; SOARES JÚNIOR, D. T.; DA SILVA, C. D.; FONTES, E. A. F. Beverage based on whey permeate with phenolic extract of jabuticaba peel: A pilot study on effects on muscle and oxidative stress in trained individuals. **Journal of Functional Foods**, v. 65, p. 103749, 2020.

FERREIRA, S. P. L. Aproveitamento da casca de jabuticaba para o enriquecimento nutricional de pães de forma integrais. 2017. 73 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, 2017.

FIANCO, A. L. B.; FALCÃO, M. A.; CASSEL, E.; MILÃO, D. Determinação da atividade antimicrobiana e teor de polifenóis totais de extratos etanólicos de própolis das abelhas sem ferrão *Tetragonisca angustula* (Jataí) e *Scaptotrigona bipunctata*

(Tubuna). **Revista Liberato**, v. 14, n. 21, p. 21–28, 2013.

FLESCHHUT, J.; KRATZER, F.; RECHKEMMER, G.; KULLING, S. E. Stability and biotransformation of various dietary anthocyanins in vitro. **European Journal of Nutrition**, v. 45, n. 1, p. 7–18, 2006.

FONTANA, A. R.; ANTONIOLLI, A.; BOTTINI, R. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 38, p. 8987–9003, 2013.

FORTES, G. A. C.; NAVES, S. S.; GODOI, F. F. F.; DUARTE, A. R.; FERRI, P. H.; SANTOS, S. C. Assessment of a maturity index in jaboticaba fruit by the evaluation of phenolic compounds, essential oil components, sugar content and total acidity. **American Journal of Food Technology**, v. 6, n. 11, p. 974–984, 2011.

FREEMAN, B. L.; EGGETT, D. L.; PARKER, T. L. Synergistic and antagonistic interactions of phenolic compounds found in navel oranges. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 6, p. 570–576, 2010.

FREITAS-SÁ, D. D. G. C.; DE SOUZA, R. C.; DE ARAUJO, M. C. P.; BORGUINI, R. G.; DE MATTOS, L. DA S.; PACHECO, S.; GODOY, R. L. DE O. Effect of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell) O. Berg) and jamelão (*Syzygium cumini* (L.) Skeels) peel powders as colorants on color-flavor congruence and acceptability of yogurts. **LWT**, v. 96, 2018.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Z Phys. Chem**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FU, Y.; KAO, W. J. Drug release kinetics and transport mechanisms of non-degradable and degradable polymeric delivery systems. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 7, n. 4, p. 429–444, 2010.

FUNDUEANU, G.; NASTRUZZI, C.; CARPOV, A.; DESBRIERES, J.; RINAUDO, M. Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods. **Biomaterials**, v. 20, n. 15, p. 1427–1435, 1999.

GAO, X.; CASSIDY, A.; SCHWARZSCHILD, M. A.; RIMM, E. B.; ASCHERIO, A. Habitual intake of dietary flavonoids and risk of Parkinson disease. **Neurology**, v. 78, n. 15, p. 1138–1145, 2012.

GARMIA, D.; ZAGHOUE-BOUDIAF, H.; IBBORA, C. V. Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calcium alginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 257–265, 2018.

GARRO GALVEZ, J. M.; FECHTAL, M.; RIEDL, B. Gallic acid a model of tannins in condensation with formaldehyde. **Thermochimica Acta**, v. 274, n. 1–2, p. 149–163, 1996.

GAUTAM, R. K.; GAUTAM, P. K.; BANERJEE, S.; RAWAT, V.; SONI, S.; SHARMA, S. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of *Lantana camara*: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 79–88, 2015.

GERMANOS, G.; YOUSSEF, S.; ABOUD, M.; FARAH, W.; LESCOP, B.;

RIOUAL, S. Diffusion and agglomeration of iron oxide nanoparticles in magnetic calcium alginate beads initiated by copper sorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3727–3733, 2017.

GEZELTER, D.; SMITH, B. **Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D**. Disponível em: <<http://jmol.sourceforge.net/>>. Acesso em: 20 set. 2018.

GHAJARI, M. A.; KATOUIZIAN, I.; GANJEH, M.; JAFARI, S. M. Nanoencapsulation of Flavors. In: JAFARI, S. M. (Ed.). **Nanoencapsulation of Food Bioactive Ingredients - Principles and Applications**. Gorgan, Iran: Elsevier, 2017. p. 261–296.

GIULIANI, A.; CERRETANI, L.; CICHELLI, A. Colors: properties and determination of natural pigments. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 273–283, 2016.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-Visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**, v. 00, n. 1, p. F1.2.1-F1.2.13, 2001.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, n. 3, p. 217–225, 2003.

GIZ, A. S.; BERBEROGLU, M.; BENER, S.; AYDELIK-AYAZOGLU, S.; BAYRAKTAR, H.; ALACA, B. E.; CATALGIL-GIZ, H. A detailed investigation of the effect of calcium crosslinking and glycerol plasticizing on the physical properties of alginate films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 49–55, 2020.

GJIPALAJ, J.; ALESSANDRI, I. Easy recovery, mechanical stability, enhanced adsorption capacity and recyclability of alginate-based TiO₂ macrobead photocatalysts for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1763–1770, 2017.

GOMRI, F.; BOUTAHALA, M.; ZAGHOUE-BOUDIAF, H.; KORILI, S. A.; GIL, A. Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 54, p. 26240–26249, 2016.

GONÇALVES, G. R. F.; GANDOLFI, O. R. R.; SANTOS, C. M. S.; BONOMO, R. C. F.; VELOSO, C. M.; FONTAN, R. DA C. I. Development of supermacroporous monolithic adsorbents for purifying lectins by affinity with sugars. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1033–1034, p. 406–412, 2016.

GONZALEZ-BURGOS, E.; GOMEZ-SERRANILLOS, M. P. Terpene compounds in nature: a review of their potential antioxidant activity. **Current Medicinal Chemistry**, v. 19, n. 31, p. 5319–5341, 2012.

GRANT, G. T.; MORRIS, E. R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. **FEBS Letters**, v. 32, n. 1, p. 195–198, 1973.

GUO, J.; GIUSTI, M. M.; KALETUNÇ, G. Encapsulation of purple corn and blueberry extracts in alginate-pectin hydrogel particles: Impact of processing and storage parameters on encapsulation efficiency. **Food Research International**, v.

107, p. 414–422, 2018.

GUO, Y.; WANG, R.; WANG, P.; LI, Y.; WANG, C. Developing polyetherimide/graphitic carbon nitride floating photocatalyst with good photodegradation performance of methyl orange under light irradiation. **Chemosphere**, v. 179, p. 84–91, 2017.

GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Removal of the hazardous dye -Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 5, p. 1062–1067, 2011.

GÜRSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞ, K.; GÜRSES, M. S. Dyes and pigments: their structure and properties. In: **Dyes and Pigments**. [s.l.] SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, 2016. p. 13–29.

HAN, H.; BAI, R. Buoyant photocatalyst with greatly enhanced visible-light activity prepared through a low temperature hydrothermal method. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 6, p. 2891–2898, 2009.

HAN, H.; BAI, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 142–150, 2010.

HAN, H. J.; JUNG, U. J.; KIM, H. J.; CHO, S. J.; KIM, A. H.; HAN, Y.; CHOI, M. S. Combined supplementation with grape pomace and omija fruit ethanol extracts dose-dependently improves body composition, plasma lipid profiles, inflammatory status, and antioxidant capacity in overweight and obese subjects. **Journal of Medicinal Food**, v. 19, n. 2, p. 170–180, 2016.

HAQUE, F. Z.; NANDANWAR, R.; SINGH, P. Evaluating photodegradation properties of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles for organic compounds. **Optik**, v. 128, p. 191–200, 2017.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSSEN, A. M.; FOUUDA, M. M. G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, n. 1, p. 192–198, 2014.

HERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, A. C.; TÉLLEZ-JURADO, L.; RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M. Alginate hydrogels for bone tissue engineering, from injectables to bioprinting: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, p. 115514, 2020.

HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 461–468, 2010.

HIGUCHI, T. Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 52, n. 12, p. 1145–1149, 1963.

HIR, Z. A. M.; MORADIHAMEDANI, P.; ABDULLAH, A. H.; MOHAMED, M. A. Immobilization of TiO₂ into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, p. 157–165, 2017.

HIXSON, A. W.; CROWELL, J. H. Dependence of reaction velocity upon surface and agitation. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 923–931, 1931.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 17, n. 1, p. 71–77, 1996.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HUANG, S.; ZHANG, C. P.; WANG, K.; LI, G. Q.; HU, F. L. Recent advances in the chemical composition of propolis. **Molecules**, v. 19, n. 12, p. 19610–19632, 2014.

HURVICH, C. M.; TSAI, C. L. Bias of the corrected aic criterion for underfitted regression and time series models. **Biometrika**, v. 78, n. 3, p. 499–509, 1991.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.

INADA, K. O. P. et al. Screening of the chemical composition and occurring antioxidants in jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) and jussara (*Euterpe edulis*) fruits and their fractions. **Journal of Functional Foods**, v. 17, p. 422–433, 2015.

INADA, K. O. P.; SILVA, T. B. R.; LOBO, L. A.; DOMINGUES, R. M. C. P.; PERRONE, D.; MONTEIRO, M. Bioaccessibility of phenolic compounds of jaboticaba (*Plinia jaboticaba*) peel and seed after simulated gastrointestinal digestion and gut microbiota fermentation. **Journal of Functional Foods**, v. 67, p. 103851, 2020.

ISIK, Z.; BILICI, Z.; ADIGUZEL, S. K.; YATMAZ, H. C.; DIZGE, N. Entrapment of TiO₂ and ZnO powders in alginate beads: Photocatalytic and reuse efficiencies for dye solutions and toxicity effect for DNA damage. **Environmental Technology and Innovation**, v. 14, p. 100358, 2019.

IUPAC. Langmuir–Hinshelwood mechanism. In: CHALK, O. VERSION (2019) CREATED BY S. J. (Ed.). **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. 2nd ed. ed. [s.l.] Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

JANSEN-ALVES, C.; MAIA, D. S. V.; KRUMREICH, F. D.; CRIZEL-CARDOSO, M. M.; FIORAVANTE, J. B.; DA SILVA, W. P.; BORGES, C. D.; ZAMBIAZI, R. C. Propolis microparticles produced with pea protein: Characterization and evaluation of antioxidant and antimicrobial activities. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 703–711, 2019.

JAVED, S. H.; ZAHIR, A.; KHAN, A.; AFZAL, S.; MANSHA, M. Adsorption of Mordant Red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 398–405, 2018.

JENNINGS, A. et al. Higher anthocyanin intake is associated with lower arterial stiffness and central blood pressure in women. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 96, n. 4, p. 781–788, 2012.

JO, W. K. K.; PARK, G. T.; TAYADE, R. J. Synergetic effect of adsorption on degradation of malachite green dye under blue LED irradiation using spiral-shaped photocatalytic reactor. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 90, n. 12, p. 2280–2289, 2015.

JOVIĆ-JOVIČIĆ, N.; MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A.; GRŽETIĆ, I.; JOVANOVIĆ, D. Organobentonite as efficient textile dye sorbent. **Chemical Engineering and Technology**, 2008.

JÚNIOR, M. M.; DE OLIVEIRA, T. P.; GONÇALVES, O. H.; LEIMANN, F. V.; MEDEIROS MARQUES, L. L.; FUCHS, R. H. B.; CARDOSO, F. A. R.; DROVAL, A. A. Substitution of synthetic antioxidant by curcumin microcrystals in mortadella formulations. **Food Chemistry**, v. 300, p. 125231, 2019.

KALOGEROPOULOS, N.; KONTELES, S.; MOURTZINOS, I.; TROULLIDOU, E.; CHIOU, A.; KARATHANOS, V. T. Encapsulation of complex extracts in β - cyclodextrin: An application to propolis ethanolic extract. **Journal of Microencapsulation**, v. 26, n. 7, p. 603–613, 2009.

KAMATOU, G.; SANDASI, M.; TANKEU, S.; VUUREN, S. VAN; VILJOEN, A. Headspace analysis and characterisation of South African propolis volatile compounds using GCxGC–ToF–MS. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 29, n. 3, p. 351–357, 2019.

KANAKARAJU, D.; RAVICHANDAR, S.; LIM, Y. C. Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO₂/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 55, p. 214–223, 2017.

KANG, Y. G.; VU, H. C.; LE, T. T.; CHANG, Y. S. Activation of persulfate by a novel Fe(II)-immobilized chitosan/alginate composite for bisphenol A degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 736–745, 2018.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z. I. H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.

KAWAGUTI, H. Y.; SATO, H. H. Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 134–143, 2008.

KAZEMI, M.; JAHANSHAHI, M.; PEYRAVI, M. Chitosan-sodium alginate multilayer membrane developed by Fe₀@WO₃ nanoparticles: Photocatalytic removal of hexavalent chromium. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, p. 164–174, 2018.

KESKIN, M.; KESKIN, Ş.; KOLAYLI, S. Preparation of alcohol free propolis-alginate microcapsules, characterization and release property. **LWT**, v. 108, p. 89–96, 2019.

KHARE, A. R.; PEPPAS, N. A. Swelling/deswelling of anionic copolymer gels. **Biomaterials**, v. 16, n. 7, p. 559–567, 1995.

KHATAEE, A. R.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 1, p. 451–457, 2009.

KÖNIG, J. Food colour additives of synthetic origin. **Colour Additives for Foods and Beverages**, p. 36–60, 2015.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KORSMEYER, R. W.; GURNY, R.; DOELKER, E.; BURI, P.; PEPPAS, N. A. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 15, n. 1, p. 25–35, 1983.

KOSERA, V. S.; CRUZ, T. M.; CHAVES, E. S.; TIBURTIUS, E. R. L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 344, p. 184–191, 2017.

KUANG, S. S.; OLIVEIRA, J. C.; CREAN, A. M. Microencapsulation as a tool for incorporating bioactive ingredients into food. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, n. 10, p. 951–968, 2010.

KUMAR, A.; SHARMA, G.; NAUSHAD, M.; AL-MUHTASEB, A. H.; GARCÍA-PEÑAS, A.; MOLA, G. T.; SI, C.; STADLER, F. J. Bio-inspired and biomaterials-based hybrid photocatalysts for environmental detoxification: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 122937, 2020.

KUMAR, M.; TAMILARASAN, R.; SIVAKUMAR, V. Adsorption of Victoria blue by carbon/Ba/alginate beads: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 505–513, 2013.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 1, p. 75–90, 2002.

LAGE, F. F.; SIMO, A. A.; GUEDES, M. N. S.; RAMOS, V. DE O.; SOUSA, R. V. DE; CORRA, A. D. Jaboticaba [*Plinia jaboticaba* (Vell.) Berg] skins decrease lipid peroxidation: Hepatoprotective and antihyperlipidemic effects. **African Journal of Biotechnology**, v. 13, n. 11, p. 1295–1302, 2014.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens**, v. Handlingar, n. 4, p. 1–39, 1898.

LAM, W. H.; CHONG, M. N.; HORRI, B. A.; TEY, B. T.; CHAN, E. S. Physicochemical stability of calcium alginate beads immobilizing TiO₂ nanoparticles for removal of cationic dye under UV irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 26, p. 1–8, 2017.

LAVINAS, F. C. et al. Brazilian stingless bee propolis and geopropolis: promising sources of biologically active compounds. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 29, n. 3, p. 389–399, 2019.

LEE, B. B.; RAVINDRA, P.; CHAN, E. S. Size and shape of calcium alginate beads produced by extrusion dripping. **Chemical Engineering and Technology**, v. 36, n. 10, p. 1627–1642, 2013.

LEE, J. Y.; LEE, H. K. Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 85, n. 2–3, p. 410–415, 2004.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 37, n. 1, p. 106–126, 2012.

LEITE-LEGATTI, A. V. et al. Jaboticaba peel: Antioxidant compounds, antiproliferative and antimutagenic activities. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 596–603, 2012.

LENQUISTE, S. A.; BATISTA, Â. G.; MARINELI, R. DA S.; DRAGANO, N. R. V.; MARÓSTICA, M. R. Freeze-dried jaboticaba peel added to high-fat diet increases HDL-cholesterol and improves insulin resistance in obese rats. **Food Research International**, v. 49, n. 1, p. 153–160, 2012.

LENQUISTE, S. A.; MARINELI, R. DA S.; MORAES, É. A.; DIONÍSIO, A. P.; BRITO, E. S. DE; MARÓSTICA, M. R. Jaboticaba peel and jaboticaba peel aqueous extract shows in vitro and in vivo antioxidant properties in obesity model. **Food Research International**, v. 77, p. 162–170, 2015.

LEONG, J. Y. et al. Advances in fabricating spherical alginate hydrogels with controlled particle designs by ionotropic gelation as encapsulation systems. **Particuology**, v. 24, p. 44–60, 2016.

LEZEHARI, M.; BASLY, J. P.; BAUDU, M.; BOURAS, O. Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, n. 1–3, p. 88–94, 2010.

LI, Z.; JIANG, H.; XU, C.; GU, L. A review: Using nanoparticles to enhance absorption and bioavailability of phenolic phytochemicals. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 153–164, 2015.

LIMA, A. D. J. B. Caracterização e atividade antioxidante da jaboticaba [*Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg]. 2009. 159 f. Tese (doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 2009.

LIMA, A. DE J. B.; CORRÊA, A. D.; SACZK, A. A.; MARTINS, M. P.; CASTILHO, R. O. Anthocyanins, pigment stability and antioxidant activity in jaboticaba [*Myrciaria cauliflora* (Mart.) O. Berg]. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 3, p. 877–887, 2011a.

LIMA, A. DE J. B.; CORRÊA, A. D.; DANTAS-BARROS, A. M.; NELSON, D. L.; AMORIM, A. C. L. Sugars, organic acids, minerals and lipids in jaboticaba. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 33, n. 2, p. 540–550, 2011b.

LIMA, V. H. M. DE et al. Biological properties of volatile oil from Brazilian brown propolis. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 29, n. 6, p. 807–810, 2019.

LIU, L.; WAN, Y.; XIE, Y.; ZHAI, R.; ZHANG, B.; LIU, J. The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 210–216, 2012.

LIU, L.; LUO, X. B.; DING, L.; LUO, S. L. Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. In: LUO, X.; DENG, F. (Eds.). **Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization**. Elsevier, 2019. p. 83–147.

LIU, Y. GUO et al. Photoreduction of Cr(VI) from acidic aqueous solution using TiO₂-impregnated glutaraldehyde-crosslinked alginate beads and the effects of Fe(III) ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, p. 131–138, 2013.

LOPES, T.; XAVIER, M.; QUADRI, M.; QUADRI, M. Antocianinas: uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista brasileira de**

agrocienca, v. 13, n. 3, p. 291–297, 2007.

LU, T.; XIANG, T.; HUANG, X. L.; LI, C.; ZHAO, W. F.; ZHANG, Q.; ZHAO, C. S. Post-crosslinking towards stimuli-responsive sodium alginate beads for the removal of dye and heavy metals. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 587–595, 2015.

LUČIĆ, M.; MILOSAVLJEVIĆ, N.; RADETIĆ, M.; ŠAPONJIĆ, Z.; RADOIČIĆ, M.; KRUŠIĆ, M. K. The potential application of TiO₂/hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 206–216, 2014.

LUÍS, Â.; DUARTE, A. P.; PEREIRA, L.; DOMINGUES, F. Interactions between the major bioactive polyphenols of berries: effects on antioxidant properties. **European Food Research and Technology**, v. 244, n. 1, p. 175–185, 2018.

LUPO, B.; MAESTRO, A.; GUTIÉRREZ, J. M.; GONZÁLEZ, C. Characterization of alginate beads with encapsulated cocoa extract to prepare functional food: Comparison of two gelation mechanisms. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 25–34, 2015.

MACEDO, J. DE S.; DA COSTA JÚNIOR, N. B.; ALMEIDA, L. E.; VIEIRA, E. F. DA S.; CESTARI, A. R.; GIMENEZ, I. DE F.; VILLARREAL CARREÑO, N. L.; BARRETO, L. S. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 515–522, 2006.

MACHADO, L. C. R.; TORCHIA, C. B.; LAGO, R. M. Floating photocatalysts based on TiO₂ supported on high surface area exfoliated vermiculite for water decontamination. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 8, p. 538–541, 2006.

MAEDA-YAMAMOTO, M.; NISHIMURA, M.; KITAICHI, N.; NESUMI, A.; MONOBE, M.; NOMURA, S.; HORIE, Y.; TACHIBANA, H.; NISHIHIRA, J. A randomized, placebo-controlled study on the safety and efficacy of daily ingestion of green tea (*Camellia sinensis* L.) cv. “Yabukita” and “Sunrouge” on eyestrain and blood pressure in healthy adults. **Nutrients**, v. 10, n. 5, p. 1–13, 2018.

MAGALHÃES, F.; LAGO, R. M. Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. **Solar Energy**, v. 83, n. 9, p. 1521–1526, 2009.

MAGALHÃES, F.; MOURA, F. C. C.; LAGO, R. M. TiO₂/LDPE composites: A new floating photocatalyst for solar degradation of organic contaminants. **Desalination**, v. 276, n. 1–3, p. 266–271, 2011.

MAHDAVI, S. A.; JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; DEHNAD, D. Microencapsulation optimization of natural anthocyanins with maltodextrin, gum Arabic and gelatin. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 85, p. 379–385, 2016.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; OLLER, I.; POLO, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almería. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 15–23, 2016.

MALENGREAU, C. M.; PIRARD, S. L.; BARTLETT, J. R.; HEINRICHS, B.

Kinetic study of 4-nitrophenol photocatalytic degradation over a Zn²⁺ doped TiO₂ catalyst prepared through an environmentally friendly aqueous sol-gel process. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 180–190, 2014.

MARTÍN DE VIDALES, M. J.; NIETO-MÁRQUEZ, A.; MORCUENDE, D.; ATANES, E.; BLAYA, F.; SORIANO, E.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, F. 3D printed floating photocatalysts for wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 328, p. 157–163, 2019.

MASSARO, C. F. et al. Anti-staphylococcal activity of C-methyl flavanones from propolis of Australian stingless bees (*Tetragonula carbonaria*) and fruit resins of *Corymbia torelliana* (*Myrtaceae*). **Fitoterapia**, v. 95, p. 247–257, 2014.

MATHIEU-DENONCOURT, J.; MARTYNIUK, C. J.; DE SOLLA, S. R.; BALAKRISHNAN, V. K.; LANGLOIS, V. S. Sediment contaminated with the azo dye disperse yellow 7 alters cellular stress - and androgen - related transcription in silurana tropicalis larvae. **Environmental Science & Technology**, v. 48, n. 5, p. 2952–2961, 2014.

MCCAFFERTY, E. Relationship between the isoelectric point (pH_{pzc}) and the potential of zero charge (E_{pzc}) for passive metals. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 5, p. 1630–1637, 2010.

MCCULLAGH, C.; SKILLEN, N.; ADAMS, M.; ROBERTSON, P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 8, p. 1002–1017, 2011.

MENIN, A.; ZANONI, F.; VAKARELOVA, M.; CHIGNOLA, R.; DONÀ, G.; RIZZI, C.; MAINENTE, F.; ZOCCATELLI, G. Effects of microencapsulation by ionic gelation on the oxidative stability of flaxseed oil. **Food Chemistry**, v. 269, p. 293–299, 2018.

MICHENER, C. D. The Meliponini. In: VIT, P.; PEDRO, S. R. M.; ROUBIK, D. W. (Eds.). **Pot-Honey: A Legacy of Stingless Bees**. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 3–17.

MIHAILOVIĆ, D.; ŠAPONJIĆ, Z.; RADOIČIĆ, M.; RADETIĆ, T.; JOVANČIĆ, P.; NEDELJKOVIĆ, J.; RADETIĆ, M. Functionalization of polyester fabrics with alginates and TiO₂ nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 3, p. 526–532, 2010.

MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J. M.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 3–4, p. 294–301, 2011.

MIRANDA, B. M. **Extração de bioativos da casca de jabuticaba: pectina e antocianinas**. 2019. 100 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.

MORALES, P.; BARROS, L.; DIAS, M. I.; SANTOS-BUELGA, C.; FERREIRA, I. C. F. R.; RAMIREZ ASQUIERI, E.; BERRIOS, J. D. J. Non-fermented and fermented jabuticaba (*Myrciaria cauliflora* Mart.) pomaces as valuable sources of functional ingredients. **Food Chemistry**, v. 208, p. 220–227, 2016.

MOURA, J. C. V. P.; CORDEIRO, N. 3, 7-Bis (dialkylamino)phenothiazin-5-ium Derivatives: Biomedical Applications and Biological Activity. p. 133–141, 2003.

MOUTINHO, I. L. D.; BERTGES, L. C.; ASSIS, R. V. C. Prolonged use of the

food dye tartrazine (FD&C yellow no5) and its effects on the gastric mucosa of Wistar rats. **Brazilian Journal of Biology**, v. 67, n. 1, p. 141–145, 2007.

MPOUNTOUKAS, P.; PANTAZAKI, A.; KOSTARELI, E.; CHRISTODOULOU, P.; KARELI, D.; POLILIOU, S.; MOURELATOS, C.; LAMBROPOULOU, V.; LIALIARIS, T. Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2934–2944, 2010.

MUHAMAD, I. I.; JUSOH, Y. M. M.; NAWI, N. M.; AZIZ, A. A.; PADZIL, A. M.; LIAN, H. L. Advanced natural food colorant encapsulation methods: anthocyanin plant pigment. In: GRUMEZESCU, A. M.; HOLBAN, A. M. (Eds.). **Handbook of Food Bioengineering**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018. p. 495–526.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 4th. ed. USA: Wiley Series in Probability and Statistics, 2016.

NASIR, A. M.; JAAFAR, J.; AZIZ, F.; YUSOF, N.; SALLEH, W. N. W.; ISMAIL, A. F.; AZIZ, M. A review on floating nanocomposite photocatalyst: Fabrication and applications for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, p. 101300, 2020.

NASRULLAH, A.; BHAT, A. H. H.; NAEEM, A.; ISA, M. H.; DANISH, M. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1792–1799, 2018.

NAWAZ, M.; MOZTAHIDA, M.; KIM, J.; SHAHZAD, A.; JANG, J.; MIRAN, W.; LEE, D. S. Photodegradation of microcystin-LR using graphene-TiO₂/sodium alginate aerogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, n. June, p. 109–118, 2018.

NEGHI, N.; KUMAR, M.; BURKHALOV, D. Synthesis and application of stable, reusable TiO₂ polymeric composites for photocatalytic removal of metronidazole: Removal kinetics and density functional analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, n. November 2018, p. 963–975, 2019.

NEPPOLIAN, B.; CHOI, H. C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 89, n. 2–3, p. 303–317, 2002.

NERI-NUMA, I. A.; SANCHO, R. A. S.; PEREIRA, A. P. A.; PASTORE, G. M. Small Brazilian wild fruits: Nutrients, bioactive compounds, health-promotion properties and commercial interest. **Food Research International**, v. 103, p. 345–360, 2018.

NEVES, N. DE A. Compostos fitoquímicos e bioativos em diferentes espécies, em licor e fermentado de jaboticaba (*Plinia jaboticaba* (DC) Berg), 2016. 92 f. Tese (doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2016.

NIIZAWA, I.; ESPINACO, B. Y.; ZORRILLA, S. E.; SIHUFE, G. A. Natural astaxanthin encapsulation: Use of response surface methodology for the design of alginate beads. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 601–608, 2019.

NIKOO, A. M.; KADKHODAEI, R.; GHORANI, B.; RAZZAQ, H.; TUCKER, N. Electro-spray-assisted encapsulation of caffeine in alginate microhydrogels.

International Journal of Biological Macromolecules, v. 116, p. 208–216, 2018.

NOGUEIRA, A. R. DE A.; SOUZA, G. B. **Manual de Laboratórios: Solo, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos**. São Carlos: EMBRAPA, 2005.

NORI, M. P.; FAVARO-TRINDADE, C. S.; MATIAS DE ALENCAR, S.; THOMAZINI, M.; DE CAMARGO BALIEIRO, J. C.; CONTRERAS CASTILLO, C. J. Microencapsulation of propolis extract by complex coacervation. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 429–435, 2011.

OHTANI, B.; PRIETO-MAHANEY, O. O.; LI, D.; ABE, R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 179–182, 2010.

OLADIPO, A. A.; GAZI, M. Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique. **Journal of Water Process Engineering**, v. 2, p. 43–52, 2014.

OLIVAS-AGUIRRE, F. et al. Cyanidin-3-O-glucoside: Physical-Chemistry, Foodomics and Health Effects. **Molecules**, v. 21, n. 9, p. 1264, 2016.

OLIVEIRA, F. C. DE; MARQUES, T. R.; MACHADO, G. H. A.; CARVALHO, T. C. L. DE; CAETANO, A. A.; BATISTA, L. R.; CORRÊA, A. D. Jabuticaba skin extracts: Phenolic compounds and antibacterial activity. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21, p. 1–11, 2018.

OTAVO-LOAIZA, R. A.; SANABRIA-GONZÁLEZ, N. R.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I. Tartrazine removal from aqueous solution by HDTMA-Br-Modified Colombian Bentonite. **Scientific World Journal**, v. 2019, 2019.

OUSSALAH, A.; BOUKERROUI, A.; AICHOOR, A.; DJELLOULI, B. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 854–862, 2019.

PANDEY, S. A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1091–1113, 2017.

PAPAGEORGIU, S. K.; KATSAROS, F. K.; FAVVAS, E. P.; ROMANOS, G. E.; ATHANASEKOU, C. P.; BELTSIOS, K. G.; TZIALLA, O. I.; FALARAS, P. Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1858–1872, 2012.

PASIAS, I. N.; ASIMAKOPOULOS, A. G.; THOMAIDIS, N. S. **Food colours for bakery products, snack foods, dry soup mixes, and seasonings**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2015.

PATEL, M. A.; ABOUGHALY, M. H. H.; SCHRYER-PRAGA, J. V.; CHADWICK, K. The effect of ionotropic gelation residence time on alginate cross-linking and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 362–371, 2017.

PEPPAS, N. A. Analysis of Fickian and non-Fickian drug release from polymers. **Pharmaceutica Acta Helvetiae**, v. 60, n. 4, p. 110–111, 1985.

PEREIRA, F. M.; SOUZA, B. A.; LOPES, M. T. R. Criação de abelhas-sem-ferrão. **EMBRAPA**, p. 1–31, 2017.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes—Environmental Impact and Remediation. In: **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability**. A. Malik, E. Grohmann (Ed.). Springer Science+Business Media B.V. 2012, p. 111–162.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121–139, 2004.

PLAGEMANN, I.; KRINGS, U.; BERGER, R. G.; MAROSTICA, M. R. Volatile constituents of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba* (Vell.) O. Berg) fruits. **Journal of Essential Oil Research**, v. 24, n. 1, p. 45–51, 2012.

PLAZA, M.; BATISTA, Â. G.; CAZARIN, C. B. B.; SANDAHL, M.; TURNER, C.; ÖSTMAN, E.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R. Characterization of antioxidant polyphenols from *Myrciaria jaboticaba* peel and their effects on glucose metabolism and antioxidant status: A pilot clinical study. **Food Chemistry**, v. 211, p. 185–197, 2016.

POPOVA, M. et al. Characterization and biological evaluation of propolis from Poland. **Molecules**, v. 22, n. 7, 2017.

POPOVA, M.; TRUSHEVA, B.; BANKOVA, V. Propolis of stingless bees: A phytochemist's guide through the jungle of tropical biodiversity. **Phytomedicine**, n. July, p. 153098, 2019.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 14, n. 2, p. 237–250, 2003.

PRASAD, R. K.; SRIVASTAVA, S. N. Sorption of distillery spent wash onto fly ash: Kinetics and mass transfer studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 1, p. 90–97, 2009.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 404–417, 1983.

QIAO, S.; HU, Q.; HAGHSERESHT, F.; HU, X.; LU, G. Q. An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 2, p. 218–225, 2009.

QIU, H.; ZHANG, R.; YU, Y.; SHEN, R.; GAO, H. BiOI-on-SiO₂ microspheres: A floating photocatalyst for degradation of diesel oil and dye wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 706, 2020.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

RAJAONARIVONY, M.; VAUTHIER, C.; COUARRAZE, G.; PUISIEUX, F.; COUVREUR, P. Development of a new drug carrier made from alginate. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 82, n. 9, p. 912–917, 1993.

RAVI; PANDEY, L. M. Enhanced adsorption capacity of designed bentonite and alginate beads for the effective removal of methylene blue. **Applied Clay Science**, v.

169, n. December 2018, p. 102–111, 2019.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, 2016.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, 1999.

REYNERTSON, K. A.; WALLACE, A. M.; ADACHI, S.; GIL, R. R.; YANG, H.; BASILE, M. J.; D'ARMIENTO, J.; WEINSTEIN, I. B.; KENNELLY, E. J. Bioactive depsides and anthocyanins from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*). **Journal of Natural Products**, v. 69, n. 8, p. 1228–1230, 2006.

REZAEI, R.; MOHSENI, M. Impact of pH on the kinetics of photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 92–98, 2017.

RHEIN-KNUDSEN, N.; ALE, M. T.; AJALLOUEIAN, F.; MEYER, A. S. Characterization of alginates from Ghanaian brown seaweeds: *Sargassum spp.* and *Padina spp.* **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 236–244, 2017.

ROCHA, J. DE C. G.; VIANA, K. W. C.; MENDONÇA, A. C.; NEVES, N. DE A.; DE CARVALHO, A. F.; MINIM, V. P. R.; DE BARROS, F. A. R.; STRINGHETA, P. C. Protein beverages containing anthocyanins of jaboticaba. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 112–119, 2019.

ROCHER, V.; SIAUGUE, J. M.; CABUIL, V.; BEE, A. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. **Water Research**, v. 42, n. 4–5, p. 1290–1298, 2008.

RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N.; DE BRITO, E. S.; SOUSA, A. D.; NARAIN, N. Ultrasound extraction of phenolics and anthocyanins from jaboticaba peel. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 400–407, 2015.

ROOPA, B. S.; BHATTACHARYA, S. Alginate gels: I. Characterization of textural attributes. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n. 1, p. 123–131, 2008.

SACCO, O.; MATARANGOLO, M.; VAIANO, V.; LIBRALATO, G.; GUIDA, M.; LOFRANO, G.; CAROTENUTO, M. Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 430–438, 2018.

SADILOVA, E.; CARLE, R.; STINTZING, F. C. Thermal degradation of anthocyanins and its impact on color and in vitro antioxidant capacity. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 51, n. 12, p. 1461–1471, 2007.

SAHINLER, N.; KAFTANOGLU, O. Natural product propolis: chemical composition. **Natural Product Research**, v. 19, n. 2, p. 183–188, 2005.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M.; TIAR, C.; KAHOUL, A. Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 3–4, p. 391–398, 2018.

SAHNOUN, S.; BOUTAHALA, M. Adsorption removal of tartrazine by chitosan/polyaniline composite: Kinetics and equilibrium studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 1345–1353, 2018.

SALABAT, A.; MIRHOSEINI, F. Applications of a new type of poly(methyl methacrylate)/TiO₂ nanocomposite as an antibacterial agent and a reducing photocatalyst. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 14, n. 9, p. 1637–1643, 2015.

SALOMÃO, L. C. C.; DE SIQUEIRA, D. L.; AQUINO, C. F.; DE LINS, L. C. R. Jabuticaba— *Myrciaria spp.* In: **Exotic Fruits**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 237–244.

SANABRIA, G. G. R.; GARCIA, A. J. C.; LIMA, A. W. O.; ALEJANDRA, B. M. M.; NARAIN, N. HS-SPME-GC-MS detection of volatile compounds in *Myrciaria jabuticaba* Fruit. **Scientia Agropecuaria**, v. 9, n. 3, p. 319–327, 2018.

SANNINO, D.; VAIANO, V.; SACCO, O.; CIAMBELLI, P. Mathematical modelling of photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 1–2, p. 56–60, 2013.

SANTOS, D. T.; ALBARELLI, J. Q.; BEPPU, M. M.; MEIRELES, M. A. A. Stabilization of anthocyanin extract from jabuticaba skins by encapsulation using supercritical CO₂ as solvent. **Food Research International**, v. 50, n. 2, p. 617–624, 2013.

SANTOS, H. F.; CAMPOS, J. F.; SANTOS, C. M.; BALESTIERI, J. B. P.; SILVA, D. B.; CAROLLO, C. A.; SOUZA, K. DE P.; ESTEVINHO, LETICIA MIRANDA SANTOS, E. L. Chemical profile and antioxidant, anti-inflammatory, antimutagenic and antimicrobial activities of geopropolis from the stingless bee *Melipona*. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 18, n. 5, p. 1–18, 2017.

SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJEE, C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 263–270, 2015.

SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises Químicas em Plantas**. Piracicaba: Departamento de Química-ESALQ, 1974.

SAWAYA, A. C. H. F. Composition and antioxidant activity of propolis from three species of *Scaptotrigona* stingless bees. **Journal of ApiProduct and ApiMedical Science**, v. 1, n. 2, p. 37–42, 2009.

SBOUI, M.; NSIB, M. F.; RAYES, A.; SWAMINATHAN, M.; HOUAS, A. TiO₂-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 60, p. 3–13, 2017a.

SBOUI, M.; NSIB, M. F.; RAYES, A.; OCHIAI, T.; HOUAS, A. Application of solar light for photocatalytic degradation of Congo red by a floating salicylic acid-modified TiO₂/palm trunk photocatalyst. **Comptes Rendus Chimie**, v. 20, n. 2, p. 181–189, 2017b.

SCHIRMER, R. H.; ADLER, H.; PICKHARDT, M.; MANDELKOW, E. “Lest we forget you - methylene blue...” **Neurobiology of Aging**, v. 32, n. 12, p. 2325.e7–2325.e16, 2011.

SELVARAJ, R.; SIVAKUMARI, K.; FLORA, J.; ASHOK, K.; JAYAPRAKASH, P.; RAJESH, S. Phytochemical profiling and antibacterial activity of propolis. **International Journal of Scientific Research**, v. 7, n. 6, p. 373–376, 2018.

SHAHBEIG, H.; BAGHERI, N.; GHORBANIAN, S. A.; HALLAJISANI, A.;

POORKARIMI, S. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. **World Journal of Modelling and Simulation**, v. 9, n. 4, p. 243–254, 2013.

SHAO, Z. JIAN; HUANG, X. LIAN; YANG, F.; ZHAO, W. FENG; ZHOU, X. ZHI; ZHAO, C. SHENG. Engineering sodium alginate-based cross-linked beads with high removal ability of toxic metal ions and cationic dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 187, p. 85–93, 2018.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223–233. Elsevier, 2018.

SHARMA, P.; BORAH, D. J.; DAS, P.; DAS, M. R. Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 18, p. 8372–8388, 2015.

SIEPMANN, J.; SIEPMANN, F. Mathematical modeling of drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 364, n. 2, p. 328–343, 2008.

SILVA, J. K. DA. Extrato aquoso da casca de jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*): efeito antioxidante, anti-inflamatório e sobre a microbiota intestinal de ratos saudáveis e com colite induzida por TNBS. 2017. [s.n]. Tese (doutorado em Alimentos e Nutrição. Faculdade Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

SILVA, F. C. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. Brasília: EMBRAPA, 1974.

SILVA, M. C.; SOUZA, V. B. DE; THOMAZINI, M.; DA SILVA, E. R.; SMANIOTTO, T.; CARVALHO, R. A. DE; GENOVESE, M. I.; FAVARO-TRINDADE, C. S. Use of the jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) depulping residue to produce a natural pigment powder with functional properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 203–209, 2014.

SILVA, M. D. S.; COCENZA, D. S.; DE MELO, N. F. S.; GRILLO, R.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone. **Quimica Nova**, v. 33, n. 9, p. 1868–1873, 2010.

SILVA, P. I.; STRINGHETA, P. C.; TEÓFILO, R. F.; DE OLIVEIRA, I. R. N. Parameter optimization for spray-drying microencapsulation of jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) peel extracts using simultaneous analysis of responses. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 538–544, 2013.

ŠÍMA, J.; HASAL, P. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in aTiO₂/UV System. **Journal of Chemical Engineering Transactions**, v. 32, n. 1999, p. 79–84, 2013.

SIMIONATTO, E.; FACCO, J. T.; MOREL, A. F.; GIACOMELLI, S. R.; LINARES, C. E. B. Chiral analysis of monoterpenes in volatile oils from propolis. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 57, n. 3, p. 1240–1243, 2012.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462–463, p. 178–195, 2013.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. **American Journal of Enology**

and Viticulture, v. 16, n. 3, 1965.

SIVLIM, T.; AKKAN, Ş.; ALTIN, I.; KOÇ, M.; SÖKMEN, M. TiO₂ immobilized biodegradable polymer for photocatalytic removal of chlorophenol. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 7, p. 3955–3964, 2012.

SOARES, D. S. C.; FLORÊNCIO, M. N. DA S.; DE SOUZA, P. M.; NUNES, T. P.; DE OLIVEIRA JÚNIOR, A. M. Research and development on jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*): Overview on academic research and patents. **Food Science and Technology**, v. 39, n. 4, 2019.

SÖKMEN, M.; TATLIDIL, I.; BREEN, C.; CLEGG, F.; BURUK, C. K.; SIVLIM, T.; AKKAN, Ş. A new nano-TiO₂ immobilized biodegradable polymer with self-cleaning properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1–3, p. 199–205, 2011.

SONAM, K. S.; GULERIA, S. Annals of pharmacology and pharmaceutics synergistic antioxidant activity of natural products. **Annals of Pharmacology and Pharmaceutics**, v. 2, n. 8, p. 1–6, 2017.

SONG, J.; WANG, X.; BU, Y.; WANG, X.; ZHANG, J.; HUANG, J.; MA, R.; ZHAO, J. Photocatalytic enhancement of floating photocatalyst: Layer-by-layer hybrid carbonized chitosan and Fe-N-codoped TiO₂ on fly ash cenospheres. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 236–250, 2017.

SONG, J.; WANG, X.; MA, J.; WANG, X.; WANG, J.; XIA, S.; ZHAO, J. Removal of *Microcystis aeruginosa* and Microcystin-LR using a graphitic-C₃N₄/TiO₂ floating photocatalyst under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 380–388, 2018.

SOON, A. N.; HAMEED, B. H. Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 1–16, 2011.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 345–350, 2010.

SOUZA, A. C. P.; GURAK, P. D.; MARCZAK, L. D. F. Maltodextrin, pectin and soy protein isolate as carrier agents in the encapsulation of anthocyanins-rich extract from jaboticaba pomace. **Food and Bioproducts Processing**, v. 102, p. 186–194, 2017.

SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; BADRI NARAYAN, R.; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K. P.; SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 60–78, 2017.

SUN, B.; KHAN, F. A.; SÜSS-FINK, G.; THERRIEN, B. **Metal Catalysts intercalated in smectite clays**. In: *Encapsulated Clays*, Elsevier, Canada, 2017. p. 387–441.

SUN, Z.; CHEN, Y.; KE, Q.; YANG, Y.; YUAN, J. Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1–3, p. 169–174, 2002.

TAIPALEENMÄKI, E. et al. Mucopenetrating polymer – Lipid hybrid nanovesicles as subunits in alginate beads as an oral formulation. **Journal of**

Controlled Release, v. 322, p. 470–485, 2020.

TAN, W. S.; TING, A. S. Y. Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 115–118, 2014.

TEIXEIRA, N.; MELO, J. C. S.; BATISTA, L. F.; PAULA-SOUZA, J.; FRONZA, P.; BRANDÃO, M. G. L. Edible fruits from Brazilian biodiversity: A review on their sensorial characteristics versus bioactivity as tool to select research. **Food Research International**, v. 119, p. 325–348, 2019.

TEKIN, G.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S. Visible light assisted Fenton oxidation of tartrazine using metal doped bismuth oxyhalides as novel photocatalysts. **Journal of Environmental Management**, v. 228, p. 441–450, 2018.

THAKUR, S.; SHARMA, B.; VERMA, A.; CHAUDHARY, J.; TAMULEVICIUS, S.; THAKUR, V. K. Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 143–159, 2018.

THAKUR, S.; PANDEY, S.; AROTIBA, O. A. Development of a sodium alginate-based organic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 34–46, 2016.

THOMAS, M.; NAIKOO, G. A.; SHEIKH, M. U. D.; BANO, M.; KHAN, F. Effective photocatalytic degradation of Congo red dye using alginate/carboxymethyl cellulose/TiO₂ nanocomposite hydrogel under direct sunlight irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 327, p. 33–43, 2016.

THOO, Y. Y.; ABAS, F.; LAI, O. M.; HO, C. W.; YIN, J.; HEDEGAARD, R. V.; SKIBSTED, L. H.; TAN, C. P. Antioxidant synergism between ethanolic *Centella asiatica* extracts and α -tocopherol in model systems. **Food Chemistry**, v. 138, n. 2–3, p. 1215–1219, 2013.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 137222, 2020.

TOMASZEWSKI, M.; DEIN, M.; NOVY, A.; HARTMAN, T. G.; STEINHAUS, M.; LUCKETT, C. R.; MUNAFO, J. P. Quantitation and seasonal variation of key odorants in propolis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 1495–1503, 2019.

TORRES, R. N. S.; LOPES, J. A. D.; NETO, J. M. M.; CITÓ, A. M. D. G. L. Constituintes voláteis de própolis Piauiense. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 479–485, 2008.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88–116, 2017.

TU, W.; LIN, Y. P.; BAI, R. Removal of phenol in aqueous solutions by novel buoyant Composite photocatalysts and the kinetics. **Separation and Purification Technology**, v. 115, p. 180–189, 2013.

TU, W.; LIN, Y. P.; BAI, R. Enhanced performance in phenol removal from aqueous solutions by a buoyant composite photocatalyst prepared with a two-layered configuration on polypropylene substrate. **Journal of Environmental Chemical**

Engineering, v. 4, n. 1, p. 230–239, 2016.

TUCKER, J. M.; TOWNSEND, D. M. Alpha-tocopherol: Roles in prevention and therapy of human disease. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 59, n. 7, p. 380–387, 2005.

UYEN, N. T. T.; HAMID, Z. A. A.; TRAM, N. X. T.; AHMAD, N. Fabrication of alginate microspheres for drug delivery: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 1035–1046, 2020.

VAN BREDA, S. G. J.; DE KOK, T. M. C. M. Smart combinations of bioactive compounds in fruits and vegetables may guide new strategies for personalized prevention of chronic diseases. **Molecular Nutrition and Food Research**, v. 62, n. 1, p. 1–12, 2018.

VARAPRASAD, K.; JAYARAMUDU, T.; KANIKIREDDY, V.; TORO, C.; SADIKU, E. R. Alginate-based composite materials for wound dressing application: A mini review. **Carbohydrate Polymers**, v. 236, p. 116025, 2020.

VARNAGIRIS, S.; URBONAVICIUS, M.; SAKALAUŠKAITE, S.; DAUGELAVICIUS, R.; PRANEVICIUS, L.; LELIS, M.; MILCIUS, D. Floating TiO₂ photocatalyst for efficient inactivation of *E. coli* and decomposition of methylene blue solution. **Science of the Total Environment**, v. 720, 2020.

VELIKOVA, M.; BANKOVA, V.; MARCUCCI, M. C.; TSVETKOVA, I.; KUJUMGIEV, A. Chemical composition and biological activity of propolis from Brazilian Meliponinae. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences**, v. 55, n. 9–10, p. 785–789, 2000.

VELINGS, N. M.; MESTDAGH, M. M. Physico-chemical properties of alginate gel beads. **Polymer Gels and Networks**, v. 3, n. 3, p. 311–330, 1995.

VINHA, A. F.; RODRIGUES, F.; NUNES, M. A.; OLIVEIRA, M. B. P. P. Natural pigments and colorants in foods and beverages. In: **Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications**. Elsevier, 2018. p. 363–391.

VIT, P.; ROUBIK, D. W.; PEDRO, S. R. M. Pot-Honey: A legacy of stingless bees. **Pot-Honey: A Legacy of Stingless Bees**, p. 1–654, 2012.

WAHYUNINGSIH, S.; WULANDARI, L.; WARTONO, M. W.; MUNAWAROH, H.; RAMELAN, A. H. The effect of pH and color stability of anthocyanin on food colorant. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 193, n. 1, 2017.

WANG, J.; MAZZA, G. Inhibitory effects of anthocyanins and other phenolic compounds on nitric oxide production in LPS/IFN- γ -activated RAW 264.7 macrophages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 4, p. 850–857, 2002.

WANG, S.; MECKLING, K. A.; MARCONE, M. F.; KAKUDA, Y.; TSAO, R. Synergistic, Additive, and Antagonistic Effects of Food Mixtures on Total Antioxidant Capacities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 960–968, 2011.

WEBER, W. J. Evolution of a Technology. v. 110, n. 5, p. 899–917, 1984.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Simulation and design models for adsorption processes. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 11, p. 1040–1050, 1987.

WEI, S.; ZHAO, K.; ZHANG, X.; FU, Y.; LI, Z.; XU, S.; WEI, J. Adsorption and photocatalytic degradation of dyes on polyacrylamide/calcium alginate/TiO₂ composite film. **Functional Materials Letters**, v. 08, n. 03, p. 1540014, 2015.

WEI, S.; ZHANG, X.; ZHAO, K.; FU, Y.; LI, Z.; LIN, B.; WEI, J. Preparation, characterization, and photocatalytic degradation properties of polyacrylamide/calcium alginate/TiO₂ composite film. **Polymer Composites**, v. 37, n. 4, p. 1292–1301, 2016.

WEN, J.; LI, X.; LIU, W.; FANG, Y.; XIE, J.; XU, Y. Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO₂ nanomaterials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 36, n. 12, p. 2049–2070, 2015.

WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 2019.

WIJETUNGA, S.; LI, X. F.; JIAN, C. Effect of organic load on decolourization of textile wastewater containing acid dyes in upflow anaerobic sludge blanket reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 792–798, 2010.

WU, C. H.; NG, H. Y. Degradation of C.I. Reactive Red 2 (RR2) using ozone-based systems: Comparisons of decolorization efficiency and power consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 120–127, 2008.

WU, I. Y.; BALA, S.; ŠKALKO-BASNET, N.; DI CAGNO, M. P. Interpreting non-linear drug diffusion data: Utilizing Korsmeyer-Peppas model to study drug release from liposomes. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 138, p. 105026, 2019.

WU, S. B.; LONG, C.; KENNELLY, E. J. Phytochemistry and health benefits of jaboticaba, an emerging fruit crop from Brazil. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 148–159, 2013.

XING, Z.; ZHANG, J.; CUI, J.; YIN, J.; ZHAO, T.; KUANG, J.; XIU, Z.; WAN, N.; ZHOU, W. Recent advances in floating TiO₂-based photocatalysts for environmental application. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 452–467, 2018.

XU, X.; WANG, B.; TANG, H.; JIN, Z.; MAO, Y.; HUANG, T. Removal of phosphate from wastewater by modified bentonite entrapped in Ca-alginate beads. **Journal of Environmental Management**, v. 260, 2020.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YAHYA, N. et al. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7411–7425, 2018.

YAMJALA, K.; NAINAR, M. S.; RAMISETTI, N. R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry – A review. **Food Chemistry**, v. 192, p. 813–824, 2016.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. Shallow pond systems planted with Lemna minor treating azo dyes. **Ecological Engineering**, v. 94, p. 295–305, 2016.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559–566, 2014.

YOUSUF, B.; GUL, K.; WANI, A. A.; SINGH, P. Health benefits of anthocyanins and their encapsulation for potential use in food systems: a Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 56, n. 13, p. 2223–2230, 2016.

YU, CHAO; LI, X. et al. Synthesis of hierarchically porous TiO₂ nanomaterials using alginate as soft templates. **Materials Research Bulletin**, v. 83, p. 609–614, 2016.

YU, J.; SU, Y.; CHENG, B.; ZHOU, M. Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 258, n. 1–2, p. 104–112, 2006.

ZAGHOUANE-BOUDIAF, H.; BOUTAHALA, M.; SAHNOUN, S.; TIAR, C.; GOMRI, F. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. **Applied Clay Science**, v. 90, p. 81–87, 2014.

ZAGO, M. F. C. Aproveitamento de resíduo agroindustrial de Jaboticaba no desenvolvimento de formulação de cookie para a alimentação escolar. 2014. 124 f. Dissertação (mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Goiás, Escola de Agronomia, Goiânia. 2014.

ZHANG, H.; FU, Y.; XU, Y.; NIU, F.; LI, Z.; BA, C.; JIN, B.; CHEN, G.; LI, X. One-step assembly of zein/caseinate/alginate nanoparticles for encapsulation and improved bioaccessibility of propolis. **Food and Function**, v. 10, n. 2, p. 635–645, 2019.

ZHANG, Q.; BAO, N.; WANG, X.; HU, X.; MIAO, X.; CHAKER, M.; MA, D. Advanced fabrication of chemically bonded graphene/TiO₂ continuous fibers with enhanced broadband photocatalytic properties and involved mechanisms exploration. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 38066, 2016.

ZHAO, D. K.; SHI, Y. N.; PETROVA, V.; YUE, G. G. L.; NEGRIN, A.; WU, S. B.; D'ARMIENTO, J. M.; LAU, C. B. S.; KENNELLY, E. J. Jaboticabin and related polyphenols from jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) with anti-inflammatory activity for chronic obstructive pulmonary disease. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 5, p. 1513–1520, 2019a.

ZHAO, K.; FENG, L.; LI, Z.; FU, Y.; ZHANG, X.; WEI, J.; WEI, S. Preparation, characterization and photocatalytic degradation properties of a TiO₂/calcium alginate composite film and the recovery of TiO₂ nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 4, n. 93, p. 51321–51329, 2014a.

ZHAO, K.; FENG, L.; LIN, H.; FU, Y.; LIN, B.; CUI, W.; LI, S.; WEI, J. Adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange imprinted composite membranes using TiO₂/calcium alginate hydrogel as matrix. **Catalysis Today**, v. 236, n. PART A, p. 127–134, 2014b.

ZHAO, X.; WANG, H.; PENG, H.; WANG, L.; LU, X.; HUANG, Y.; CHEN, J.;

SHAO, T. Buoyant ALG/HA/HGMs composite adsorbents for highly efficient removal of copper from aqueous solution and contaminated kaolin soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 327, p. 244–256, 2017.

ZHAO, Y.; KANG, S.; QIN, L.; WANG, W.; ZHANG, T.; SONG, S.; KOMARNENI, S. Self-assembled gels of Fe-chitosan/montmorillonite nanosheets: Dye degradation by the synergistic effect of adsorption and photo-Fenton reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122–322, 2019b.

ZHOU, B.; JIA, Z. S.; CHEN, Z. H.; YANG, L.; WU, L. M.; LIU, Z. L. Synergistic antioxidant effect of green tea polyphenols with α -tocopherol on free radical initiated peroxidation of linoleic acid in micelles. **Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 2**, n. 4, p. 785–791, 2000.

ZHOU, M.; HU, Q.; WANG, T.; XUE, J.; LUO, Y. Alginate hydrogel beads as a carrier of low density lipoprotein/pectin nanogels for potential oral delivery applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 859–864, 2018.

ZHU, F. Encapsulation and delivery of food ingredients using starch based systems. **Food Chemistry**, v. 229, p. 542–552, 2017.

ZHU, H.; JIANG, R.; FU, Y.; GUAN, Y.; YAO, J.; XIAO, L.; ZENG, G. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO_2/ZnO /chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. **Desalination**, v. 286, p. 41–48, 2012.

ZHU, Z.; CAI, H.; SUN, D. W. Titanium dioxide (TiO_2) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods. **Trends in Food Science & Technology**, v. 75, p. 23–35, 2018.

ZIARANI, G. M.; MORADI, R.; LASHGARI, N.; KRUGER, H. G. Introduction and Importance of Synthetic Organic Dyes. In: HENDRIK, G. K. (Ed.). **Metal-Free Synthetic Organic Dyes**. Tehran, Iran: Elsevier, 2018. p. 1–7.

ZUBIETA, C. E.; MESSINA, P. V.; LUENGO, C.; DENNEHY, M.; PIERONI, O.; SCHULZ, P. C. Reactive dyes remotion by porous TiO_2 -chitosan materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 765–777, 2008.

ANEXO I

TABELA DETALHADA COM AS RESPOSTAS (%F) DE TODAS AS REPLICATAS

Experimento	Bloco	X_1	X_2	X_3	%F
1	Bloco 1	-1	-1	-1	21
2	Bloco 1	1	-1	-1	32
3	Bloco 1	-1	1	-1	95
4	Bloco 1	1	1	-1	90
5	Bloco 1	-1	-1	1	0
6	Bloco 1	1	-1	1	81
7	Bloco 1	-1	1	1	3
8	Bloco 1	1	1	1	61
9	Bloco 1	-1.68179	0	0	3
10	Bloco 1	1.681793	0	0	72
11	Bloco 1	0	-1.68179	0	36
12	Bloco 1	0	1.681793	0	70
13	Bloco 1	0	0	-1.681793	65
14	Bloco 1	0	0	1.681793	29
15	Bloco 1	0	0	0	89
16	Bloco 1	0	0	0	100
17	Bloco 1	0	0	0	95
18	Bloco 2	-1	-1	-1	24
19	Bloco 2	1	-1	-1	34
20	Bloco 2	-1	1	-1	92
21	Bloco 2	1	1	-1	86
22	Bloco 2	-1	-1	1	0
23	Bloco 2	1	-1	1	83
24	Bloco 2	-1	1	1	1
25	Bloco 2	1	1	1	64
26	Bloco 2	-1.68179	0	0	3
27	Bloco 2	1.681793	0	0	74
28	Bloco 2	0	-1.68179	0	32
29	Bloco 2	0	1.681793	0	72
30	Bloco 2	0	0	-1.681793	65
31	Bloco 2	0	0	1.681793	30
32	Bloco 2	0	0	0	92
33	Bloco 2	0	0	0	100
34	Bloco 2	0	0	0	95
35	Bloco 3	-1	-1	-1	23
36	Bloco 3	1	-1	-1	30
37	Bloco 3	-1	1	-1	90
38	Bloco 3	1	1	-1	88
39	Bloco 3	-1	-1	1	1
40	Bloco 3	1	-1	1	87

41	Bloco 3	-1	1	1	5
42	Bloco 3	1	1	1	63
43	Bloco 3	-1.68179	0	0	3
44	Bloco 3	1.681793	0	0	77
45	Bloco 3	0	-1.68179	0	34
46	Bloco 3	0	1.681793	0	74
47	Bloco 3	0	0	-1.681793	65
48	Bloco 3	0	0	1.681793	29
49	Bloco 3	0	0	0	90
50	Bloco 3	0	0	0	100
51	Bloco 3	0	0	0	93