



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**MODIFICAÇÃO DE BENTONITA POR ULTRASSOM-ASSISTIDO
PARA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ (*Euterpe
precatória* Mart.)**

ALEXANDRA LIZANDRA GOMES ROSAS

Manaus - AM

2021



ALEXANDRA LIZANDRA GOMES ROSAS

**MODIFICAÇÃO DE BENTONITA POR ULTRASSOM-ASSISTIDO
PARA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ (*Euterpe
precatoria* Mart.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisitos necessários para obtenção do Título de Mestre em Ciências e Engenharia de dos Materiais, Área de Concentração: Materiais Nanoestruturados.

Orientador: Prof. Dr. PEDRO HENRIQUE CAMPELO

Manaus - AM

2021

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

R789m	<p>Rosas, Alexandra Lizandra Gomes</p> <p>Modificação de bentonita por ultrassom-assistido para adsorção de antocianinas de açaí (<i>Euterpe precatoria</i> Mart.) / Alexandra Lizandra Gomes Rosas . 2021</p> <p>95 f.: il. color; 31 cm.</p> <p>Orientador: Pedro Henrique Campelo Felix</p> <p>Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Argilas. 2. Silicatos. 3. Suco clarificado. 4. Pigmentos. 5. Troca de cátions. I. Felix, Pedro Henrique Campelo. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
-------	---

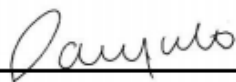
ALEXANDRA LIZANDRA GOMES ROSAS

**MODIFICAÇÃO DE BENTONITA POR ULTRASSOM-ASSISTIDO
PARA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ (*Euterpe
precatoria* Mart.)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de Concentração: Materiais Nanoestruturados. Da Universidade Federal do Amazonas, como requisito obrigatório ao título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em 20 de Janeiro de 2021.

BANCA EXAMINADORA

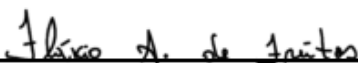


Prof. Dr. Pedro Henrique Campelo Felix (Orientador e Presidente)

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Amazonas (PPGCEM/UFAM)



Prof. Dr. Bruno Nicolau Paulino
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)



Prof. Dr. Flávio Augusto de Freitas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM)

DEDICATÓRIA

À minha mãe Alessandra Gomes que sempre esteve ao meu lado: Em minha educação e descobertas, em meus sonhos, ilusões e desilusões, nas dificuldades e vitórias.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a minha FAMÍLIA, em especial minha mãe Alessandra Andréia da Silva Gomes pela compreensão, paciência e apoio durante minha vida. Em especial a minha irmã Dayana Vitoria da Silva Gomes por me dar forças e alegria em tê-la ao meu lado e a minha afilhada Kethellen Beatriz da Silva Pinto por me proporcionar tanta felicidade. Aos meus avôs paternos Jorge Augusto de Souza Rosas e Maria de Nazaré Andrade Rosas por me educarem, é minha avó materna Maria Francisca Oliveira da Silva, sem eles não teria chegado aonde cheguei hoje.

Aos meus amigos que me ajudaram e deram forças nesta jornada em especial Higor Bruno Nunes e minha mãe postíça Maria de Fátima Menezes Nunes. Além de meus familiares pelo apoio e incentivo em especial minhas tias Gabriela Graziela, Graziella Rosas, Graciane Garcia e os tios Marcelo Garcia e Marcelo Rosas que me motivaram a lutar e a seguir em busca de um futuro melhor.

Aos amigos do PPGCEM, em especial Ayná Vieira, Ituany Melo, Ana Paula Miléo, Ygor Leite, Ariadne Pimentel, Darbens Silvio, Domingos Rodrigues, Matheus Biondo, Silma de Sá, Sabrina Santana, Camila Pinto e Miecio Melquíades. Ao meu time Arawak Rugby, onde me possibilita amenizar meus surtos, com tantas felicidades e me ensinando valores para a vida.

A meu orientador Pedro Henrique Campelo. Que por livre e espontânea pressão concordou em me orientar. Mostrando-me que mesmo sem um laboratório para o grupo gIBA, é possível se fazer um bom trabalho. Basta ter vontade e disposição. Aos professores do PPGCEM, em especial ao Sérgio Michielon por ser instrumento desta caminhada compartilhando o seu conhecimento e ao Lizandro Manzato e Edgar Sanches que me ajudaram a convencer o Pedro Campelo a me aceitar como orientanda.

Aos Laboratórios de Agroindústria (IFAM Campus Manaus Zona Leste); LABMAT; NANOPOL; LaMAC e Purificação de Biomoléculas e Síntese e Caracterização de Nanomateriais.

A CAPES agência de fomento que possibilitou a realização desta pesquisa.

*“Pensar em tudo que se passou,
que se pôde sonhar e não
realizou a vida tentando escapar,
mas não por agora”*

Lobão - Cantor e compositor
brasileiro.

RESUMO

O ultrassom-assistido é uma das mais promissoras tecnologias de processamento não térmico em alimentos, menor consumo de energia e água, excelente preservação das características nutricionais e perfil sensorial. Além de mostrar ser eficaz na inativação de enzimas e microrganismos em sucos e polpas de frutas. A pesquisa baseia-se na análise da eficiência da bentonita no processo de adsorção de antocianinas. As argilas têm sido aplicadas em indústrias para adsorção de pigmentos, indústria farmacêutica como transportadores de ingredientes ativos e alimentícia como no descoramento de óleos. O objetivo desse estudo foi avaliar a inclusão das antocianinas do suco de açaí clarificado na Argila Clarificante Custom (ACC) buscando determinar o efeito de operações do processamento (homogeneização por agitação magnética e ultrassom-assistido) em diferentes concentrações de argila (0–8% em m/m, base seca). A Argila e os complexos de Argila/antocianinas foram caracterizados por análises de FRX, DRX, UV-VIS, avaliação do pH e teor de antocianinas totais. Para desenvolvimento da metodologia primeiramente utilizou-se à clarificação do suco de açaí através da ultracentrifugação buscando obter as antocianinas. A mistura do suco clarificado com a ACC foi realizada através de agitação magnética e homogeneizada em um Ultra-Turrax, centrifugada para separar os sobrenadantes dos precipitados, posteriormente liofilizada gerando complexos em pó contendo as antocianinas. Com variação de modificação da argila por ultrassom assistido. Os resultados obtidos foram caracterizados por FRX que possibilitou determinar e quantificar os elementos encontrados na argila pura os seguintes teores médios de minerais onde o elemento majoritário é o silício (56,06%), ferro (20,48%), alumínio (12,84%) e outros (10,62%). Por difração de raios X (DRX) onde foi possível observar no difratograma os picos contendo fases, como a Mnt que é referente ao plano cristalográfico (0 0 1) e o quartzo, característicos de bentonitas sódicas. O espaçamento basal de Mnt aumentou por razão antocianinas/argila, corroborando a intercalação de antocianinas. O composto identificado foi cianidina-3-glicoside através teor de antocianinas totais. Foi avaliado os sólidos solúveis totais da polpa de açaí me mostrou 16,3 % °Brix e o rendimento de polpa foi de 40 %. Assim, esse trabalho mostrou que o complexo obtido a 8% de argila foi o mais estável. E permitiu concluir que ocorreu a intercalação de antocianinas nas lamelas de Mnt podendo torna-se um potencial de nanocompósito ou nanopigmento natural.

Palavras-chave: Argilas; silicatos; suco clarificado; pigmentos; troca de cátions.

ABSTRACT

Assisted-ultrasound is one of the most promising technologies for non-thermal processing in food, less energy and water consumption, excellent preservation of nutritional characteristics and sensory profile. In addition to being effective in inactivating enzymes and microorganisms in fruit juices and pulps. The research is based on the analysis of the efficiency of bentonite in the anthocyanin adsorption process. Clays have been applied in industries for adsorption of pigments, pharmaceutical industry as carriers of active ingredients and food as in the bleaching of oils. The objective of this study was to evaluate the inclusion of the clarified açai juice anthocyanins in Custom Clarifying Clay (ACC) seeking to determine the effect of processing operations (homogenization by magnetic stirring and assisted ultrasound) in different clay concentrations (0–8% in m / m, dry basis). Clay and clay / anthocyanin complexes were characterized by XRF, XRD, UV-VIS, pH Assessment and Total Anthocyanins Content. For the development of the methodology, açai juice clarification was first used through ultracentrifugation in order to obtain anthocyanins. The mixture of the clarified juice with the ACC was carried out by magnetic stirring and homogenized in an Ultra-Turrax, centrifuged to separate the supernatants from the precipitates, later lyophilized, generating powder complexes containing the anthocyanins. With variation of clay modification by assisted ultrasound. The results obtained were characterized by XRF which made it possible to determine and quantify the elements found in pure clay the following average levels of minerals where the major element is silicon (56.06%), iron (20.48%), aluminum (12, 84%) and others (10.62%). By X-ray diffraction (XRD) where it was possible to observe in the diffractogram the peaks containing phases, such as Mnt, which refers to the crystallographic plane (0 0 1) and quartz, characteristic of sodium bentonites. The basal spacing of Mnt increased due to anthocyanins/clay reason, corroborating the anthocyanins intercalation. The identified compound was cyanidin-3-glycoside through total anthocyanin content. The total soluble solids of the açai pulp were evaluated and showed me 16.3% °Brix and the pulp yield was 40%. Thus, this work showed that the complex obtained at 8% clay was the most stable. And it allowed to conclude that the anthocyanins intercalation occurred in the Mnt lamellae, becoming a potential nanocomposite or natural nanopigment.

Key words: Clays; Silicates; Clarified juice; pigments; Cation exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Palmeira da <i>Euterpe Precatoria</i> Mart. Localizada no IFAM – ZONA LESTE, AM. a) sem frutos b) com frutos.	16
Figura 2: Estruturas químicas básica das antocianinas.	18
Figura 3: Morfologias da argila. a) aglomerada ou tactóide b) intercalada c) esfoliada.	19
Figura 4: Representação da estrutura da montmorilonita CIF_GLOBAL, as folhas são rotuladas com folhas tetraédrica (T) e octaédrica (O), respectivamente, e d_{001} é o espaçamento basal.	21
Figura 5: Representação proposta das etapas de adsorção (SIRCAR, 2020).....	30
Figura 6: Simplificação do processo de intercalação.....	31
Figura 7: Formação e colapso de bolhas de cavitação.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: As principais antocianinas encontradas em alimentos são: 18

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIACÕES E NOMENCLATURAS

%	Porcentagem
ACC	Argila Clarificante Custom
atm	atmosfera
Å	angström
°Brix	Sólidos solúveis totais
EUA	Estados Unidos da América
cm	Centímetro
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
g	Gramas
H	Hora
HPLC	Cromatografia Líquida de Alto Desempenho
IMT	Subproduto e ACC incorporada com antocianinas
kg	Quilograma
kV	quilovolts
Mnt	montmorilonita
µg/ml	Micrograma por mililitro
µm	micrômetro
Min	Minuto
NBR	Norma Brasileira.
pH	potencial Hidrogeniônico
rpm	Rotações por minuto
UV-VIS	Espectroscopia ultravioleta e visível

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	1
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Geral.....	15
2.2 Específicos	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Açáí <i>Euterpe Precatoria</i> Mart.....	16
3.2 Antocianinas	17
3.3 Argila	18
3.4 Argilas Clarificantes	20
3.5 Argilas Montmorilonitas.....	21
3.6 Uso de bentonitas em alimentos	23
3.7 Uso de bentonitas como clarificantes de sucos.....	26
3.8 Uso de bentonitas como purificantes	28
4. REFERÊNCIAS	34
SEGUNDA PARTE - ARTIGO.....	52
5. MODIFICAÇÃO DE BENTONITA POR ULTRASSOM-ASSISTIDO PARA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ (<i>Euterpe precatoria</i> Mart.)	54

PRIMEIRA PARTE

1. INTRODUÇÃO

O consumo de sucos de frutas tem aumentado continuamente em função do valor nutritivo e dos efeitos benéficos para a saúde, ocorrendo uma crescente comercialização desses produtos no mercado internacional (CHOI et al., 2019). Apresenta destaque especial as bebidas não carbonatadas, como os sucos de fruta, que tem chamado a atenção de consumidores de refrigerantes nos últimos anos (VASILAKI et al., 2019).

Tal fato pode estar relacionado com a tendência do consumo de alimentos considerados mais saudáveis, como bebidas à base de frutas e bebidas à base de extratos vegetais – soja, chás, águas e isotônicos (BARAUSKAITE et al., 2018). Esse comportamento tem despertado o interesse da indústria de bebida em buscar novos tipos de produtos, sabores, nichos de mercado, além de melhorar a sua qualidade e popularizar seu uso (SMITH et al., 2019).

No entanto, a cor dos sucos de fruta é afetada pelo processamento térmico na indústria alimentícia, devido à degradação das antocianinas o que deprecia a aceitação pelo consumidor (SPENCE, 2019). Desta forma a motivação para esta pesquisa surge da necessidade de restaurar a cor do suco pasteurizado através de um complexo natural.

Muitos corantes naturais além de atribuir cor aos alimentos que os contém, também possuem propriedades benéficas à saúde humana, ou seja, possuem características funcionais e não só estéticas, como por exemplo, antioxidantes, uma função desempenhadas pelas antocianinas nas plantas (CAREY et al., 2017).

As antocianinas são pigmentos hidrossolúveis responsáveis pela coloração vermelha, azul e roxa dos frutos e vegetais. Elas podem ser obtidas principalmente a partir da polpa de açaí (RODRIGUEZ, 2019). Com isso, sua utilização torna-se muito conveniente e interessante, pois além de melhorar a aparência dos alimentos, podem ajudar a promover a antioxidantes de quem os consome (BOEIRA et al., 2020).

Diversos estudos estão desenvolvendo métodos de extração e purificação de polpas de sucos utilizando argilas modificadas por ultrassom assistido como adsorvente de substâncias para remoção de partículas que causam aumento da turbidez (BRITO et al., 2018; MONTEIRO et al., 2018). Esses processos de adsorção utilizando argilas também é encontrada em estudos de adsorção de compostos bioativos para liberação controlada (ROY et al., 2019).

Estas argilas são capazes de proteger corantes de alimentos, protegendo-os de possíveis degradações. Em suco de acerola (RIBEIRO et al., 2018a) observaram que o

uso de argila melhorou a retenção e proteção de antocianinas após dias de armazenamento. Outros autores pesquisaram o uso do ultrassom-assistido na produção de nanocompósitos de argilas (HAMZA et al., 2020; SILLERO et al., 2020).

A argila bentonita é aplicada para adsorção de pigmentos, corantes em geral, resíduos de sabões, fosfatídeos, e produtos de oxidação contidos nos óleos vegetais (HASS et al., 2020). As argilas têm sido largamente aproveitada em indústrias de papel, óleo vegetal, mineral, alimentícia e amplamente utilizado na indústria farmacêutica como lubrificantes, dessecantes, desintegrantes, diluentes, aglutinantes, pigmentos e opacificadores, bem como emulsificantes, espessantes, isotônicos, antiaglomerantes e corretores de sabor, além de transportadores de ingredientes ativos (HAMILTON et al., 2019; KHLIBSUWAN et al., 2016; OLUTOYE et al., 2013).

Neste contexto, a presente pesquisa propôs realizar o estudo sobre a modificação de argila através de ultrassom-assistido para purificar antocianinas. Gerando um complexo ou nanocompósito que possa substituir aditivos sintéticos empregados atualmente nesses processos industriais (EHRENBERG et al., 2019; MOTTA et al., 2019).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

- Produzir um material nanocompósito por meio de modificação do ultrassom-assistido (US) utilizando a argila ACC como nanopartícula.

3.2 Específicos

- Estudar o método de intercalação molecular da argila para purificação de antocianinas do suco de açaí (*Euterpe precatoria* Mart.);
- Estudar os nanocompósitos obtido pelo método em solução com auxílio de agitação magnética (M) e ultrassom-assistido (US);
- Analisar a influência na sua propriedade de adsorção, utilizando diferentes concentrações de argila bentonita (0-8% em m/m, base seca);
- Caracterizar através de análises de FRX, DRX, UV-VIS, Avaliação do pH e Teor de Antocianinas Totais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Açaí *Euterpe Precatoria* Mart

Açaí ou “uaçaí” é um termo de oriundo do tupi yasa”y(i) e significa “palmeira de água” (CHAIMSOHN et al, 2013). A Figura 1, a seguir, ilustra a árvore de açaizeiro (*Euterpe precatoria* Mart) do qual é extraída a polpa de seus frutos, um produto importante para a diversificação da produção florestal de algumas comunidades extrativistas (LOPES et al., 2019).



Figura 1: Palmeira da *Euterpe Precatoria* Mart. Localizada no IFAM – ZONA LESTE, AM. a) sem frutos b) com frutos.

Na floresta Amazônica é popularmente conhecida como açaí ou “vinho de açaí”. É um líquido espesso muito apreciado pela população amazônica, podendo ser consumido na forma de suco “vinho” de açaí, com ou sem açúcar e farinha de mandioca, farinha de tapioca, tapioca com camarão, peixe e carne salgados. O suco de açaí é essencialmente energético (LOBO et al., 2016).

O açaí contém elevada concentração de fibra alimentar, aminoácidos, ácidos graxos, vitaminas, minerais e compostos bioativos especialmente as antocianinas (PEIXOTO et al., 2016a). Amplamente consumido em todos os níveis sócio-econômicos da população (TEIXEIRA et al., 2018).

Os frutos de coloração violáceo-púrpura arroxeada quase negro (BOEIRA et al., 2020). Pesando cerca de uma grama cada fruto, somente 17% deste é comestível (polpa com casca), sendo necessários cerca de 2,5 kg de frutos para produzir um litro de

suco de açaí, o restante representa o caroço, contendo a semente oleaginosa (BATISTA et al., 2017; YUYAMA et al., 2011).

Nos locais onde se prepara esse alimento, encontram-se os caroços secos amontoados, representando um resíduo que pode ser usado como adubo, biocombustível e carvão ativado (TOWNSEND et al., 2001). A raiz também é utilizada no tratamento da malária e contra infecções hepáticas e renais (ALMEIDA et al., 2018).

3.2 Antocianinas

Antocianinas ou antocianidinas, são pigmentos naturais solúveis em água e suas propriedades espectrais geralmente são responsáveis por uma diversidade de cores em frutas, flores e folhas, que vão desde o azul, roxo e coloração vermelha de diferentes partes da planta (LEE, 2019; MA et al., 2019b). Com a função de proteger os mesmos contra a luz ultravioleta (UV) evitando a produção de radicais livres (DHAFINA et al., 2019). De origem grega (*anthos*, uma flor, e *kyanos*, azul escuro), é percentence ao grupo de flavonóides (MEDINA et al., 2017).

Atualmente, são conhecidas mais de 600 antocianinas presentes em espécies vegetais, sendo que as antocianinas mais encontradas são: pelargonidina, peonidina, cianidina, malvidina, delphinidina e a petudina, principalmente na forma glicosilada de acordo com a Tabela 1 (IWASHINA et al., 2019 ; MUKHERJEE, 2019).

Além dos atributos de cor, interesse em antocianinas intensificou-se devido aos seus possíveis benefícios para a saúde (BRAGA et al., 2018). Os benefícios incluem aumento da intensidade da visão, capacidade antioxidante, tratamento de vários distúrbios da circulação sanguínea, vaso-protetora e propriedades anti-inflamatórias, inibição de plaquetas, manutenção da permeabilidade vascular normal, controlando diabetes, antineoplásico e agentes quimioprotetor, agentes de proteção contra radiação, e possivelmente, outros, devido à sua ação diversificada em vários enzimas e processos metabólicos (KRIKORIAN et al., 2019; MA et al., 2019; SANTHAKUMAR et al., 2015; VUGIC et al., 2019).

Essas qualidades fazem antocianinas alternativas atraentes para corantes naturais (GUIMARÃES et al., 2019). São encontradas em muitas frutas escuras, como: açaí, camu-camu, jabuticaba, uva, morango, cereja, urucum, mapati, etc (JAAKOLA, 2013). Eles são particularmente abundantes em frutas diferentes, especialmente em quase todos os tipos de bagas (WANG et al., 2018).

Tabela 1: As principais antocianinas encontradas em alimentos são:

Antocianidinas	Grupo R ₁	Grupo R ₂
Cianidina	OH	H
Delfinidina	OH	OH
Malvidina	OCH ₃	OCH ₃
Pelargonidina	H	H
Peonidina	OCH ₃	H
Petunidina	OCH ₃	OH

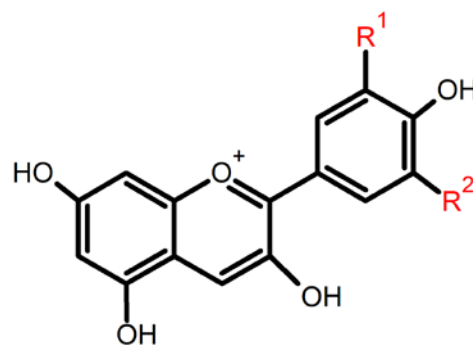


Figura 2: Estruturas químicas básica das antocianinas.

Algumas limitações do uso de recursos naturais em sistemas alimentares são a estabilidade relativamente baixa a várias condições de processamento, formulação e armazenamento (GUIMARÃES et al., 2019). Aplicações bem sucedidas de repolho roxo e rabanete extratos como agentes corantes em alimentos só foram possíveis após o desenvolvimento de procedimentos adequados para remover ou reduzir drasticamente a concentração de aroma e sabor compostos que dão uma forte nota vegetativa a esses extratos (CHATTOPADHYAY et al., 2008).

O açaí possivelmente possui em sua composição quantidade considerável de antocianinas responsáveis pela sua coloração, a cianidina-3-glicosídeo e a cianidina-3-rutinosídeo (FALLAH et al., 2019 ; YAMAGUCHI et al., 2015; PEIXOTO et al., 2016b). Algumas pesquisas utilizam goma arábica e maltodextrina como agentes transportadores para estabilizar a antocianinas afim de obter açaí em pó (TEJEDA et al., 2019 ; TONON et al., 2008; TONON et al., 2010).

Outra pesquisa traz o uso do suco pigmentado rico em antocianinas de açaí como ingrediente funcional do iogurte, outros do suco de açaí clarificado (centrifugado) ou rico em antocianina natural para colorir e aromatizar o iogurte branco, obtendo um novo alimento lácteo rico em antioxidantes (COÏSSON et al., 2005).

3.3 Argila

As argilas são matérias-primas provenientes de material natural, terroso, com granulometria inferior a 2 µm, que geralmente adquire plasticidade ao adicionar-se água (MERCIER et al., 2019). São provenientes de rochas sedimentares que contém materiais argilosos (argilominerais) (SCHWEIZER et al., 2019). As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas quase bidimensionais,

empilhadas como “flocos de aveia” (LAZARATOU et al., 2019). O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita e a montmorilonita (DOI et al., 2019).

Compostas por dois grupos de argilominerais, com uma estrutura de folhas tetraédrica e octaédrica que se arranjam em lamelas e designados filossilicatos, (do grego *phylon* folhas) (JELDRES et al., 2019). O tipo 1:1 quando as folhas tetraédricas liga-se a uma folha octaédrica como a caulinita e a 2:1 quando uma folha octaédrica encontra-se entre folhas tetraédricas a exemplo da montmorilonita (AWAD et al., 2019).

A estrutura de folhas atraiu interesse entre cientistas e engenheiros, por conta da eficiência das propriedades obtidas através da dispersão adequada da matriz polimérica para a obtenção de nanocompósitos poliméricos (ÁVILA et al., 2020; BANIASADI et al., 2021; SHABTAI et al., 2020). Dependendo da natureza dos componentes (matriz polimérica, camadas de silicato, cátions orgânicos), do método de preparação e da força das interações interfaciais entre a matriz polimérica e as camadas de silicato (modificada ou não), os nanocompósitos podem apresentar três tipos de morfologias que são tactóides ou aglomerada, intercalada e esfoliada (GANSS et al., 2021; STERN et al., 2018). As Figuras 3a,b,c ilustram o esquema das três morfologias e suas respectivas difrações de raios X (DRX).

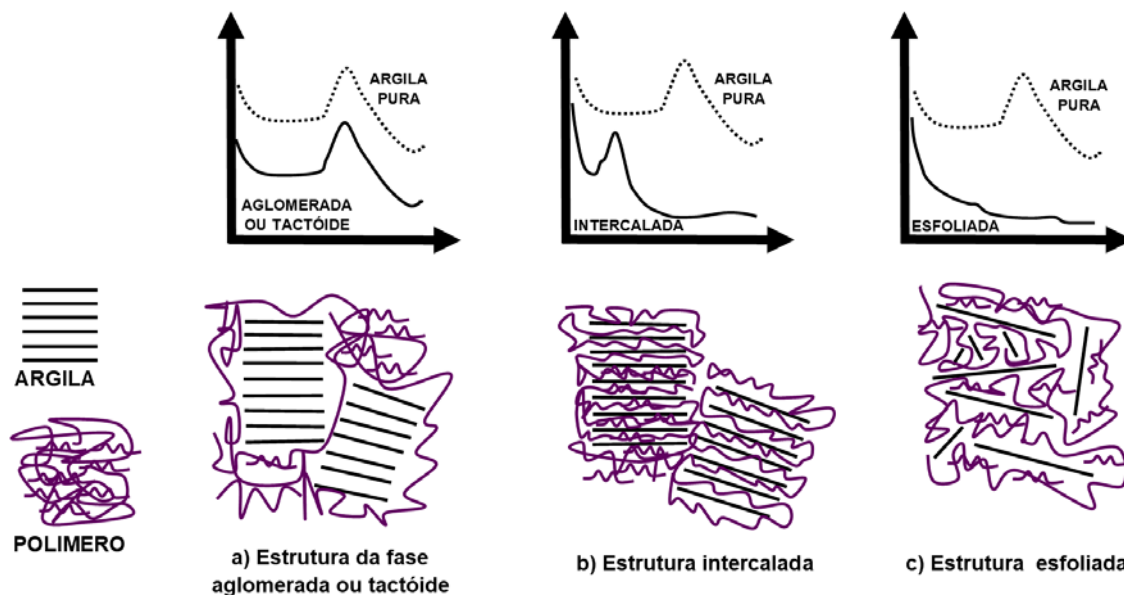


Figura 3: Morfologias da argila. a) aglomerada ou tactóide b) intercalada c) esfoliada.

Nota-se na Figura 3a a morfologia aglomerada ou de tactóides, ou seja, as cadeias poliméricas não intercalam entre as lamelas da argila, formando um microcompósito. Observado o esquema de DRX para o microcompósito formado é a mesmo da argila pura. Isso indica que não houve deslocamento no espaçamento

interlamelar, ou seja, não houve intercalação da argila por moléculas poliméricas (CHANDRAN et al., 2020; GANGULY et al., 2020).

A Figura 3b mostra a argila intercalada por moléculas poliméricas. Podemos observar no esquema de DRX um ângulo menor para o nanocompósito formado se comparado com o da argila pura. O ângulo menor obtido para o nanocompósito indica um maior espaçamento interlamelar da argila em relação à argila não intercalada. O maior espaçamento interlamelar comprova a intercalação da argila por moléculas poliméricas (BORRALLERAS et al., 2019; ORTA et al., 2020).

A Figura 3c apresentada a morfologia esfoliada, ou seja, neste tipo de morfologia a argila está totalmente dispersa na matriz polimérica. O esquema de DRX mostra que não existe pico referente a distância interlamelar da argila. Neste caso a estrutura cristalina em lamelas foi destruída, não existindo mais espaçamentos regulares entre as lamelas da argila (HAN et al., 2020; MOGHBELLI et al., 2010; ZHANG et al., 2020).

3.4 Argilas Clarificantes

Argilas em seu estado natural ou após ativação física por tratamento térmico ou química por ativação ácida, tem a capacidade de adsorver pigmentos (ASUHA et al., 2019; LEE et al., 2019). Praticamente todas as argilas utilizadas para o processo de clarificação podem ser classificadas como terras de *Fuller* e bentonitas (PATRICIO et al., 2014; VERSTOV et al., 2018).

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos (ROEN et al., 1983; WRIGHT, 1968). Essa argila apresenta a propriedade de aumentar o seu volume inicial na presença de umidade (LU et al., 2020). Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (SILVA et al., 2008).

Bentonita pode ser definida como um mineral constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico) (TEMRAZ et al., 2016), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (CHULKOV et al., 2012 ; UDDIN, 2017).

3.5 Argilas Montmorilonitas

Os minerais esmectita são constituintes de alguns solos e são os principais componentes das rochas bentoníticas (DIETEL et al., 2019). Bentonita é o nome comercial da argila composta pelo argilomineral montmorilonita, do grupo das esmectita que possui uma característica de adsorção e com capacidade de troca catiônica (FAVERO et al., 2019). Suas resistências a solventes, altas temperaturas e o alto grau de delaminação são propriedades atrativas para a indústria (MELO et al., 2013).

A fórmula teórica estrutural constituinte das bentonitas é a montmorilonita - mineral hidratado ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (TAKAHASHI et al., 2019; VIANE et al., 2002). O silicato é composto por uma estrutura 2: 1 com uma camada octaédrica impressada entre duas camadas tetraédricas como mostra a Figura 4 (MUDZIELWANA et al., 2019).

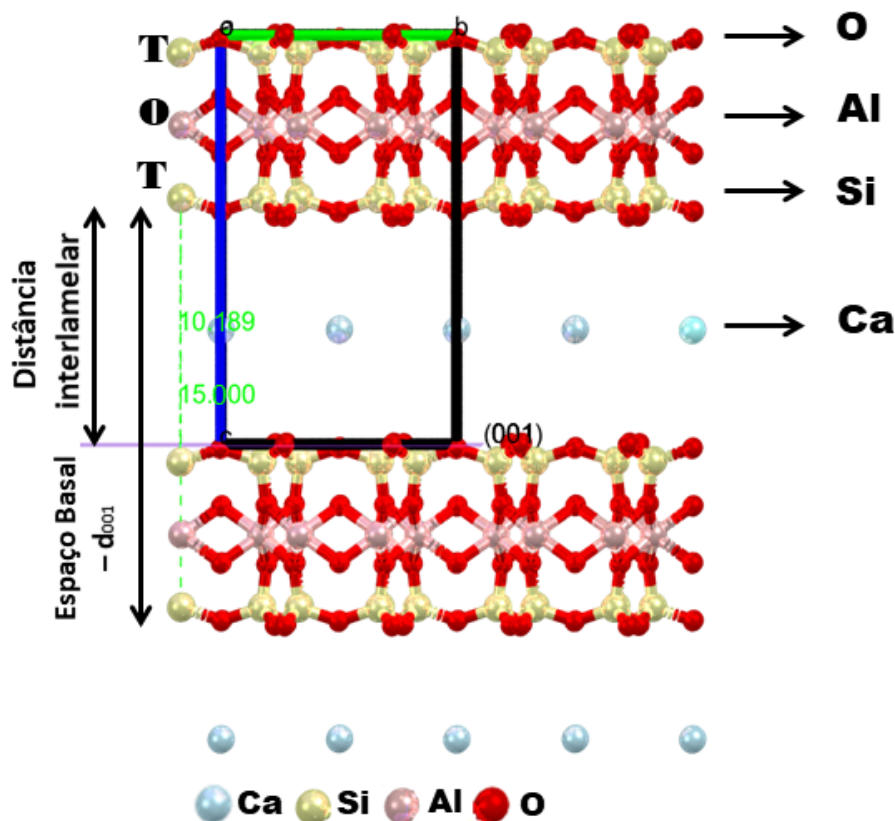


Figura 4: Representação da estrutura da montmorilonita CIF_GLOBAL, as folhas são rotuladas com folhas tetraédrica (T) e octaédrica (O), respectivamente, e d_{001} é o espaçamento basal.

As placas da montmorilonita apresentam perfis irregulares, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocada em contato com a água (CALABI et al., 2009; DZENE et

al., 2018). As superfícies dos argilominerais são caracterizados pela presença de sítios ativos, estes pontos podem ser descritos com base na sua localização (aresta vs superfície), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade (FONSECA et al., 2018).

Os sítios ativos são formados devido a dois fenômenos que ocorrem nas esmectitas: as substituições isomórficas e as interações das arestas (FONSECA et al., 2017a). A substituição isomórfica ocorre da seguinte forma: átomos de Si^{+4} podem ser trocados por cátions de menos carga e tamanho similar, como por exemplo, a troca de Al^{3+} por Mg^{2+} (e ou Fe^{+2} ou Fe^{+3}), produzindo déficit de cargas positivas na superfície do argilomineral (DJEBBI et al., 2018).

Gerando um desequilíbrio elétrico no retículo cristalino, formando uma carga negativa aparente nas superfícies da lamela (FONSECA et al., 2019). Estas cargas superficiais são equilibradas por cátions adsorvidos, que geralmente são alcalinos e alcalinos terrosos, os quais se fixam eletrostaticamente sobre a superfície e entre as camadas das partículas do argilomineral (FONSECA et al., 2016a).

Com isto, as camadas de alumina adjacentes tendem a repelir uma à outra, gerando um espaço que permite a penetração de moléculas de água (NEWTON et al., 2016). Este espaço dá-se o nome de meio interplanar (ou interlamelar) (GOGOI et al., 2016). O estado desocupado de carga é neutralizado pela existência de cátions substituíveis e hidratados, como habitualmente representados pelos íons Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} no meio interplanar (AMERICAN, 1967; KRUTPIJIT et al., 2019).

Não havendo cátions intercalados entre as camadas, às ligações entre as moléculas da água são fracas do tipo de interação de Van der Waals sendo o tipo de força de ligação perpendicular no plano da camada (YAMAGUCHI et al., 2019), que é o plano (0 0 1) e as lamelas sugerem a necessidade de correção da dispersão para simular corretamente o espaçamento basal, assim, o cisalhamento paralelo ao plano (0 0 1) é o que consome menor energia (BOURG et al., 2007; FONSECA et al., 2016; FONSECA et al., 2017).

As interações nas arestas são naturais dos processos de protonação ou desprotonação, ocasionando com que as valências situadas nos átomos estejam parcialmente saturadas ou não, e tenham tendências a adsorver compostos orgânicos ou inorgânicos (ZHANG et al., 2019b).

Em consequência, boa parte das trocas iônicas e do comportamento coloidal dos argilominerais é decorrência do comportamento das arestas (AHMAT et al., 2019).

Várias propriedades físico-químicas dos argilominerais estão intimamente associadas aos fenômenos de carga (ZHANG et al., 2017). Dentre esses fenômenos tem-se a capacidade de troca de cátions; caráter anfótero e acidez superficial (JOHNSON et al., 2019).

As substituições isomórfica influenciada pelo desequilíbrio das cargas da dissociação de grupos OH⁻ e das ligações partidas nas arestas dos argilominerais atraem, especialmente, “cátions trocáveis” de diferentes cargas e tamanhos, que é adsorvidos nos argilominerais (MORAES et al., 2019).

O caráter anfótero é uma característica de substâncias que podem se comportar como ácido e como base, os sítios ativos situados nas arestas mudam sua carga em função da variação do pH (AZHA et al., 2018). Com o aumento ou a diminuição do pH haverá uma adsorção ou uma dessorção, respectivamente, de prótons, alterando as cargas das arestas, tanto em magnitude quanto em sinal (HAO et al., 2019).

A acidez superficial é proveniente da grande variação de cargas presentes na superfície do argilomineral, que foram formadas devido às substituições isomórficas e as interações nas arestas podendo ter reações ácido de Brønsted ou ácido de Lewis (GOURÉ et al., 2018; HART et al., 2004).

As montmorilonitas apresentaram um conjunto de características estruturais que as tornam atraentes para o desenvolvimento de catalisadores e material adsorvente tais como, área superficial elevada, capacidade de troca catiônica, baixo custo e abundância na natureza (CHAHARDAHMASOUMI et al., 2019).

As formas mais comuns de modificar argilominerais são: ativação ácida, intercalação, pilarização (TZOU et al., 2019), imobilização de molécula com grupos funcionais pela formação de ligação covalente nas bordas dos cristais e/ou região interlamelar – funcionalização e organofuncionalização e tratamento térmico (MARSH et al., 2018; RANGEL et al., 2018).

3.6 Uso de bentonitas em alimentos

As argilas têm sido e continuam a ser um dos minerais industriais mais importantes (ROCHA et al., 2019). Argilas e minerais de argila são amplamente utilizados em muitas facetas da sociedade. Eles são importantes em geologia, agricultura, construção, engenharia, indústrias de processo e aplicações ambientais (COLLINS et al., 2020; LI et al., 2019a; RAY et al., 2003). As propriedades de descoramento de óleos vegetais, apresentadas pelas terras Fuller, motivaram estudos que

revelaram que alguns tipos de argila apresentavam propriedades de adsorção de pigmento (ARAÚJO et al., 2012).

As bentonitas possuem diversas aplicabilidades como o seu uso em bebedouros aliado com carvão ativado se tornam um material antimicrobiano melhorando a qualidade da água (PANDEY, 2017; RIBEIRO et al., 2014). Como em embalagens ativas que são capazes de carrear e distribuir as nanopartículas de ferro na superfície das embalagens (LI et al., 2019b). Que aumentam o tempo de vida de prateleira dos alimentos evitando a deterioração química microbiológica e garantindo a segurança em inibir o crescimento de microrganismos (SARANTÓPOULOS et al., 2016; YOUSSEF et al., 2018). Biofilme utilizando a montmorilonita como reforço e estabilizador de cor de filmes de gelatina contendo suco de acerola (RIBEIRO et al., 2018b).

A utilizadas para remoção de pigmentos em óleos vegetais é um procedimento muito utilizado (ALMEIDA et al., 2018). Na clarificação ou descoramento de óleos vegetais e gorduras animais por possuírem uma capacidade descorante natural (KOMADEL, 2016). A maioria das argilas comerciais disponíveis para a clarificação de óleo pertence ao grupo das esmectitas, mais especificamente das montmorilonitas cálcicas, ativadas com ácidos inorgânicos fortes (ZHONG et al., 2018). A remoção dos pigmentos de óleos vegetais é indispensável para que o óleo possa ser comercializado em embalagens transparentes do tipo PET (MOSBAHI et al., 2017). Se não houver a retirada do pigmento clorofila, um composto fotossensível, a degradação do óleo ocorrerá em um curto período de tempo (PATRICIO et al., 2014).

Em rações para aves, chamada de peletização, que é a combinação e a quantidade de nutrientes a serem fornecidas às aves ajudando a determinar o seu nível de produtividade, seja para carne ou para ovos (PRASAI et al., 2018). Ajuda a diminuir a contaminação da ração com metabólitos microbianos da infestação bacteriana e por fungos dos grãos que ocorre durante a pré-colheita, a colheita ou durante a produção e o armazenamento da ração (MGBEAHURUIKE et al., 2018). Aumenta o desempenho dos frangos de corte sem elevar tanto os custos da produção (CHKUASELI et al., 2016). Ajuda a reduzir problemas locomotores, melhora a qualidade da carcaça, aumenta a quantidade de carne vendável, melhora a imunidade e reduz a excreção mineral (QUEVEDO et al., 2011).

O processo adsorvente das argilas é um processo de purificação ou separação de um componente específico (adsorbato) de uma fase líquida sendo transferida para a superfície de um sólido (adsorvente) (LAWAL et al., 2019). Após a interação entre

eles, podem ser empregadas como peneiras moleculares como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais (SHAMSUDIN et al., 2019). Suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos, metais e corantes, remoção de impurezas, entre outros (ISLAM et al., 2019).

Sua aplicabilidade engloba emprego no desenvolvimento de comprimidos para uma liberação controlada em fármacos bactericida (EL-HAMSHARY et al., 2019; MAO et al., 2014). Tornando o fármaco eficiente por um intervalo maior de tempo, diminuindo assim a necessidade de dosagens mais frequentes ou maiores (REBITSKI et al., 2019; SOSA et al., 2005). O uso de comprimidos de argila bentonita como suplementação alimentar (RAMAZANI et al., 2018).

Como complemento alimentar ajuda a desintoxicação, fortalece o sistema imunológico, reduz inflamação, possui efeito antiácido e é uma fonte de minerais (ALMEIDA et al., 2014; CHOY et al., 2007; JAWAHAR et al., 2018; TATEO et al., 2007). Ajuda no fortalecimento da flora intestinal diminuindo problemas digestivos, melhora a saúde das gengivas e dentes (FAVERO et al., 2019; HUNGER et al., 2003; MONTEIRO et al., 2018).

Estas argilas são capazes de adsorver corantes de alimentos, protegendo-os de possíveis degradações (KAUSAR et al., 2018). As propriedades de descolorimento de óleos vegetais, apresentadas pelos argilominerais, motivaram estudos que revelaram que alguns tipos de argila apresentavam propriedades de adsorção de pigmento (GAMOUDI et al., 2019). Outro aspecto característico é sua tendência a formar aglomerados de partículas (LUO et al., 2019a).

Tratamentos nas argilas são feitos na busca pela a melhor eficiência da argila. A sonicação (aplicação de ultrassom) é umas das técnicas utilizadas para este fim. A cavitação ultrassônica em sistemas sólidos líquidos produzem fenômenos com alta energia que incluem: melhoria do transporte de massa a partir da mistura do fluxo acústico e turbulento, geração de degradação na superfície na interface de líquidos-sólidos por ondas de choques e micro jatos, geração de alta velocidade nas colisões entre partículas, fragmentação de partículas sólidas para aumentando a área superficial (MANMI et al., 2020; PACULA et al., 2006). Está técnica é largamente utilizada na indústria de alimentos é uma tecnologia não térmica que tem se mostrado eficaz na inativação de enzimas e microrganismos em sucos e polpas de frutas (MUSTAPHA et al., 2020).

A ativação térmica introduz algumas mudanças na estrutura cristalina dos argilominerais modificadas pelo aquecimento (desidratação, desidroxilação, decomposição e formação de novas fases, vitrificação) (GEBHARDT et al., 2020; ZHANG et al., 2010). As altas temperaturas pode conduzir a um completo colapso das camadas, ou mesmo a deformação da estrutura cristalina das camadas da montmorilonitas (BELHOCINE et al., 2018; DENG et al., 2017; SHANG et al., 2018).

3.7 Uso de bentonitas como clarificantes de sucos

Os mercados brasileiro e internacional mostram novas tendências, destacando-se o consumo de sucos clarificados e a utilização de polpas concentradas (SILVA et al., 2019b). A maneira tradicional de preparo dos sucos é esmagando a fruta e prensando sua polpa. O suco da polpa prensada é um líquido viscoso com turbidez persistente e devida aos fragmentos das paredes das células das frutas e a partes complexadas de tais fragmentos com proteína citoplasmática e compostos bioativos (SAINZ et al., 2016). A clarificação de sucos de frutas geralmente é realizada através de processos físicos por uso de centrífuga, é a operação que tem por finalidade eliminar todas as substâncias em suspensão e outras em dissolução tornando o suco límpido (SUN et al., 2018).

A legislação de alimentos no Brasil é administrada pelo Ministério da Saúde por via do Ministério de Abastecimento (MAPA), Pecuária, Agricultura e ANVISA. Os sucos são normalizados pela Lei nº. 8.918, de 14 de julho de 1994, a qual é regida pelo Decreto nº. 2.314, de 4 de Setembro de 1997, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas, autoriza a criação da Comissão Intersetorial de Bebidas e dá outras providências. Mais tarde, o Decreto nº. 3.510, de 16 de junho de 2000 alterou os dispositivos do Regulamento aprovado pelo Decreto no 2.314, de 4 de setembro de 1997 (BRASIL, 1994; BRASIL, 1997, BRASIL, 2000).

O Decreto nº. 2.314, de 1997, no seu artigo 40, suco é a bebida não fermentada, concentrada e nem diluída, destinada ao consumo, obtida da fruta madura e saudável, ou parte do vegetal de origem, por processamento tecnológico conveniente, através de tratamento que garanta a apresentação e conservação até o momento do consumo. O mesmo decreto salienta que: suco não poderá conter substâncias estranhas à fruta ou parte do vegetal de sua origem, excetuadas as previstas na legislação específica; suco que for parcialmente desidratado deverá ser denominado de "suco concentrado; ao suco poderá ser adicionado açúcar na quantidade máxima fixada para cada tipo de suco,

através de ato administrativo, observado o percentual máximo de dez por cento, calculado em gramas de açúcar por cem gramas de suco; é proibida a adição, em sucos, de aromas e corantes artificiais; os sucos concentrados e desidratado adoçados, quando reconstituídos, deverão conservar os teores de sólidos solúveis originais do suco integral, ou o teor de sólidos solúveis mínimo estabelecido nos respectivos padrões de identidade e qualidade para cada tipo de suco, excetuado o percentual de açúcares adicionados.

O Decreto nº. 3.510, de 2000, define que Suco Tropical é o produto obtido pela dissolução, em água potável, da polpa de fruta polposa de origem tropical, não fermentada, de cor, aroma e sabor característicos da fruta, por meio de processo tecnológico adequado, submetido a tratamento que assegure a sua apresentação e conservação (BRASIL, 2000).

O Secretário de defesa Agropecuária, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, no uso das atribuições que lhe conferem os arts. 17 e 53, do Anexo I, do Decreto nº 8.701, de 31 de março de 2016, no inciso IV, do Art. 160, da Portaria MAPA nº 99, de 12 de maio de 2016, tendo em vista o disposto no Decreto nº 6.871, de 4 de junho de 2009, que regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994; e o que consta no Documento nº 21000.039339/2016-41, resolve fixar em Regulamento Técnico Padrões de Identidade e Qualidade para a polpa de Açaí (BRASIL, 2016).

De acordo com a adição ou não de água e seus quantitativos, o produto será classificado em: polpa de açaí é a polpa extraída do açaí, sem adição de água, por meios mecânicos e sem filtração, podendo ser submetido a processo físico de conservação; açaí grosso ou especial (tipo A) é a polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando acima de 14% de Sólidos totais e uma aparência muito densa; açaí médio ou regular (tipo B) é a polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando acima de 11 a 14% de Sólidos totais e uma aparência densa; açaí fino ou popular (tipo C) é a polpa extraída com adição de água e filtração, apresentando de 8 a 11% de Sólidos totais e uma aparência pouco densa.

Suco adicionado em argila clarificante reduzem a turbidez e os efeitos nocivos através do processo de adsorção para garantir a melhor qualidade sensorial, e não afetar a fermentação tardia (ZHONG et al., 2019). São importantes para a obtenção de maior rendimento, clarificação e melhoria nos processos de filtração, além da obtenção de sucos clarificados com maior qualidade quando direcionados para o processo de concentração (MUHLACK et al., 2018).

Foi investigado o desempenho para eliminação de impurezas usando bentonita (JAHED et al., 2014). Obtiveram sucesso na remoção das impurezas e observaram que o pH e a temperatura influenciaram na remoção. Estudos envolvendo o processo realizado após a fermentação na produção de vinhos, espumantes, cervejas e hidromel utilizam a clarificação (ou colagem) no qual as proteínas e as células de levedura mortas são removidas (LI et al., 2020). Tais agentes clarificadores se ligam às partículas em suspensão e as extraem da bebida, deixando-a clara (KAMBLE et al., 2009). A aplicação de agentes clarificantes bentonitas no processamento de sucos de uvas, maçãs, peras, caju e outras frutas, indicam que o uso da bentonita promove a otimização da operação de filtração, possibilitando a obtenção de um produto límpido, brilhante e com reduzida adstringência (MIHALJEVIČ et al., 2006).

Entender a habilidade dos agentes clarificantes em adsorver proteínas é importante para ajudar a entender a adsorção de compostos bioativos existentes em sucos (COLANGELO et al., 2018). As proteínas podem ser caracterizadas pelo tamanho e carga elétrica. Em determinado pH, se as cargas positivas e negativas de cada fração de proteína se encontram equalizadas e a proteína é menos solúvel. Esse pH é conhecido como ponto isoelétrico ou ponto isotônico da proteína (JAECKELS et al., 2017).

Quanto menor é a diferença entre o pH do suco e o ponto isoelétrico da fração da proteína, menor é a rede de cargas nessa fração de proteína e menor é a solubilidade da fração. Se o pH do suco é diferente do ponto isoelétrico da proteína então a rede de cargas nessa fração é maior e também é maior a solubilidade da mesma. Dessa forma, as propriedades isoelétricas da proteína influenciam não somente a sua tendência natural de precipitação (WEBER et al., 2017).

A superfície das lamelas de bentonita é carregada negativamente e dessa forma, cargas positivas são adsorvidas pelas lamelas (SOTO et al., 2011). A bentonita estabelece uma rede que envolve as partículas, prevenindo a aglutinação e a floculação. Visando a efetividade da ligação da bentonita com proteínas, as plaquetas de bentonita devem ser preparadas como uma suspensão (REHMAN et al., 2020).

3.8 Uso de bentonitas como purificantes

A cor desempenha um papel muito importante na aceitabilidade dos alimentos. Porque é um das primeiras características percebidas pelos sentidos e é utilizada pelos consumidores para a rápida identificação e aceitação final dos alimentos (BERBERS et

al., 2019). Substâncias que conferem, intensificam, restauram ou altera a cor de um alimento são conhecidas como corante podendo ser sintéticos ou naturais.

Os corantes naturais são extraídos de matérias-primas como frutos ou vegetais (VINHA et al., 2018). É o caso do betacaroteno (uma forma de vitamina A) e dos corantes de beterraba e clorofila. O corante caramelo é obtido do aquecimento do açúcar. O mais comum na região norte é o urucum, corante natural do colorau. Tornando a utilização de corantes na indústria de alimentos é prática comum, usualmente, os corantes estão amplamente presentes no meio em que vivemos, nos alimentos que consumimos, nas roupas, nos produtos naturais e nos mais variados objetos que adquirimos (MARTINS et al., 2016). Em corante rodamina 6G, outros autores (TEEPAKAKORN et al., 2018), observaram que o uso de argilas melhorou a retenção corante pelo resfriamento do estado fotoexcitado do hospedeiro.

A argila bentonita tem sido largamente aplicada indústria de alimentos como para adsorção de pigmentos naturais e produtos de oxidação contidos nos óleos vegetais. A eficiência das bentonitas no processo de adsorção de pigmentos quando submetidas a algum tipo de tratamento é muito eficaz (AWAD et al., 2019).

O processo de adsorção de separação sólido-líquido ou sólido-gás onde ocorre a interação de uma espécie denominada adsorbato ou adsorvato com outra contendo sítios adsorventes (SIRCAR, 2020). No qual as moléculas presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma interface do material enquanto “dessorção” designa o processo inverso (ZHANG et al., 2019a).

A Figura 5 mostra que dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química (YIN et al., 2019). A adsorção física ou fisissorção é rápida e reversível, decorrendo da ação das forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (PARENT et al., 2017). A adsorção química ou quimissorção é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato (BOUNA et al., 2019).

No sistema líquido-sólido, a adsorção é um processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida (SIRCAR, 2020). Nesse processo as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente, onde, durante a hidratação, as lamelas carregadas se repelem e são separadas, iniciando o processo de intumescência ou inchamento (AWAD et al., 2019). Entretanto, este fenômeno é considerado

complexo e depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do suco, tempo de adsorção, a quantidade e o tamanho da partícula do adsorvente, a temperatura, e o tipo e a estrutura do suco (LUCKHAM et al., 1999; MITRA et al., 2018).

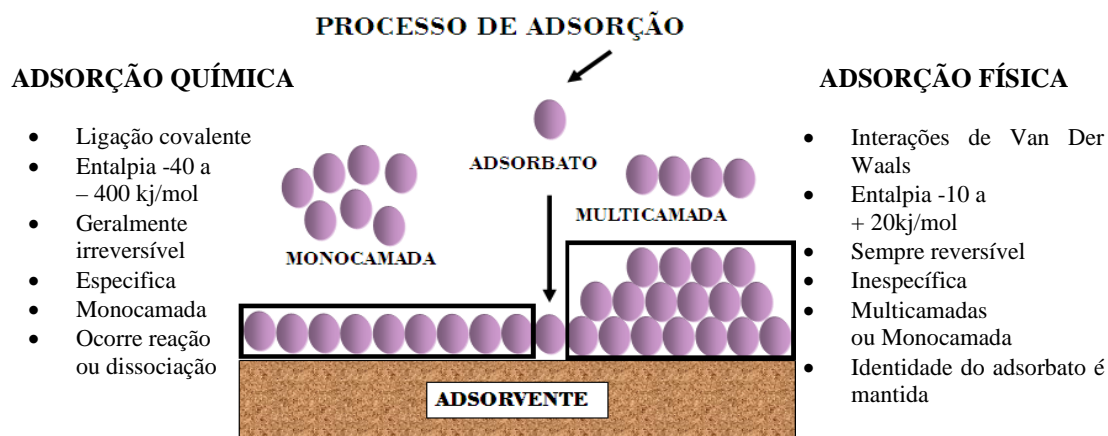


Figura 5: Representação proposta das etapas de adsorção (SIRCAR, 2020).

Na literatura existem trabalhos que tratam das interações de bioativos com diferentes argilas, mas também uma grande diversidade de pesquisas nos últimos anos (OGAWA et al., 2017). Realizaram estudos sobre a interação de antocianinas, extraído da batata-doce roxa com as partículas de diferentes argilas. Eles observaram que a cor das antocianinas mudou pelas reações para dar cores diferentes do rosa, incolor e azul.

As argilas apresentam maior capacidade de adsorver corantes básicos, se comparado com materiais não argilosos (MITRA et al., 2018). Estudos envolvendo a purificação parcial de antocianinas do repolho roxo e os possíveis mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Os ensaios realizados estudaram a influência da concentração inicial e velocidade intersticial na massa adsorvida e dessorvida de antocianinas.

A pesquisa experimental mostrou que a adsorção é um processo instantâneo, enquanto a fixação do corante na argila depende do tempo de contato com a argila é um meio alternativo viável para purificação parcial do vermelho corante de repolho, indicando que é possível uma boa recuperação (LOPES et al., 2007; ONGKOWIJOYO et al., 2018).

As antocianinas são a maior classe de substâncias coloridas do reino vegetal além de sua funcionalidade, são consideradas possíveis substitutas dos corantes. As

antocianinas compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal (CAVALCANTI et al., 2011; LEE, 2019; MORATA et al., 2019).

As antocianinas que estão presentes no açaí podem oferecer uma nova fonte desses pigmentos e, desta forma, o estudo de formas de sua obtenção torna-se necessária para obter material ou produto para dar, principalmente, uma melhor qualidade colorífica nos alimentos mantendo suas propriedades físicas e químicas, além de gerar um nanocompósito em pó contendo pigmento (Figura 6).

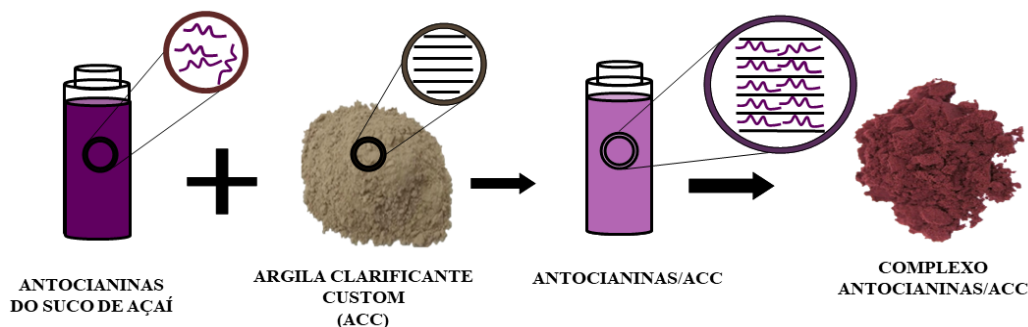


Figura 6: Simplificação do processo de intercalação.

3.9 Homogeneização por ultrassom

O ultrassom é a simples descrição de uma onda que transporta energia mecânica através da vibração local de partículas em frequências de 20 kHz ou mais. Essa frequência é situada acima do limite audível para o homem, acima de 16 kHz. De modo geral se propaga, em sólidos, líquidos e tecidos (LEIGHTON, 2007; LUO et al., 2019b; ZHANG et al., 2020).

Quando as ondas de ultrassom se propagam em solução, uma série de ciclos de compressão e rarefação são gerados. Durante o ciclo de pressão negativa, quando a força de cisalhamento excede as forças intermoleculares de Van der Waals do líquido, bolhas são geradas na solução. Essas bolhas crescem e finalmente entram em colapso, o que é denominado cavitação. O colapso dessas bolhas cria regiões de alta pressão local e temperaturas na solução. Bolhas de cavitação também fornecem área de superfície interfacial adicional para facilitar a nucleação heterogênea primária (KOSHANI et al., 2019; PRASAD et al., 2020; QASIM et al., 2020).

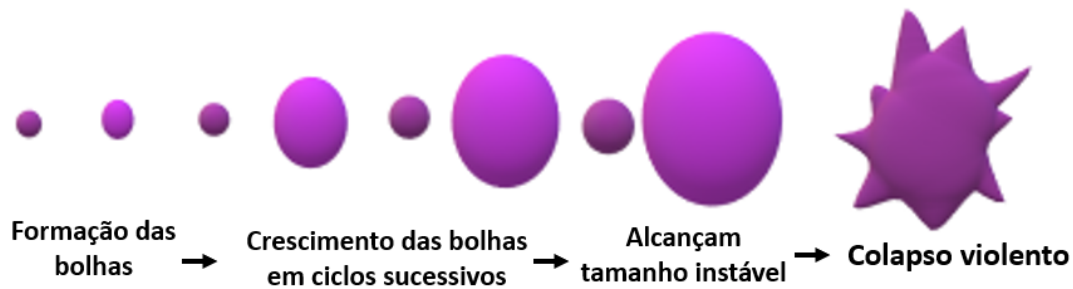


Figura 7: Formação e colapso de bolhas de cavitação.

A Figura 7 explica esquematicamente o mecanismo de funcionamento das colisões entre o líquido e a superfície do sólido tem a capacidade de provocar mudanças consideráveis na superfície, morfologia e composição, inclusive de aumentar a reatividade superficial do sólido. Assim, a ação de cisalhamento gerada pela cavitação ultrassônica auxilia na esfoliação e dispersão homogênea da argila na fase orgânica (HUANG et al., 2020; KERBOUA et al. 2020).

Nas últimas décadas, vários estudos sobre os efeitos do ultrassom em polímeros foram realizados e relatados. Foi observado a possibilidade de gerar uma grande variedade de materiais multifuncionais baseados em minerais de argila fibrosos e celulose microcristalina como componentes de partida. Como material absorvente ou como fase ativa em sensores, entre outros (GONZÁLEZ et al., 2020). Como em outro estudo que foi observado a modificação da argila bentonita com ultrassom é um método eficiente para a remoção de substância orgânica (HAMZA et al., 2020).

Logo o uso do ultrassom facilita e aumenta a intercalação em argilas devido à sua forma lamelar possibilitando a esfoliação na sua área de superfície bem como, suas propriedades de retenção (DAGHOOGHI et al., 2020). A combinação entre a frequência ultrassônica e a adsorção aumenta a eficiência e minimiza o preço de retenção dos corantes (AZARI et al., 2019; MAROUDAS et al., 2021; SAFARI et al., 2018).

4. REFERÊNCIAS

- A.L.P. DE ARAUJO, I.L. NOGUEIRA, M.G.C. DA SILVA, M. L. G. e M. A. S. . de B. Tratamento térmico em argila Bentonita para uso na remoção de zinco em leito fixo. n. 1, p. 324–332, 2012.
- AFTAB, A. et al. Influence of tailor-made TiO₂/API bentonite nanocomposite on drilling mud performance: Towards enhanced drilling operations. **Applied Clay Science**, v. 199, n. September, p. 105862, 2020.
- AHMAT, A. M.; THIEBAULT, T.; GUÉGAN, R. Phenolic acids interactions with clay minerals: A spotlight on the adsorption mechanisms of Gallic Acid onto montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 180, n. January, p. 105188, 2019.
- ALBUQUERQUE, B. R. et al. Anthocyanin-rich extract of jabuticaba epicarp as a natural colorant: Optimization of heat- and ultrasound-assisted extractions and application in a bakery product. **Food Chemistry**, v. 316, n. February, p. 126364, 2020.
- ALMEIDA, J. A. S. et al. Effects of dietary clays on performance and intestinal mucus barrier of broiler chicks challenged with *Salmonella enterica* serovar Typhimurium and on goblet cell function in vitro. **Poultry Science**, v. 93, n. 4, p. 839–847, 2014.
- ALMEIDA, U. O. et al. Environment and slow-release fertilizer in the production of euterpe precatoria seedlings. **Pesquisa Agropecuaria Tropical**, v. 48, n. 4, p. 382–389, 2018.
- AMERICAN, T. H. E. MONTMORILLONITE: HIGH TEMPERATURE REACTIONS AND CLASSIFICATION, v. 46, p. 1369, 1967.
- ANTONELLI, R. et al. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104553, 2020.
- ARRIFANO, G. P. F. et al. Clarified Açai (*Euterpe oleracea*) Juice as an Anticonvulsant Agent: In Vitro Mechanistic Study of GABAergic Targets. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2018, p. 1–6, 2018.
- ASUHA, S. et al. Activation of kaolinite by a low-temperature chemical method and its effect on methylene blue adsorption. **Powder Technology**, [s. l.], 2019.
- ÁVILA, A. J. et al. Sodium montmorillonite concentration effect on Bis-GMA/TEGDMA resin to prepare clay polymer nanocomposites for dental

- applications. **Applied Clay Science**, v. 196, n. July, p. 105755, 2020.
- AWAD, A. M. et al. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, v. 228, n. January, p. 115719, 2019.
- AZARI, A. et al. Rapid and efficient ultrasonic assisted adsorption of diethyl phthalate onto FeII/Fe2III/GO: ANN-GA and RSM-DF modeling, isotherm, kinetic and mechanism study. **Microchemical Journal**, v. 150, n. July, p. 104144, 2019.
- AZHA, S. F. et al. Synthesis and characterization of a novel amphoteric adsorbent coating for anionic and cationic dyes adsorption: Experimental investigation and statistical physics modelling. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, n. May, p. 221–229, 2018.
- BANIASADI, H. et al. Exfoliated clay nanocomposites of renewable long-chain aliphatic polyamide through in-situ polymerization. **Composites Part B: Engineering**, v. 211, n. January, p. 108655, 2021.
- BARAUSKAITE, D. et al. Eating healthy to impress: How conspicuous consumption, perceived self-control motivation, and descriptive normative influence determine functional food choices. **Appetite**, v. 131, n. December 2017, p. 59–67, 2018.
- BATISTA, B. N.; RAPÔSO, N. V. M.; LIBERATO, M. A. R. Determinação do protocolo de assepsia para reprodução in vitro de Euterpe precatoria MART. **Revista Fitos**, v. 11, n. 1, p. 40–47, 2017.
- BELHOCINE, M. et al. Isosteric heat of water adsorption and desorption in homoionic alkaline-earth montmorillonites. **Chemical Physics**, v. 501, p. 26–34, 2018.
- BELWAL, T. et al. Anthocyanins, multi-functional natural products of industrial relevance: Recent biotechnological advances. **Biotechnology Advances**, v. 43, n. July, p. 107600, 2020.
- BERBERS, S. V. J. et al. Historical formulations of lake pigments and dyes derived from lac: A study of compositional variability. **Dyes and Pigments**, v. 170, n. May, p. 107579, 2019.
- BHARGAVA, N. et al. Advances in application of ultrasound in food processing: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, n. June 2020, p. 105293, 2021.
- BOEIRA, L. S. et al. Chemical and sensorial characterization of a novel alcoholic beverage produced with native acai (Euterpe precatoria) from different regions of the Amazonas state. **Lwt**, v. 117, n. August 2019, p. 108632, 2020.

- BORRALLERAS, P. et al. Influence of the polymer structure of polycarboxylate-based superplasticizers on the intercalation behaviour in montmorillonite clays. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 285–296, 2019.
- BOUNA, L. et al. Physico-chemical characterization of clays from Assa-Zag for valorization in cationic dye methylene blue adsorption. **Materials Today: Proceedings**, n.234, p. 8–13, 2019.
- BOURG, I. C.; SPOSITO, G.; BOURG, A. C. M. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 312, n. 2, p. 297–310, 2007.
- BRAGA, A. R. C. et al. Bioavailability of anthocyanins: Gaps in knowledge, challenges and future research. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 68, n. July 2017, p. 31–40, 2018.
- BRANDÃO LIMA, L. C. et al. Saponite-anthocyanin pigments: Slipping between the sheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 300, 2020.
- BRASIL.. Diário Oficial da União. **Diário Oficial da União**, p. 2–3, 2016.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 37. **Diário oficial da união**, v. 194, n. 1, p. 28, 2018. a.
- BRASIL, M. A. P. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2018. b.
- BRITO, D. F. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018.
- CALABI FLOODY, M. et al. Natural nanoclays: applications and future trends – a Chilean perspective. **Clay Minerals**, v. 44, n. 02, p. 161–176, 2009.
- CAO, C. et al. Effect of ultrasound-assisted enzyme treatment on the quality of chicken breast meat. **Food and Bioproducts Processing**, v. 125, p. 193–203, 2021.
- CARBONE, K. et al. Exploring the potential of microwaves and ultrasounds in the green extraction of bioactive compounds from *Humulus lupulus* for the food and pharmaceutical industry. **Industrial Crops and Products**, v. 156, n. April, p. 112888, 2020.
- CAREY, A. N. et al. Dietary supplementation with the polyphenol-rich açai pulps (*Euterpe oleracea* Mart. and *Euterpe precatoria* Mart.) improves cognition in aged rats and attenuates inflammatory signaling in BV-2 microglial cells.

- Nutritional Neuroscience**, v. 20, n. 4, p. 238–245, 2017.
- CAVALCANTI, G. R. S. et al. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 176, n. October 2018, p. 249–255, 2019.
- CAVALCANTI, R. N.; SANTOS, D. T.; MEIRELES, M. A. A. Non-thermal stabilization mechanisms of anthocyanins in model and food systems-An overview. **Food Research International**, v. 44, n. 2, p. 499–509, 2011.
- CHAHARDAHMASOUMI, S.; SARVI, M. N.; JALALI, S. A. H. Modified montmorillonite nanosheets as a nanocarrier with smart pH-responsive control on the antimicrobial activity of tetracycline upon release. **Applied Clay Science**, v. 178, n. January, p. 105135, 2019.
- CHAIMSOHN, F. P.; CHIQUETTO, N. C. Construção Do Marco Legal Para a Produção De Açaí De Juçara: Contribuições Da “Oficina Interestadual Sobre Legislação, Comercialização E Marketing Para Exploração De Frutos Da Palmeira Juçara”. **Revista Conexão UEPG**, v. 9, n. 2, p. 244–253, 2013.
- CHANDRAN, N. et al. Organic modifier induced interfacial transformation, morphology and physico-mechanical properties of PP/NR based blend nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, [s. l.], v. 194, n. April, p. 108045, 2020.
- CHATTOPADHYAY, P.; CHATTERJEE, S.; SEN, S. K. S. Biotechnological potential of natural food grade biocolorants. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 17, p. 2972–2985, 2008.
- CHKUASELI, A. et al. Application of new mycotoxin adsorbent-bentonite clay “Askangel” in poultry feed. **Annals of Agrarian Science**, v. 14, n. 4, p. 295–298, 2016.
- CHOI, A. et al. Frequency of Consumption of Whole Fruit, Not Fruit Juice, Is Associated with Reduced Prevalence of Obesity in Korean Adults. **Journal of the Academy of Nutrition and Dietetics**, v. 119, n. 11, p. 1842- 1851.e2, 2019.
- CHOY, J. et al. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 122–132, 2007.
- CHULKOV, A. N. et al. The influence of clay surface modification with berberine on the sorption of anthocyanins. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 86, n. 3, p. 429–431, 2012.
- COÏSSON, J. D. et al. Euterpe oleracea juice as a functional pigment for yogurt. **Food**

- Research International**, v. 38, n. 8–9, p. 893–897, 2005.
- COLANGELO, D. et al. The use of chitosan as alternative to bentonite for wine fining: Effects on heat-stability, proteins, organic acids, colour, and volatile compounds in an aromatic white wine. **Food Chemistry**, v. 264, n. April, p. 301–309, 2018.
- COLLINS, F. et al. A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, n. August 2019, p. 109667, 2020.
- COSTA, H. C. B.; SILVA, D. O.; VIEIRA, L. G. M. Physical properties of açai-berry pulp and kinetics study of its anthocyanin thermal degradation. **Journal of Food Engineering**, v. 239, n. July, p. 104–113, 2018.
- DAGHOOGHI-MOBARAKEH, H. et al. Ultrasound-assisted regeneration of zeolite/water adsorption pair. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 64, n. February, p. 105042, 2020.
- DAWARE, G. B.; GOGATE, P. R. Removal of pyridine using ultrasound assisted and conventional batch adsorption based on tea waste residue as biosorbent. **Environmental Technology & Innovation**, p. 101292, 2020.
- DE LIZ, S. et al. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and juçara (*Euterpe edulis* Mart.) juices improved HDL-c levels and antioxidant defense of healthy adults in a 4-week randomized cross-over study. **Clinical Nutrition**, v. 39, n. 12, p. 3629–3636, 2020.
- DE QUEIROGA, L. N. F. et al. Functionalized bentonites for dye adsorption: Depollution and production of new pigments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103333, 2019.
- DENG, L. et al. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. **Applied Clay Science**, v. 143, n. January, p. 184–191, 2017.
- DHAFINA, W. A.; DAUD, M. Z.; SALLEH, H. The sensitization effect of anthocyanin and chlorophyll dyes on optical and photovoltaic properties of zinc oxide based dye-sensitized solar cells. **Optik**, n. September, p. 163808, 2019.
- DIETEL, J. et al. Crystal structure model development for soil clay minerals – II. Quantification and characterization of hydroxy-interlayered smectite (HIS) using the Rietveld refinement technique. **Geoderma**, v. 347, n. March, p. 1–12, 2019.
- DJEBBI, M. A. et al. Extended-release of chlorpromazine intercalated into montmorillonite clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, n.

- March, p. 43–52, 2018.
- DOI, A.; EJTEMAEI, M.; NGUYEN, A. V. Effects of ion specificity on the surface electrical properties of kaolinite and montmorillonite. **Minerals Engineering**, v. 143, n. August, p. 105929, 2019.
- DZENE, L. et al. Synthesis of iron-rich tri-octahedral clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, v. 166, n. September, p. 276–287, 2018.
- EHRENBERG, S.; LEWKOWSKI, O.; ERLER, S. Dyeing but not dying: Colourful dyes as a non-lethal method of food labelling for in vitro-reared honey bee (*Apis mellifera*) larvae. **Journal of Insect Physiology**, v. 113, n. November 2018, p. 1–8, 2019.
- EL-HAMSHARY, H. et al. Evaluation of clay-ionene nanocomposite carriers for controlled drug delivery: Synthesis, in vitro drug release, and kinetics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 225, n. December 2018, p. 122–132, 2019.
- ELMORSI, R. R.; MOSTAFA, G. A.-H.; ABOU-EL-SHERBINI, K. S. Homoionic soda-activated bentonite for batch-mode removal of Pb(II) from polluted brackish water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. October, p. 104606, 2020.
- ERANDE, K. B. et al. Extraction of natural dye (specifically anthocyanin) from pomegranate fruit source and their subsequent use in DSSC. **Materials Today: Proceedings**, n. 23, 2020.
- ESVANDI, Z. et al. Uptake of anionic and cationic dyes from water using natural clay and clay/starch/MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, n. October, p. 100754, 2020.
- FALLAH, A. A. et al. Impact of dietary anthocyanins on systemic and vascular inflammation: Systematic review and meta-analysis on randomised clinical trials. **Food and Chemical Toxicology**, n. February, p. 110922, 2019.
- FARR, J. E.; SIGURDSON, G. T.; GIUSTI, M. M. Influence of cyanidin glycosylation patterns on carboxypyrananthocyanin formation. **Food Chemistry**, v. 259, n. December 2017, p. 261–269, 2018.
- FAVERO, J. et al. Evaluation and characterization of Melo Bentonite clay for cosmetic applications. **Applied Clay Science**, v. 175, n. March, p. 40–46, 2019.
- FERNANDEZ-AULIS, F. et al. New acylated cyanidin glycosides extracted from underutilized potential sources: Enzymatic synthesis, antioxidant activity and thermostability. **Food Chemistry**, v. 309, n. October 2019, p. 125796, 2020.

- FIBIGR, J.; ŠATÍNSKÝ, D.; SOLICH, P. A UHPLC method for the rapid separation and quantification of anthocyanins in acai berry and dry blueberry extracts. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 143, p. 204–213, 2017.
- FONSECA, C. G. et al. Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 132–140, 2016. a.
- FONSECA, C. G. et al. Na⁺ as a probe to structural investigation of dehydrated smectites using NMR spectra calculated by DFT. **Applied Clay Science**, v. 126, p. 132–140, 2016. b.
- FONSECA, C. G. et al. The role of Zn²⁺ dopants in the acid-basic catalysis on MgO(001) surface: Ab initio simulations of the dissociative chemisorption of R-O-R' and R-S-R'. **Surface Science**, v. 661, n. March, p. 60–68, 2017. a.
- FONSECA, C. G. et al. Structural and thermodynamic investigation of the hydration-dehydration process of Na⁺-Montmorillonite using DFT calculations. **Applied Clay Science**, v. 143, n. December 2016, p. 212–219, 2017. b.
- FONSECA, C. G. et al. Investigation of the initial stages of the montmorillonite acid-activation process using DFT calculations. **Applied Clay Science**, v. 165, n. August, p. 170–178, 2018.
- FONSECA, C. G. et al. DFT simulations of dissociative chemisorption of sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing molecules on mixed oxides with Mg, Al and Zn. **Applied Surface Science**, v. 484, n. April, p. 524–533, 2019.
- FOX, L. J. et al. Structural changes in lipid mesophases due to intercalation of dendritic polymer nanoparticles: Swollen lamellae, suppressed curvature, and augmented structural disorder. **Acta Biomaterialia**, v. 104, p. 198–209, 2020.
- GAMA, A. J. . et al. Hydrocyclone performance for bentonite clay purification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 161, n. 2017, p. 168–177, 2020.
- GAMOUDI, S.; SRASRA, E. Adsorption of organic dyes by HDPy⁺-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. **Journal of Molecular Structure**, v. 1193, p. 522–531, 2019.
- GANGULY, S. et al. Acoustic cavitation assisted de-stratified clay tactoid reinforced in situ elastomer-mimetic semi-IPN hydrogel for catalytic and bactericidal application. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 60, n. September 2019, p. 104797,

2020.

- GANSS, M. et al. Mechanism of strengthening and toughening of a nanostructured styrene-butadiene based block copolymer by oligostyrene-modified montmorillonites. **Polymer**, v. 213, n. December 2020, p. 123328, 2021.
- GEBHARDT, B. et al. Assessing the sustainability of natural and artificial food colorants. **Journal of Cleaner Production**, p. 120884, 2020.
- GOGOI, P. et al. A comparative study on sorption of arsenate ions from water by crosslinked chitosan and crosslinked chitosan/MMT nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4248–4257, 2016.
- GONZÁLEZ DEL CAMPO, M. M. et al. Ultrasound-assisted preparation of nanocomposites based on fibrous clay minerals and nanocellulose from microcrystalline cellulose. **Applied Clay Science**, v. 189, n. February, p. 105538, 2020.
- GOURÉ-DOUBI, H. et al. Adsorption of fulvic and humic like acids on surfaces of clays: Relation with SUVA index and acidity. **Applied Clay Science**, v. 154, n. October 2017, p. 83–90, 2018.
- GUIMARÃES, M. et al. An efficient method for anthocyanins lipophilization based on enzyme retention in membrane systems. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 300, n. February, p. 125167, 2019.
- GUPT, C. B. et al. Adsorption characteristics of Barmer bentonite for hazardous waste containment application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, n. March, p. 122594, 2020.
- GUTIÉRREZ, T. J.; PONCE, A. G.; ALVAREZ, V. A. Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 283–292, 2017.
- HAMILTON, A. R. et al. Formulation and antibacterial properties of clay mineral-tetracycline and -doxycycline composites. **Applied Clay Science**, v. 179, n. May, 2019.
- HAMZA, W. et al. Sono-assisted adsorption of organic compounds contained in industrial solution on iron nanoparticles supported on clay: Optimization using central composite design. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 67, n. April, p. 105134, 2020.
- HAN, S. et al. Flame-retardant system for rigid polyurethane foams based on diethyl

- bis(2-hydroxyethyl)aminomethylphosphonate and in-situ exfoliated clay. **Polymer Degradation and Stability**, v. 177, p. 109178, 2020.
- HAO, L. et al. Ultrasound-assisted adsorption of anionic nanoscale pigment on cationised cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1420–1427, 2012.
- HAO, W. et al. The impact of ionic strength on the proton reactivity of clay minerals. **Chemical Geology**, v. 529, n. August, p. 119294, 2019.
- HART, M. P.; BROWN, D. R. Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, n. 1–2, p. 315–321, 2004.
- HASS CAETANO LACERDA, E. et al. Bentonite clay modified with Nb₂O₅: An efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, n. October 2019, 2020.
- HUANG, X. et al. Nonlinear dynamics of a cavitation bubble pair near a rigid boundary in a standing ultrasonic wave field. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 64, n. September 2019, p. 104969, 2020.
- HUNGER, KLAUS; WILEY, V. C. H. Industrial Dyes Chemistry,. In: IRYO - JAPANESE JOURNAL OF NATIONAL MEDICAL SERVICES, 2003.
- ISLAM, M. A. et al. Removal of dye from polluted water using novel nano manganese oxide-based materials. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. July, p. 100911, 2019.
- IWASHINA, T. et al. Anthocyanins and flavonols from the blue flowers of six *Meconopsis* species in Bhutan. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 86, n. August, p. 103925, 2019.
- JAAKOLA, L. New insights into the regulation of anthocyanin biosynthesis in fruits. **Trends in Plant Science**, v. 18, n. 9, p. 477–483, 2013.
- JAECKELS, N. et al. Influence of bentonite fining on protein composition in wine. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 335–343, 2017.
- JAHEDE, E.; KHODAPARAST, M. H. H.; MOUSAVI KHANEGHAH, A. Bentonite, temperature and pH effects on purification indexes of raw sugar beet juice to production of inverted liquid sugar. **Applied Clay Science**, v. 102, p. 155–163, 2014.
- JAWAHAR, S. et al. Bentonite clay supplemented diet on immunity in stinging catfish,

- Heteropneustes fossilis against Aeromonas hydrophila. **Fish & Shellfish Immunology**, v. 75, n. January, p. 27–31, 2018.
- JELDRES, R. I. et al. The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - A critical review. **Applied Clay Science**, v. 170, n. July 2018, p. 57–69, 2019.
- JOHNSON, C. A. et al. Ligands and media impact interactions between engineered nanomaterials and clay minerals. **NanoImpact**, v. 13, n. December 2018, p. 112–122, 2019.
- KAMBLE, S. P. et al. Defluoridation of drinking water using chemically modified bentonite clay. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 687–693, 2009.
- KANG, J. et al. Bioactivities of açai (Euterpe precatoria Mart.) fruit pulp, superior antioxidant and anti-inflammatory properties to Euterpe oleracea Mart. **Food Chemistry**, v. 133, n. 3, p. 671–677, 2012.
- KANHA, N. et al. Microencapsulation of copigmented anthocyanins using double emulsion followed by complex coacervation: Preparation, characterization and stability. **LWT**, v. 133, n. September, p. 110154, 2020.
- KAUSAR, A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.
- KERBOUA, K.; HAMD AOUI, O. Oxygen-argon acoustic cavitation bubble in a water-methanol mixture: Effects of medium composition on sonochemical activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 61, n. September 2019, p. 104811, 2020.
- KHLIBSUWAN, R.; PONGJANYAKUL, T. Chitosan-clay matrix tablets for sustained-release drug delivery: Effect of chitosan molecular weight and lubricant. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 35, p. 303–313, 2016.
- KOMADEL, P. Acid activated clays: Materials in continuous demand. **Applied Clay Science**, v. 131, p. 84–99, 2016.
- KOOSHA, M.; HAMED I, S. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 127, n. October 2018, p. 338–347, 2019.
- KOSHANI, R.; JAFARI, S. M. Ultrasound-assisted preparation of different nanocarriers loaded with food bioactive ingredients. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 123–146, 2019.
- KRIKORIAN, R. et al. Cognitive performance in relation to urinary anthocyanins and

- their flavonoid-based products following blueberry supplementation in older adults at risk for dementia. **Journal of Functional Foods**, n. October, p. 103667, 2019.
- KRUTPIJIT, C. et al. Lithium promotion in ethanol oxidative dehydrogenation over Al-modified Ag/Montmorillonite clays. **Molecular Catalysis**, n. November, p. 110717, 2019.
- LAWAL, I. A. et al. Brief bibliometric analysis of “ionic liquid” applications and its review as a substitute for common adsorbent modifier for the adsorption of organic pollutants. **Environmental Research**, v. 175, n. January, p. 34–51, 2019.
- LAZARATOU, C. V.; VAYENAS, D. V.; PAPOULIS, D. The role of clays, clay minerals and clay-based materials for nitrate removal from water systems: A review. **Applied Clay Science**, n. November, p. 105377, 2019.
- LEE, H. et al. Thermal transfer behavior of biochar-natural inorganic clay composite for building envelope insulation. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 668–678, 2019.
- LEE, J. Anthocyanins of açai products in the United States. **NFS Journal**, v. 14–15, n. April, p. 14–21, 2019.
- LEIGHTON, T. What is ultrasound? **Progress in Biophysics and Molecular Biology**, v. 93, n. 1–3, p. 3–83, 2007.
- LI, G. L. et al. Interactions between microorganisms and clay minerals: New insights and broader applications. **Applied Clay Science**, v. 177, n. October 2018, p. 91–113, 2019. a.
- LI, H. et al. Comparison of fermentation behaviors and properties of raspberry wines by spontaneous and controlled alcoholic fermentations. **Food Research International**, v. 128, n. July 2019, p. 108801, 2020.
- LI, K. et al. Bioinspired interface engineering of gelatin/cellulose nanofibrils nanocomposites with high mechanical performance and antibacterial properties for active packaging. **Composites Part B: Engineering**, v. 171, n. May, p. 222–234, 2019. b.
- LI, Y. et al. Effects of ultrasound-assisted basic electrolyzed water (BEW) extraction on structural and functional properties of Antarctic krill (*Euphausia superba*) proteins. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 71, n. September 2020, p. 105364, 2021.

- LIMA, L. C. B. et al. Saponite-anthocyanin derivatives: The role of organoclays in pigment photostability. **Applied Clay Science**, v. 191, n. April, p. 105604, 2020.
- LOBO, A. C. M.; VELASQUE, L. F. L. Revisão de literatura sobre os efeitos terapêuticos do açaí e sua importância na alimentação. **Biosaúde**, v. 18, n. 2, p. 97–106, 2016.
- LOPES, E. et al. Mapping the socio-ecology of Non Timber Forest Products (NTFP) extraction in the Brazilian Amazon: The case of açaí (Euterpe precatoria Mart) in Acre. **Landscape and Urban Planning**, v. 188, n. July 2018, p. 110–117, 2019.
- LOPES, T. J.; QUADRI, M. G. N.; QUADRI, M. B. Recovery of anthocyanins from red cabbage using sandy porous medium enriched with clay. **Applied Clay Science**, v. 37, n. 1–2, p. 97–106, 2007.
- LU, Y. et al. Adsorption of benzene vapor on natural silicate clay minerals under different moisture contents and binary mineral mixtures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, n. May 2019, p. 124072, 2020.
- LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, n. 1–3, p. 43–92, 1999.
- LUO, W. et al. Microwave/ultrasound-assisted modification of montmorillonite by conventional and gemini alkyl quaternary ammonium salts for adsorption of chromate and phenol: Structure-function relationship. **Science of The Total Environment**, v. 655, p. 1104–1112, 2019. a.
- LUO, W. et al. Microwave/ultrasound-assisted modification of montmorillonite by conventional and gemini alkyl quaternary ammonium salts for adsorption of chromate and phenol: Structure-function relationship. **Science of The Total Environment**, v. 655, p. 1104–1112, 2019. b.
- MA, Y. et al. Antimicrobial activity of anthocyanins and catechins against foodborne pathogens Escherichia coli and Salmonella. **Food Control**, v. 106, n. March, p. 106712, 2019. a.
- MA, Y. et al. Experimental and theoretical study on antioxidant activity of the four anthocyanins. **Journal of Molecular Structure**, v. 1204, p. 127509, 2019. b.
- MAANOJA, S. et al. Compacted bentonite as a source of substrates for sulfate-reducing microorganisms in a simulated excavation-damaged zone of a spent nuclear fuel

- repository. **Applied Clay Science**, v. 196, n. April, p. 105746, 2020.
- MANMI, K. M. A. et al. Numerical investigation of cavitation generated by an ultrasonic dental scaler tip vibrating in a compressible liquid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 63, p. 104963, 2020.
- MAO, H. et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄@silica-pillared clay (SPC) composites via a novel sol–gel route for controlled drug release and targeting. **Materials Science and Engineering: C**, v. 40, p. 102–108, 2014.
- MAROUDAS, A. et al. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 71, n. September 2020, p. 105367, 2021.
- MARSH, A. et al. Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 166, n. February, p. 250–261, 2018.
- MARTINS, N. et al. Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agro-industries to ensure consumer expectations and regulatory practices. **Trends in Food Science & Technology**, v. 52, p. 1–15, 2016.
- MASINDI, V.; RAMAKOKOVHU, M. M. The performance of thermally activated and vibratory ball milled South African bentonite clay for the removal of chromium ions from aqueous solution. **Materials Today: Proceedings**, n. 34, 2020.
- MEDINA, G. N. et al. Structure and content of phenolics in eggplant (*Solanum melongena*) - a review. **South African Journal of Botany**, v. 111, p. 161–169, 2017.
- MELO, K. C.; DANTAS, T. N. C.; NETO, E. L. B. Influência Da Temperatura Na Reologia De Fluidos De Perfuração Preparados Com Carboximetilcelulose, Goma Xantana E Bentonita. **Holos**, v. 5, n. 29, p. 3–18, 2013.
- MENDES, B. C. et al. Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116669, 2019.
- MERCIER, P. H. J. et al. First quantification of <2 μm clay, <0.2 μm ultrafines and solids wettability in process streams from naphthenic froth treatment plant at commercial mined oil sands operations. **Fuel**, v. 237, n. April 2018, p. 961–976, 2019.
- MGBEAHURUIKE, A. C. et al. Detoxification of Aflatoxin-Contaminated Poultry Feeds by 3 Adsorbents, Bentonite, Activated Charcoal, and Fuller’s Earth. **The Journal of Applied Poultry Research**, v. 27, n. 4, p. 461–471, 2018.

- MIHALJEVIČ, M. et al. Dissolution of bentonite and release of rare earth elements at different solid/liquid ratios in a simulated wine purification process. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 1–2, p. 36–46, 2006.
- MITRA, S. et al. Study on the influence of adsorbent particle size and heat exchanger aspect ratio on dynamic adsorption characteristics. **Applied Thermal Engineering**, v. 133, p. 764–773, 2018.
- MOGHBELLI, E.; SUE, H.-J.; JAIN, S. Stabilization and control of phase morphology of PA/SAN blends via incorporation of exfoliated clay. **Polymer**, v. 51, n. 18, p. 4231–4237, 2010.
- MONTEIRO, M. K. S. et al. Synergistic effect of the sequential intercalation of three types of surfactants in the exfoliation degree of bentonite clay in films of cassava. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 770–780, 2018.
- MORAES, P. I. R.; WYPYCH, F.; LEITÃO, A. A. DFT Study of Layered Double Hydroxides with Cation Exchange Capacity: $(A + (H_2O)_6)[M_6^{2+}Al_3(OH)_{18}(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ ($M^{2+} = Mg, Zn$ and $A^+ = Na, K$). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 15, p. 9838–9845, 2019.
- MORATA, A. et al. Anthocyanins as Natural Pigments in Beverages. In: **Value-Added Ingredients and Enrichments of Beverages**. Elsevier, 2019. p. 383–428.
- MOSBAHI, M. et al. Basic activation of lower Eocene clay from Meknassy-Mezzouna basin (centerwestern Tunisia), synthesis of zeolite and clarification of soybean oils. **Applied Clay Science**, v. 138, p. 1–11, 2017.
- MOTTA, C. M. et al. Effects of four food dyes on development of three model species, *Cucumis sativus*, *Artemia salina* and *Danio rerio*: Assessment of potential risk for the environment. **Environmental Pollution**, v. 253, n. 1333, p. 1126–1135, 2019.
- MUDZIELWANA, R.; GITARI, W. M.; NDUNGU, P. Evaluation of the adsorptive properties of locally available alumino-silicate clay in As(III) and As(V) remediation from groundwater. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 112, n. April 2018, p. 28–35, 2019.
- MUHLACK, R. A.; COLBY, C. B. Reduced product loss associated with inline bentonite treatment of white wine by simultaneous centrifugation with yeast lees. **Food and Bioproducts Processing**, v. 108, p. 51–57, 2018.
- MUKHERJEE, P. K. Phyto-Pharmaceuticals, Nutraceuticals and Their Evaluation. **Quality Control and Evaluation of Herbal Drugs**, p. 707–722, 2019.

- MUSTAPHA, A. et al. Kinetic modeling of inactivation of natural microbiota and *Escherichia coli* on cherry tomato treated with fixed multi-frequency sonication. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 64, p. 105035, 2020.
- NATARAJAN, S.; PONNUSAMY, V. A review on the applications of ultrasound in food processing. **Materials Today: Proceedings**, n. 135, 2020.
- NEUMANN, R. et al. The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation exchange. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 12, p. 1323–1334, 2011.
- NEWTON, A.; KWON, K.; CHEONG, D.-K. Edge Structure of Montmorillonite from Atomistic Simulations. **Minerals**, v. 6, n. 2, p. 25, 2016.
- OGAWA, M. et al. Bio-geo hybrid pigment; clay-anthocyanin complex which changes color depending on the atmosphere. **Dyes and Pigments**, v. 139, p. 561–565, 2017.
- OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. A highly active clay-based catalyst for the synthesis of fatty acid methyl ester from waste cooking palm oil. **Applied Catalysis A: General** v. 450, p. 57–62, 2013.
- ONGKOWIJOYO, P.; LUNA-VITAL, D. A.; GONZALEZ DE MEJIA, E. Extraction techniques and analysis of anthocyanins from food sources by mass spectrometry: An update. **Food Chemistry**, v. 250, p. 113–126, 2018.
- ORDÓÑEZ-SANTOS; et al. Ultrasound-assisted extraction of total carotenoids from mandarin epicarp and application as natural colorant in bakery products. **LWT**, n. September, p. 110598, 2020.
- ORTA, M. del M. et al. Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. **Applied Clay Science**, v. 198, n. August, p. 105838, 2020.
- PACULA, A. et al. Textural effects in powdered montmorillonite induced by freeze-drying and ultrasound pretreatment. **Applied Clay Science**, v. 32, n. 1–2, p. 64–72, 2006.
- PAN, C. et al. Modified montmorillonite and illite adjusted the preference of biotic and abiotic pathways of humus formation during chicken manure composting. **Bioresource Technology**, v. 319, n. September 2020, p. 124121, 2021.
- 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.

- PANDI, N.; SONAWANE, S. H.; ANAND KISHORE, K. Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, n. September 2020, p. 105353, 2021.
- PARENT, M. et al. Design of calcium phosphate ceramics for drug delivery applications in bone diseases: A review of the parameters affecting the loading and release of the therapeutic substance. **Journal of Controlled Release**, v. 252, p. 1–17, 2017.
- PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JÚNIOR, A. De. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 171–178, 2014.
- PEIXOTO, H. et al. Anthocyanin-rich extract of Acai (*Euterpe precatoria* Mart .) mediates neuroprotective activities in *Caenorhabditis elegans*. **Journal of Functional Foods**, v. 26, p. 385–393, 2016. a.
- PEIXOTO, H. et al. An Anthocyanin-Rich Extract of Acai (*Euterpe precatoria* Mart.) Increases Stress Resistance and Retards Aging-Related Markers in *Caenorhabditis elegans*. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 6, p. 1283–1290, 2016. b.
- PLATA, L. G. et al. Release kinetics of multi-nutrients from volcanic rock mining by-products: Evidences for their use as a soil remineralizer. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123668, 2021.
- PRASAD, R.; DALVI, S. V. Sonocrystallization: Monitoring and controlling crystallization using ultrasound. **Chemical Engineering Science**, v. 226, p. 115911, 2020.
- PRASAI, T. P. et al. Manure from biochar, bentonite and zeolite feed supplemented poultry: Moisture retention and granulation properties. **Journal of Environmental Management**, v. 216, p. 82–88, 2018.
- QASIM, M. et al. Ultrasound-assisted forward osmosis desalination using inorganic draw solutes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 61, n. July 2019, p. 104810, 2020.
- QUEVEDO, ANDREA; BARROS, ÉRICA; ALMEIDA, M. Ração Peletizada. **Mundo Agro**, v. 55, 2011.
- RABAT; CANO, M.; TOMÁS, R. Effect of water saturation on strength and deformability of building calcarenite stones: Correlations with their physical properties. **Construction and Building Materials**, v. 232, p. 117259, 2020.
- RABELO, C. A. S. et al. Formulation and characterization of water-in-oil nanoemulsions loaded with açai berry anthocyanins: Insights of degradation

- kinetics and stability evaluation of anthocyanins and nanoemulsions. **Food Research International**, v. 106, n. January, p. 542–548, 2018.
- RAMAZANI AFARANI, Z.; SARVI, M. N.; AKBARI ALAVIJEH, M. Modification of montmorillonite nanolayers as a pH-responsive carrier of biomolecules: Delivery of vitamin B12. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 84, p. 19–27, 2018.
- RANGEL-RIVERA, P. et al. Inclusion of Ti and Zr species on clay surfaces and their effect on the interaction with organic molecules. **Applied Surface Science**, v. 445, p. 229–241, 2018.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.
- REBITSKI, E. P. et al. Bionanocomposites based on cationic and anionic layered clays as controlled release devices of amoxicillin. **Applied Clay Science**, v. 173, n. January, p. 35–45, 2019.
- REHMAN, N. N. M. A.; DIXIT, P. P. Influence of light wavelengths, light intensity, temperature, and pH on biosynthesis of extracellular and intracellular pigment and biomass of *Pseudomonasaeruginosa* NR1. **Journal of King Saud University - Science**, v. 32, n. 1, p. 745–752, 2020.
- RIBEIRO, G. V. et al. OBTENÇÃO DE CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM ÍONS METÁLICOS PARA FINS BACTERICIDAS. **XX congresso Brasileiro de Engenharia Química**, n. 8, p. 1–8, 2014.
- RIBEIRO, H. L. et al. Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 245, n. July 2017, p. 966–973, 2018. a.
- RIBEIRO, H. L. et al. Montmorillonite as a reinforcement and color stabilizer of gelatin films containing acerola juice. **Applied Clay Science**, v. 165, n. April, p. 1–7, 2018. b.
- ROCHA, M. C. et al. Understanding the effect of UV light in systems containing clay minerals and tetracycline. **Applied Clay Science**, v. 183, n. August, p. 105311, 2019.
- RODRIGUEZ B., D. A. Update on natural food pigments - A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. **Food Research International**, v. 124, n. May 2018, p. 200–205, 2019.
- ROEN, J. B.; HOSTERMAN, J. W. Misuse of the term “bentonite” for ash beds of

- Devonian age in the Appalachian basin: Discussion and reply. **Geological Society of America Bulletin**, v. 94, n. 5, p. 682, 1983.
- ROUHANI, M. Modeling and optimization of ultrasound-assisted green extraction and rapid HPTLC analysis of stevioside from *Stevia Rebaudiana*. **Industrial Crops and Products**, v. 132, n. December 2018, p. 226–235, 2019.
- ROY, A.; JOSHI, M.; BUTOLA, B. S. Preparation and antimicrobial assessment of zinc-montmorillonite intercalates based HDPE nanocomposites: A cost-effective and safe bioactive plastic. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 1518–1525, 2019.
- RYU, H.-J. et al. Effect of organo-smectite clays on the mechanical properties and thermal stability of EVA nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 196, n. September 2019, p. 105750, 2020.
- SAFARI, M. et al. Ultrasonically facilitated adsorption of an azo dye onto nanostructures obtained from cellulosic wastes of broom and cooler straw. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 522, p. 228–241, 2018.
- SAHA, K. et al. Controlled delivery of tetracycline hydrochloride intercalated into smectite clay using polyurethane nanofibrous membrane for wound healing application. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 21, p. 100418, 2020.
- SAINZ, R. L.; LUIZ, J. Preferência de consumo para sucos clarificados de pêssegos [*Prunus persica* (L .) Bastch] brasileiros. **Revista Thema**, v. 12, n. 02, p. 94–105, 2016.
- SANTHAKUMAR, A. B. et al. Consumption of anthocyanin-rich Queen Garnet plum juice reduces platelet activation related thrombogenesis in healthy volunteers. **Journal of Functional Foods**, v. 12, p. 11–22, 2015.
- SARANTÓPOULOS, C.; COFCEWICZ, L. S. Embalagens Ativas para Produtos Perecíveis. **Cetea**, v. 28, n. Figura 1, p. 1–12, 2016.
- SAÚDE, M. DA. **Manual Clínico de Alimentação e Nutrição**. v. 2, p. 12345, 2017.
- SCHWEIZER, S. A. et al. Soil microaggregate size composition and organic matter distribution as affected by clay content. **Geoderma**, v. 355, n. August, p. 113901, 2019.
- SHABTAI, I. A.; LYNCH, L. M.; MISHAEL, Y. G. Designing clay-polymer nanocomposite sorbents for water treatment: A review and meta-analysis of the past decade. **Water Research**, p. 116571, 2020.
- SHAMSUDIN, M. S. et al. Cellulose/bentonite-zeolite composite adsorbent material

- coating for treatment of N-based antiseptic cationic dye from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, n. January, p. 100764, 2019.
- SHANG, K.; LIAO, W.; WANG, Y.-Z. Thermally stable and flame-retardant poly(vinyl alcohol)/montmorillonite aerogel via a facile heat treatment. **Chinese Chemical Letters**, v. 29, n. 3, p. 433–436, 2018.
- SILLERO, L.; PRADO, R.; LABIDI, J. Simultaneous microwave-ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from bark. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 156, n. June, p. 108100, 2020.
- SILVA, H. R. Da et al. Obtaining and characterization of anthocyanins from *Euterpe oleracea* (açai) dry extract for nutraceutical and food preparations. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 29, n. 5, p. 677–685, 2019. a.
- SILVA, P. O. et al. Application of an endo-xylanase from *Aspergillus japonicus* in the fruit juice clarification and fruit peel waste hydrolysis. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 21, n. March, p. 101312, 2019. b.
- SILVA, A. R. V; FERREIRA, H. C. Industriais , Reservas , Produção E Produtores / Fornecedores Nacionais E Internacionais. **Revista eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 26–35, 2008.
- SIRCAR, S. A practical perspective of fluid (gas or liquid) - Solid adsorption equilibrium. **Separation and Purification Technology**, v. 231, n. February 2019, p. 115749, 2020.
- SMITH, M. et al. Children's healthy and unhealthy beverage availability, purchase and consumption: A wearable camera study. **Appetite**, v. 133, n. November 2018, p. 240–251, 2019.
- SOSA, M., SZÉLIGA, M. E., FERNÁNDEZ, A., BREGNI, C. Rifampicina y biodisponibilidad en productos combinados Rifampicin and bioavailability in combination formulation. **Ars. Pharm**, v. 46, n. 4, p. 353–364, 2005.
- SOTO, M. L. et al. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 1–27, 2011.
- SPENCE, C. International Journal of Gastronomy and Food Science On the changing colour of food & drink. v. 17, n. March, 2019.
- SPINEI, M.; OROIAN, M. The influence of osmotic treatment assisted by ultrasound on the physico-chemical characteristics of blueberries (*Vaccinium myrtillus* L.). **Ultrasonics**, v. 110, n. May 2020, p. 106298, 2021.

- STERN, N. et al. 6.1 Micromechanics of Nanocomposites. In: **Comprehensive Composite Materials II**. Elsevier, 2018. v. 6p. 1–27.
- SUN, X. et al. The effect of cultivar and processing method on the stability, flavor, and nutritional properties of winter melon juice. **LWT**, v. 97, n. May, p. 223–230, 2018.
- TAGUCHI, T. et al. An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, n. January, p. 168–173, 2018.
- TAKAHASHI, H.; TACHI, Y. 3D-microstructure analysis of compacted Na- and Cs-montmorillonites with nanofocus X-ray computed tomography and correlation with macroscopic transport properties. **Applied Clay Science**, v. 168, n. June 2018, p. 211–222, 2019.
- TARONE, A. G.; CAZARIN, C. B. B.; MAROSTICA JUNIOR, M. R. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation. **Food Research International**, v. 133, n. December 2019, p. 109092, 2020.
- TATEO, F.; SUMMA, V. Element mobility in clays for healing use. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 1–3, p. 64–76, 2007.
- TEEPAKAKORN, A. P.; BUREEKAEW, S.; OGAWA, M. Adsorption-Induced Dye Stability of Cationic Dyes on Clay Nanosheets. **Langmuir**, v. 34, n. 46, p. 14069–14075, 2018.
- TEIXEIRA, N. et al. Edible fruits from Brazilian biodiversity: A review on their sensorial characteristics versus bioactivity as tool to select research. **Food Research International**, v. 119, n. October 2018, p. 325–348, 2019.
- TEJEDA, Y. V. G.; FIGUEROA, V. B. Least squares fitting-polynomials for determining inflection points in adsorption isotherms of spray-dried açai juice (*Euterpe oleracea* Mart.) and soy sauce powders. **Powder Technology**, v. 342, p. 829–839, 2019.
- TEMRAZ, M. G.; HASSANIEN, I. Mineralogy and rheological properties of some Egyptian bentonite for drilling fluids. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 31, p. 791–799, 2016.
- TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 411–418, 2008.

- TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 907–914, 2010.
- TOWNSEND, C. R. et al. Características químico-bromatológicas do caroço de açai. **Comunicado Técnico Embrapa**, v. 193, n. 1, p. 3–8, 2001.
- TZOU, Y.-M. et al. Use 3-D tomography to reveal structural modification of bentonite-enriched clay by nonionic surfactants: Application of organo-clay composites to detoxify aflatoxin B1 in chickens. **Journal of Hazardous Materials**, v. 375, n. October 2018, p. 312–319, 2019.
- UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 438–462, 2017.
- VASILAKI, A. et al. A natural approach in food preservation: Propolis extract as sorbate alternative in non-carbonated beverage. **Food Chemistry**, v. 298, n. May, p. 125080, 2019.
- VERSTOV, V.; GAIDO, A.; YUDINA, A. The technology of protecting objects of transport infrastructure from dynamic impacts in the ground. **Transportation Research Procedia**, v. 36, p. 766–776, 2018.
- VIANE, ALBERTO; GUALTIERI, ALESSANDRO F.; ARTIOLI, G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns. **American Mineralogist**, v. 87, n. 1, p. 966–975, 2002.
- VINHA, A. F. et al. Natural pigments and colorants in foods and beverages. In: **Polyphenols: Properties, Recovery, and Applications**. Elsevier, 2018. p. 363–391.
- VUGIC, L. et al. Anthocyanin supplementation inhibits secretion of pro-inflammatory cytokines in overweight and obese individuals. **Journal of Functional Foods**, n. May, p. 103596, 2019.
- WANG, J.; FAN, L. Effect of ultrasound treatment on microbial inhibition and quality maintenance of green asparagus during cold storage. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 58, n. May, p. 104631, 2019.
- WANG, Q. et al. Efficient photocatalytic degradation of gaseous toluene over F-doped TiO₂/exfoliated bentonite. **Applied Surface Science**, v. 530, n. February, p. 147286, 2020.

- WANG, Z. et al. Comparison and multivariate statistical analysis of anthocyanin composition in *Lycium ruthenicum* Murray from different regions to trace geographical origins: The case of China. **Food Chemistry**, v. 246, n. November 2017, p. 233–241, 2018.
- WEBER, F.; LARSEN, L. R. Influence of fruit juice processing on anthocyanin stability. **Food Research International**, v. 100, n. March, p. 354–365, 2017.
- WRIGHT, O. R. L. et al. Bioactive Anthocyanins in Selected Fruits – A Foodomics Approach. In: **Reference Module in Food Science**. Elsevier, 2020. p. 1–28.
- WRIGHT, P. C. The meandu creek bentonite—a reply. **Journal of the Geological Society of Australia**, v. 15, n. 2, p. 347–350, 1968.
- WU, K. et al. Alkali metal-promoted aluminum-pillared montmorillonites: High-performance CO₂ adsorbents. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 291, n. May, p. 121585, 2020.
- XIE, X.; CHENG, H. Adsorption and desorption of phenylarsonic acid compounds on metal oxide and hydroxide, and clay minerals. **Science of The Total Environment**, n.134, p. 143765, 2020.
- YAMAGUCHI, K. K. D. L. et al. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137–151, 2015.
- YAMAGUCHI, S. et al. Catalytic oxidation of cyclic hydrocarbons with hydrogen peroxide using Fe complexes immobilized into montmorillonite. **Catalysis Today**, n. December, p. 0–1, 2019.
- YAN, H.; ZHANG, Z. Effect and mechanism of cation species on the gel properties of montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. November, p. 125824, 2020.
- YIN, C. et al. Insight into highly efficient removal of sulfonic acid pollutants by a series of newly-synthesized resins from aqueous media: Physical & chemical adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 383–392, 2019.
- YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. **Carbohydrate Polymers**, v. 193, n. March, p. 19–27, 2018.
- YUE, P. et al. Oxygen atom release during selenium oxyanion adsorption on goethite and hematite. **Applied Geochemistry**, v. 117, n. June 2019, p. 104605, 2020.
- YUYAMA, L. K. O. et al. Caracterização físico-química do suco de açaí de euterpe

- precatória mart. oriundo de diferentes ecossistemas amazônicos. **Acta Amazonica**, v. 41, n. 4, p. 545–552, 2011.
- ZHANG, C. et al. Complexation of heavy metal cations on clay edges at elevated temperatures. **Chemical Geology**, v. 479, n. December 2017, p. 36–46, 2018.
- ZHANG, D. et al. Synthesis of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 1–11, 2010.
- ZHANG, T. et al. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites. **Chemical Engineering Journal**, n. August, p. 127574, 2020.
- ZHANG, Y. et al. Effects of ionic strength on removal of toxic pollutants from aqueous media with multifarious adsorbents: A review. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 265–279, 2019. a.
- ZHANG, Y. et al. A combined first principles and classical molecular dynamics study of clay-soil organic matters (SOMs) interactions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2019. b.
- ZHANG, Y.; ABATZOGLOU, N. Review: Fundamentals, applications and potentials of ultrasound-assisted drying. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 154, p. 21–46, 2020.
- ZHAO, S. et al. Acoustic cavitation and ultrasound-assisted nitration process in ultrasonic microreactors: The effects of channel dimension, solvent properties and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, n. May, p. 68–78, 2019.
- ZHONG, X. et al. Characteristics and functional mechanisms of clay-cement stabilized three-phase nitrogen foam for heavy oil reservoir. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 170, n. February, p. 497–506, 2018.
- ZHONG, Y. et al. Clarifying effect of different clarifying agents on chaenomeles juice and wine. **AIP Conference Proceedings**, v. 2079, p. 020044, 2019.
- ZHU, L. et al. Effect of ultrasound on the flocculation-sedimentation and thickening of unclassified tailings. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 66, n. October 2019, 2020.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO

**ARTIGO 1: MODIFICAÇÃO DE BENTONITA POR ULTRASSOM-
ASSISTIDO PARA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ
(*Euterpe precatoria* Mart.)**

O artigo está no formato do periódico Food Research International

**MODIFICAÇÃO DE BENTONITA POR ULTRASSOM-ASSISTIDO
PARA ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS DE AÇAÍ (*Euterpe
precatoria* Mart.)**

Alexandra Lizandra Gomes Rosas^{a,b}, Pedro Henrique ^{a,b,c*}

^aGrupo de Pesquisa em Inovação e Biotecnologia de Alimentos da Amazônia (gIBA), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil;

^bUniversidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Manaus/AM;

^cFaculdade de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Amazonas, Brasil.

*Autor correspondente: pedrocampelo@ufam.edu.br (P. H. Campelo

Resumo

O ultrassom é amplamente utilizado na engenharia de materiais, biológicas, processamento de alimentos, aplicações ambientais entre outros. Devido ao efeito de cavitação gerada pelo o efeito de vibração ultrassônica. Em termos de extração de pigmentos, muitos pesquisadores estudaram o efeito do ultrassom assistido (US) na produção de pigmentos. Por exemplo, (ORDÓÑEZ-SANTOS et al., 2020) apresentou uma extração por US de carotenóides totais do epicarpo de tangerina e aplicação como corante natural. Podendo concluir que a extração por ultrassom extrai adequadamente os carotenóides totais presentes no epicarpo da tangerina, além de otimizar o processo. Nessa pesquisa, o US foi utilizado para modificar a Argila Clarificante Custom (ACC) com o objetivo para avaliar as propriedades de adsorção em diferentes concentrações de ACC (0–8% em % em m/m, base seca). Por meio de FRX, DRX, UV-VIS, Avaliação do pH e Teor de Antocianinas Totais. A metodologia utilizada foi primeiramente à clarificação do suco de açaí através da ultracentrifugação buscando obter as antocianinas. A mistura do suco clarificado com a ACC foi realizada através de agitação magnética e homogeneizada em um Ultra-Turrax, centrifugada para separar os sobrenadantes dos precipitados, posteriormente liofilizada obtendo nanocompósito contendo antocianinas. Com variação de modificação da argila por ultrassom assistido. Os resultados obtidos por FRX foi de Si, Fe, Al e Ca foram encontrados o que corresponde ao esperado pois são elementos característicos da argila do grupo da esmectita. A difração de raios X dos precipitados dos complexos mostrou que o espaçamento entre camadas de ACC estava aumentando, corroborando que ouvi a intercalação de antocianinas. Além disso, o teor de antocianinas totais indicou a adsorção seletiva de um composto que foram identificados por cianidina-3-glicoside. Os sólidos solúveis totais 16,3 % °Brix e 40 % de rendimento de polpa. Permitindo concluir que ocorreu a intercalação de antocianinas nas lamelas de ACC podendo tornasse um potencial de nanocompósito ou nanopigmento natural. Essas simulações indicam que a adsorção da ACC estudada apresentaram intercalação no conteúdo de antocianinas com o aumento das concentrações de ACC. Permitindo concluir que as antocianinas do suco clarificado de polpa de açaí possivelmente estão condicionadas entre as lamelas da ACC e o efeito de ultrassom na adsorção de antocianina e entender o mecanismo subjacente ao potencial do nanocompósito ou nanopigmento natural.

Palavras-chave: Montmorilonita; Ultrassom; Adsorção; Corante; Nanocompósito.

Introdução

Onda sonora com uma frequência além da faixa audível humana de 20 kHz é definida como onda de ultrassom (CAO et al., 2021). O ultrassom é reconhecido como uma tecnologia verde, física e não térmica na melhoria da segurança e qualidade dos alimentos (CARBONE et al., 2020; ROUHANI, 2019). Principalmente por causa do efeito da cavitação acústica é o crescimento e colapso explosivo de bolhas microscópicas, o que causa aumento drástico na pressão e na temperatura (ZHAO et al., 2019; ZHU et al., 2020). Nos últimos anos, o uso do ultrassom tem atraído muita atenção em uma variedade de áreas de pesquisa (ALBUQUERQUE et al., 2020; BHARGAVA et al., 2021; NATARAJAN et al., 2020; SPINEI et al., 2021). Como por exemplo na indústria têxteis pode resultar em aumento do rendimento da cor, menores temperaturas de tingimento, menor tempo de tingimento e consumo de auxiliares de tingimento (HAO et al., 2012; ZHANG et al., 2020). Na indústria alimentícia principalmente para curar, amaciar, descongelar, liofilizar e esterilizar produtos cárneos, extração de óleos, tratamento osmótico, síntese de nanocristais de celulose e extração de corantes naturais e artificiais (DAWARE et al., 2020; LI et al., 2021; PANDI et al., 2021; WANG; FAN, 2019).

Os corantes artificiais, quando consumidos com frequência, podem prejudicar a pele, causando alergias, irritar a mucosa do estômago e causar problemas respiratórios (GUERRA et al., 2017; LIPSKIKH et al., 2018). Esses aditivos também podem interferir no processo metabólico do organismo. Uma alternativa para diminuir o consumo de corante artificial é a troca por um corante natural (GEBHARDT et al., 2020). Os corantes são usados nas indústrias farmacêuticas, têxteis, cosméticas, plásticas, de papéis e alimentícias (KATHERESAN et al., 2018; YAMJALA et al., 2016). Outros autores (TEEPAKAKORN et al., 2018), observaram que o uso de argilas melhorou a retenção corante pelo resfriamento do estado fotoexcitado do hospedeiro. Estas argilas são capazes de adsorver corantes de alimentos, protegendo-os de possíveis degradações.

A argila de silicato de alumínio encontrada na natureza é definida como um material terroso, de granulação fina, apresenta alta plasticidade em água e é formada pelo empacotamento de lamelas cristalinas (SAYEHI et al., 2020). É também uma das principais matérias-primas em fluídos de perfuração embora alguns tipos de bentonita possam ser facilmente dispersos em água (MORAES et al., 2017). Apresenta em sua

configuração cátions interlamelares, que podem ser trocados por cátions orgânicos ou inorgânicos quando presentes em solução aquosa, influenciando suas propriedades físico-químicas e alterando seu espaçamento basal, essa propriedade é chamada de capacidade de troca catiônica (BURUGA et al., 2019).

O termo bentonita é comumente usado para designar argilas constituídas principalmente por argilomineral ou argilominerais esmectíticos, sendo o argilomineral mais frequentemente encontrado a montmorilonitas (Mnt), é amplamente utilizada como agente de suspensão estabilização e liga assim como agente absorvente o clarificante em diversas aplicações (WILSON et al., 2016). Na indústria de alimentos para remoção de partículas que causam aumentam da turbidez do suco como também para adsorver substâncias e depois extraí-las para purificá-las (BRITO et al., 2018). Na adsorção de compostos bioativos, pigmentos, resíduos de sabões, fosfatídeos e produtos de oxidação contidos nos óleos vegetais corantes em geral (GAMOUDI et al., 2019; RODRIGUES et al., 2013; ROY et al., 2019). Dá-se por suas principais características como a elevada capacidade de inchamento em água para formar uma suspensão coloidal ou gel altamente tixotrópico (ZHANG et al., 2017). Aplicadas na indústria farmacêutica como lubrificantes, dessecantes, desintegrastes, diluentes, aglutinantes, pigmentos e opacificadores bem como emulsificantes, espessantes, isotônicos, antiaglomerantes e corretores de sabor além de transportadores de ingredientes ativos (HONG et al., 2019; WU et al., 2017; ZHOU et al., 2013), entre outros.

Portanto, há uma grande motivação para desenvolvimento de novos materiais utilizando pigmentos de origem vegetal agregando em argila bentonita que possam substituir o uso de corantes artificiais. A pesquisa tentou obter as antocianinas de produto oriundo da biodiversidade amazônica, o açaí *Euterpe precatoria* Mart., de ocorrência natural apenas no estado do Amazonas (BOEIRA et al., 2020). Popularmente conhecida como açaí é muito apreciado, podendo ser consumido na forma de suco “vinho” de açaí, com açúcar e farinha de mandioca, tapioca, camarão ou peixe salgado o suco de açaí é essencialmente nutritivo, com elevada concentração de fibra alimentar, aminoácidos, ácidos graxos, vitaminas, minerais e compostos polifenólicos, e especialmente antocianinas (LOPES et al., 2019; PEIXOTO et al., 2016; SILVEIRA et al., 2019). O objetivo principal deste trabalho é produzir um material complexo ou nanocompósito por meio de modificação do ultrassom-assistido (US) utilizando a argila ACC como nanopartícula em diferentes concentrações (0-8% em m/m, base seca). Estudar seu potencial como filtro ou aditivo para purificação de antocianinas do suco do

açaí (*Euterpe precatoria* Mart.) avaliados através das análises teor de umidade, fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), Colorimetria, Curva de Adsorção (UV-VIS), Avaliação do pH e Teor de Antocianinas Totais.

2 Materiais e métodos

2.1 Extração da polpa e produção do suco clarificado de açaí.

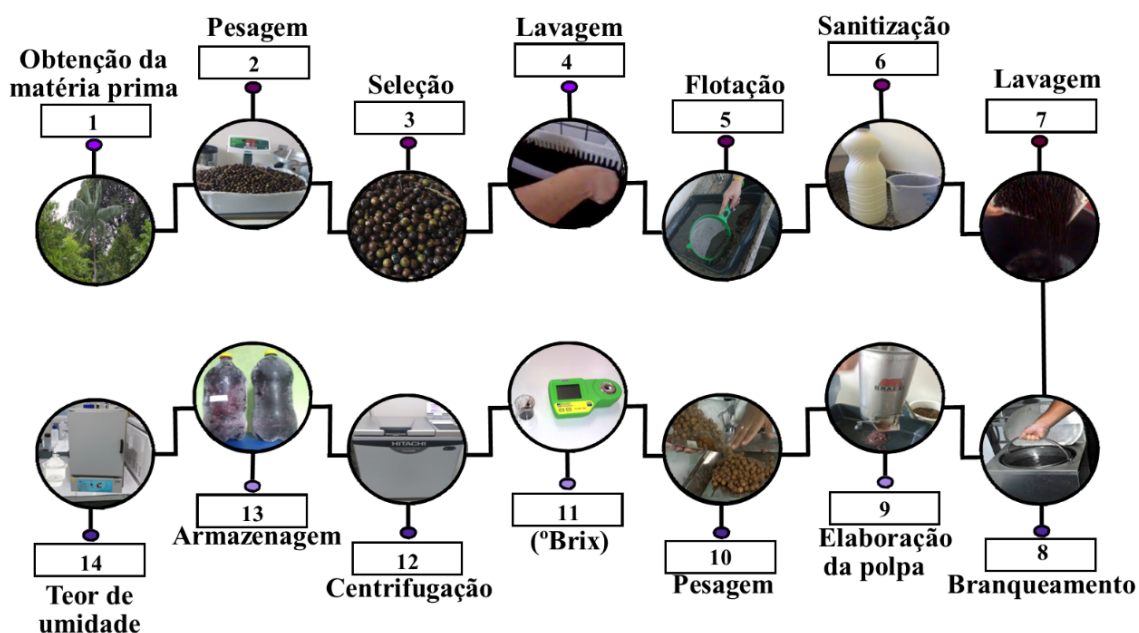


Figura 1: Processo para obtenção da matéria-prima. Fluxograma das etapas do processo do suco clarificado de açaí.

A matéria-prima foi coletada no Instituto Federal do Amazonas (IFAM – CMZL). Onde os frutos foram pesados, selecionados onde os frutos verdes foram excluídos, pré-lavados em água corrente, flutuados, sanitizados em água clorada por 20 minutos, utilizando uma solução de água sanitária de 2% de cloro ativo, 10 litros de água para 75 mL de cloro, aproximadamente 150 ppm de cloro livre. Lavados e branqueados por imersão em água quente a 100° C por 5 minutos e em seguida imersão em água com gelo por 2 minutos, posteriormente foram despolpados em uma despulpadeira de frutas (DES-10 aço Bivolt). As sementes foram pesadas novamente para o cálculo de rendimento da polpa que foi igual 40 %. Para medir a quantidade aproximada de açúcares da polpa foi utilizado um Refratômetro Digital Brix (Ma871), previamente calibrado com água destilada a análise foi realizada em triplicata, obteve-se 0,40 Kg de polpa Tipo A (brix). A polpa foi obtida seguindo as normas (BRASIL, 2018; BRASIL, 2000). O suco de açaí clarificado (diluição de 1/1) foi obtido através de ultracentrifugação a 10.000 rpm durante 10 minutos a 4° C em

centrífuga Hitachi (CR21GIII) conforme a Figura 1 (RIBEIRO et al., 2018a). O suco clarificado foi armazenado para a produção dos complexos antocianinas/argila. Avaliamos o teor de umidade para determinar a quantidade de argila em cada concentração.

2.2 Teor de umidade

Os cadinhos foram colocados na estufa a 105°C por 30 minutos, e em seguida transferidos para o dessecador de sílica gel até atingir a temperatura ambiente, após esse procedimento, os cadinhos foram pesados, e levados novamente à estufa por mais 30 minutos. Esse processo foi repetido até que sua massa permanecesse constante. A massa dos cadinhos foi descontada para a obtenção do teor de umidade e o fator de correção de umidade (BRASIL, 2008). A análise de foi realizada para ver a presença de água no material. A umidade de produtos vegetais comestíveis apresenta variabilidade acentuada devido a diferenças de espécies, fatores climáticos e sazonais tais como época e horário de colheita, condições climáticas, etc. Por este motivo os resultados deste trabalho foram expressos em base seca. O fator de correção de umidade encontrada foi de 98,55% de água e 1,45 % de sólidos.

2.3 Processo de sorção de suco clarificado em bentonita.

A Argila Clarificante Custom (ACC) foi fornecida pela BENTONISA do Nordeste S.A. (João Pessoa, Brasil). A ACC foi preparada a quatro concentrações diferentes 2, 4, 6 e 8% em m/m, base seca que foram adicionadas sob volumes de 100mL cada. A mistura de ACC e suco clarificado foram avaliadas por dois tipos de incorporações o primeiro foi agitação por agitação magnética (MARTE - MAG6) a 50 rpm durante 1 hora, posteriormente homogeneizado em um Ultra-Turrax (Gehaka HU-15/5 220V) a 30.000 rpm durante 5 minutos. A segunda incorporação foi feita após a homogeneização utilizando ultrassom-assistido (US) de 500W (Unique, modelo DES500, Brasil), foram processadas em uma amplitude constante de 50 kHz e nos tempos de 1, 5 e 15 minutos em banho-maria frio com uma sonda (macroponta) de 1,3cm de diâmetro. Ambas incorporações seguiram para a centrifugações (80-2B CENTRIFUGE) a 3.000 rpm e liofilizadas (TERRONI - AISI 304 220V) a -55°C, obtendo complexos antocianinas/argila conforme a Figura 2 (RIBEIRO et al., 2018a). A ACC não complexada nos gráficos foi chamada de ACC_PURA. Os complexos foram

denominados (ACC_2%, ACC_4%, ACC_6% e ACC_8%). Para a amostra em 1 h de agitação magnética (M), para as amostras em ultrassom-assistido (US) nos seus tempos.

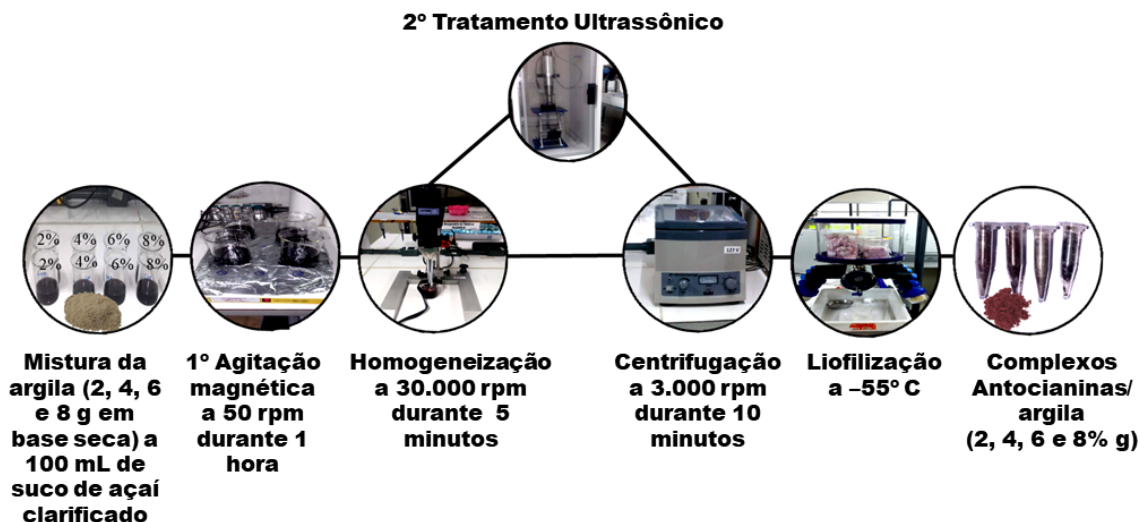


Figura 2: Fluxograma das etapas dos procedimentos experimentais realizado.

2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

Com objetivo de quantificar a elementos constituintes da argila comercial, utilizou-se a técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios X (FRX). Realizada em equipamento da marca Panalytical modelo Epsilon 3-X, com tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 3 mA; Gás Hélio (pressão 10 atm./10 kgf/ cm²).

2.5 Difração de Raios X (DRX)

Os complexos em pó foram levados para a análise de DRX equipamento da marca Panalytical, modelo Empyrem. Operando com a radiação de Cuka ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), na voltagem de 40kV e corrente de 40mA, sendo controlado por um software. As medidas das amostras realizadas neste equipamento são analisadas no modo espelho Bragg-Brentano HD, com uma fenda angular de $0,02^\circ$ em 2θ e no intervalo angular de 3° para 60° com tamanhos de passos de 0,01313 com 60 segundos cada passo. Para o cálculo do espaçamento basal após a intercalação utilizou-se a equação obtida pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) equação 1, em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d o espaçamento interplanar dos cristais e θ o ângulo de difração.

Os dados da amostra foram normalizados, fitados e plotados gerando gráficos de difratometria com o cartão CIF-GLOBAL obtido na base de dados American Mineralogist encontrado no banco de dados do site: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. E o cartão CIF da Estrutura das Antocianinas número de cartão CIF – 4037495 extraída da base de dados Crystallographic

Open Data – COD. A diferença a mais marcante é referente ao deslocamento para esquerda em 2θ e a diminuição da intensidade do complexo 8%, por isso a concentração foi escolhida para a continuação do estudo.

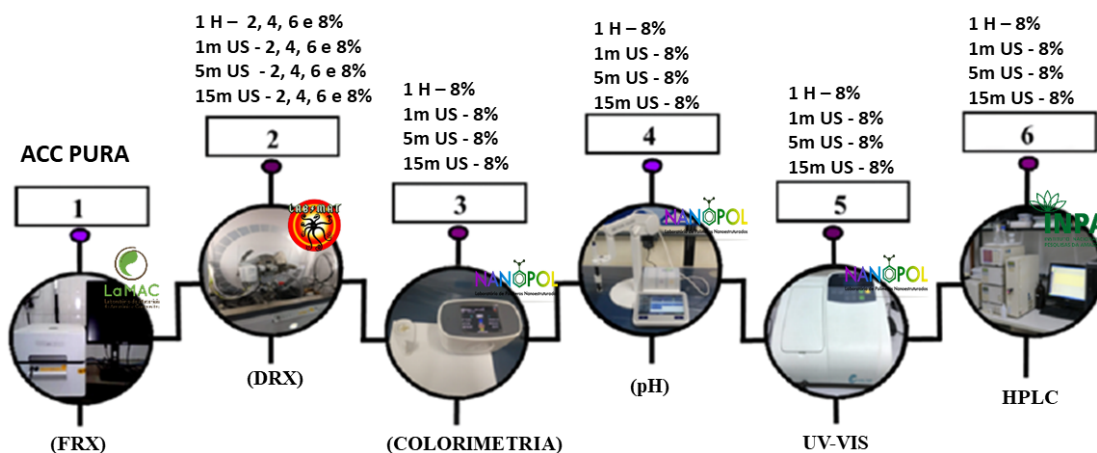


Figura 3: Fluxograma das etapas de caracterização realizadas.

2.6 Colorimetria

A caracterização colorimétrica dos complexos foi realizada mediante emprego de um colorímetro de reflectância (Delta Vista) com a mira de área de medição (\emptyset) 4 mm realizados em triplicata. Para tanto, utilizou-se fonte de luz Leds de alta eficiência, com a faixa espectral 400nm a 700nm.

2.7 Análises Físico-Químicas dos compostos adsorvidos

Para investigar a influência do tempo na adsorção, as amostras liofilizadas foram diluídas em 300 mL de água destilada e agitadas por tempo variado entre 0 e 120 minutos nas mesmas condições em um agitador magnético. As fases aquosas foram centrifugadas (80-2B CENTRIFUGE) a 3.000 rpm por 10 minutos.

2.8 Curva de Adsorção (UV-VIS)

A curva de adsorção foi quantificada através da espectroscopia UV-vis (Global Trade Technology, modelo UV-5100), por meio da identificação dos valores de absorbância em relação ao comprimento de onda fixo equivalente a $\lambda = 223$ nm absorvido pelas antocianinas do suco clarificado do açaí. A fim de determinar a quantidade de desorção dispersa no meio, as análises foram conduzidas em triplicata. O gráfico foi plotado de acordo com os valores das adsorções na faixa de concentração em 1,5 mL de suco clarificado de açaí desorvida e 1 mL de água destilada.

2.9 Avaliação do pH

O valor do pH das amostras foi determinado em Peagômetro (íon Mettler Toledo™S220 SevenCompact™), por imersão direta do eletrodo nas dispersões em temperatura ambiente (aproximadamente 22,0° C).

2.10 Teor de Antocianinas Totais

O Teor de Antocianinas Totais foi realizada através da Cromatografia Líquida de Alto Desempenho (HPLC) utilizando o ácido fórmico e o metanol foram adquiridos na Tedia (EUA). Água ultrapura foi obtida do Milli-Q Gradient 10A System. A cromatografia foi realizada em um Waters® Alliance 2695 sistema equipado com um detector de matriz de fotodiodo Waters® 2996 (a 520nm) e uma válvula de seleção de seis canais Rheodyne®. Esta válvula é na verdade um dispositivo que permite o uso de diferentes colunas na mesma análise cromatográfica, e está conectado na saída do injetor e foi usado como dispositivo de coleta. A coluna usada era um Symmetry® C18 (150 mm × 4,6; 3,5 µm). A fase móvel consistia em ácido fórmico aquoso a 10% (solvente A) e metanol (solvente B). A válvula de seleção foi programada para mudar para canal um no início da eluição de cianidina-3-glucosíde (em 16,2 minutos) e volte para a posição de descarga após se eluição parcial (em 18,4 minutos). A coleção o procedimento foi realizado com 30 injeções do extrato (GOUVÊA et al., 2012).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

As porcentagens dos elementos presentes na amostra da ACC podem ser observadas na Tabela 1. Observou-se que o elemento de maior concentração foi o Silício (Si) com 56,06% seguido por Ferro (Fe) com 20,48%, Alumínio (Al) como 12,84%, é Cálcio (Ca) com 2,96% o que corresponde ao esperado já pois são elementos característicos da argila do grupo da esmectita (PLATA et al., 2021; RABAT et al., 2020).

Tabela 1. Análise elementar de Argila Clarificante Custom.

Elementos	Si	Fe	Al	Ca	k	Mg	Ti	P	Outros
% (m/m)	56,06	20,48	12,84	2,96	2,67	1,94	1,12	1,06	0,87

Outros autores encontraram valores próximos da composição elementar dos pontos identificados para a argila bentoníticas (ELMORSI et al., 2020; MASINDI et al., 2020; MENDES et al., 2019).

3.2 Difração de Raios X (DRX) Identificação estrutural

A Figura 4a exibe a sobreposição do padrão de DRX da argila Clarificante Custom (ACC). Foi associados padrão cristalográficos conhecidos como CIF (Crystallographic Information File), identificado desta forma as fases cristalinas segundo as posições dos picos e pelas distâncias interplanares. O principal componente das amostras ACC é o mineral Montmorilonita (Mmt), identificado através de seu pico característico no plano (0 0 1) equivalente ao intervalo 6,774° (Tabela 2), que não apresenta um pico intenso.

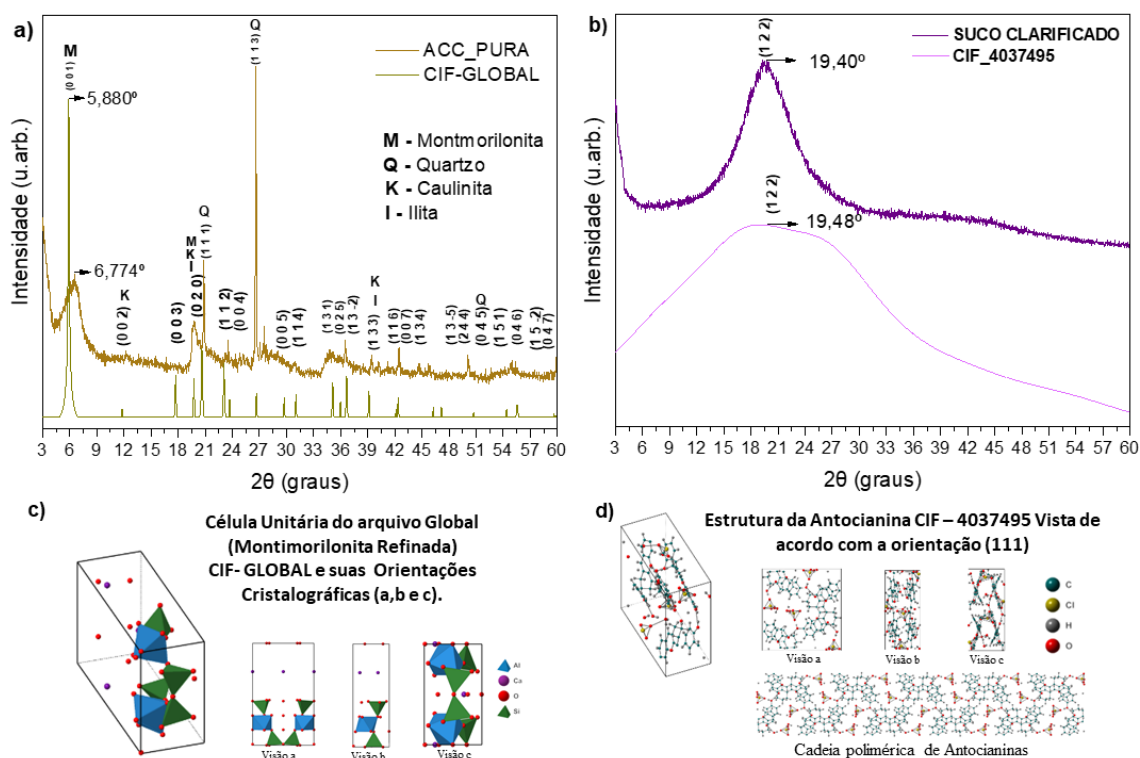


Figura 4: a) DRX da ACC sobrepondo o CIF-GLOBAL; b) DRX do suco clarificado liofilizado sobrepondo ao CIF-4037495; c) célula unitária do CIF-GLOBAL e seus ângulos de visão; d) célula unitária do e CIF-4037495 e seus ângulos de visão.

A ACC não passou por ativação ou tratamento para purifica-la logo existe a possibilidade de conter impurezas. Isso pode indica a baixa cristalinidade na fase montmorilonita e desordem estrutural (DROBÍKOVÁ et al., 2021; HORRI et al., 2019; NOUSIR et al., 2019). Contaminações decorrentes do processo, do manuseio, do tempo e das condições de armazenamento, seja por ocorrência natural ou por ação antrópica, são situações que podem ser encontradas na indústria (EL OUARDI et al., 2021;

MAZARI et al., 2021; SAITO et al., 2020). A falta de tratamento para purificação na argila pura acarreta incertezas na matéria-prima utilizada. O processo de purificação é normalmente efetuado para eliminar as frações não argilosas (ANTONELLI et al., 2020; GAMA et al., 2020).

A amostra contém fases características de bentonita, como illita (I) no intervalo 19,776°, justificado pelo teor de Potássio (P-1,06), Quartzo (Q) no intervalo 26,612°, e Caulinita (K) que podem estar associados pela predominância de (Si-56,06) e (Al-12,84), que somados a (Ca-2,96) associa-se a ocorrência da Montmorilonita. O alto teor de Ferro (Fe-20,48) possivelmente é associada a presença da Goethita apresentada na análise de FRX (ÁVILA et al., 2020; DZENE et al., 2018; NEUMANN et al., 2011; YUE et al., 2020). Outros autores observaram as mesmas fases nas bentonitas usadas nos seus experimentos onde mostraram reflexos a 2θ indexados nas fases (0 0 1), (1 0 0), (2 0 0) e (2 1 0), indicando Montmorilonita. Eles também encontraram com fases indicando Caulinita, Illita e Quartzo (AFTAB et al., 2020; GUPT et al., 2020; MAANOJA et al., 2020; WANG et al., 2020).

Na Figura 4b foi apresentada para a melhor comparação do padrão de DRX das antocianinas do suco clarificado de açaí liofilizado sobrepondo o CIF – 4037495. Observa-se que os difratogramas apresentando um único pico largo sem definição e bastante ruidoso, revelou um material com arranjo desordenado das moléculas apresentando uma configuração metaestável com características amorfa. O perfil do suco clarificado foi normalizado com o valor de FWHM (largura de meia altura dos picos) de 7,42. Nessa situação, a difração acontece em torno de 19, 40° (plano 1 2 2) outra suposição acerca do suco é que esteja altamente nanometrizado, o que também apresentaria melhor orientação preferencial em relação à o CIF – 4037495.

A curva do CIF – 4037495 foi alargada ajustado do FWHM no valor de 11 onde o plano (1 2 2) se encontra no intervalo 19, 40°. Outros autores observaram um perfil de antocianinas encontraram estruturas amorfas semelhantes a nossa (ERANDE et al., 2020; KANHA et al., 2020). É possível identificar na Figura 4c e 4d um modelo da célula unitária com a visão a, b e c do CIF – 4037495. A Tabela 2 obtém as informações das estruturas contidas dos padrões utilizados.

Com as informações das estruturas contidas no padrão CIF na Figura 4c possui a estrutura cristalina construída em camadas com coordenação unitária hexagonal observamos Ca na cavidade é sua posição na região interlamelar. O espaço vago no sítio octaédrico contribui para a capacidade de intercalar moléculas neutras ou espécies

quimicamente carregadas no espaço interlamelar. Na Figura 4d podemos observar o padrão do CIF da célula unitária das antocianinas do açaí. Vista de acordo com a orientação (1 1 1) uma estrutura iônica consistindo em cátions com esquema de elipsoides. A cadeia polimérica de antocianinas é vista ao longo do eixo (a).

Tabela 2 – Composição, parâmetros de rede e volume do CIF-GLOBAL e CIF-4037495.

Amostra	Composição	Estrutura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
CIF-GLOBAL	Al ₂ Ca _{0,5} O ₁₂ Si ₄	Hexagonal	5,18	8,98	15,00	697,746
CIF-4037495	C ₄₀ H ₃₈ Cl ₂ O ₁₆	Ortorrômbico	7,3050(9)	16,2540(30)	16,7183(19)	1985,055

A ACC tem a estrutura que compreende um empilhamento de camadas TOT, uma folha octaédrica de alumina (O) entre duas folhas tetraédricas de sílica (T). Podendo ocorrer intumescimento da camada de silicatos induzido pela hidratação dos contra íons no espaço intercamadas e esta propriedade é desejável para reter corantes. A análise revelou uma supramolécula formada devido a interação intermolecular das ligações de hidrogênio e interações de empilhamento.

Outros autores observaram comportamento estrutural de bentonitas é sua capacidade de intercalar moléculas neutras ou espécies quimicamente carregadas no espaço interlamelar. É possível intercalar desde cátions metálicos, polímeros orgânicos, poluentes como metais pesados, biomoléculas utilizadas na liberação controlada de medicamentos. Também, podem ser utilizadas como catalisadores ácido-ativados na produção de biodiesel, como fertilizantes e na fabricação de nanocompósitos polímero/argila devido à sua larga disponibilidade, baixo custo e atributos tecnológicos favoráveis, tais como facilidade para exfoliação (PAN et al., 2021; WU et al., 2020; YAN et al., 2020)

3.3 Difração de Raios X dos adsorvidos

Os difratogramas na Figura 5a, b, c, e d apresentam os resultados dos espectros do suco clarificado sobrepondo a ACC_PURA e os complexos de Antocianinas/argila.

Através da análise de DRX é possível verificar a eficiência do processo de intercalação de antocianinas avaliando o aumento do espaçamento interplanar basal (d_{001}) da ACC.

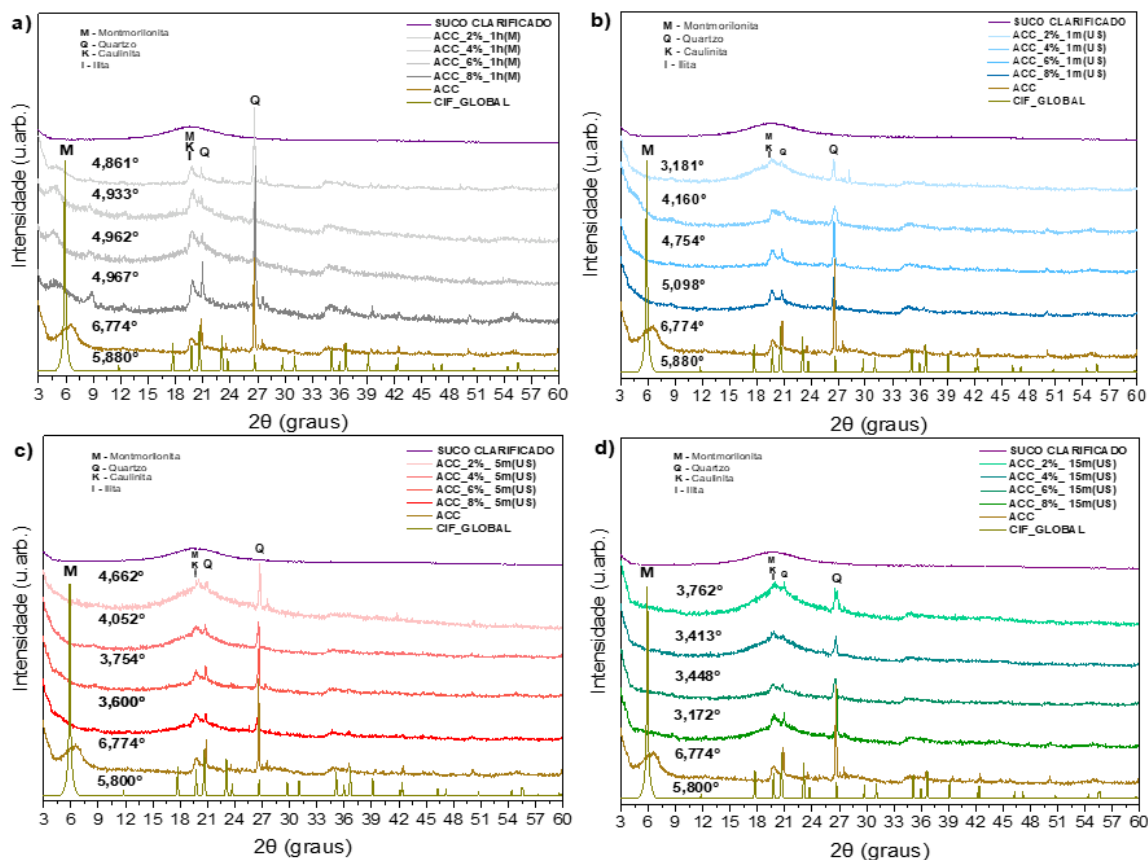


Figura 5: Padrão de DRX da ACC_PURA sobreposto a as IMT e CIF-GLOBAL. a) ACC_PURA 1 h_M; b) ACC_PURA no tempo de 1m_US; c) ACC_PURA no tempo de 5m_US e d) ACC_PURA no tempo de 15m_US.

Ao analisar os difratograma podemos observar o deslocamento da fase de montmorilonita para ângulos menores a fase do Quartzo no plano cristalográfico (1 1 3) se mantém estável. O plano cristalográfico (0 2 0) no intervalo 19,776° referente a fase onde se encontra montmorilonita, Caulinita e Ilita. O pico da fase em 2θ do quartzo no intervalo 26,612° mostrou diminuição de sua intensidade, porém não ouvi deslocamento para ângulos menores este resultado também confirma que a incorporação de bioativos intercalados entre as lamelas da montmorilonita. Observamos um halo amorfo na fase 19,776° possivelmente devido à penetração das antocianinas nas lamelas da argila ou na sua superfície. O tratamento ultrassônico favorece a incorporação das antocianinas nessa fase que conforme aumenta o tempo de ultrassom ele se evidencia.

Com o tratamento ultrassônico o pico característico da montmorilonita foi reduzido significativamente após o beneficiamento de antocianinas. A redução no grau de cristalinidade da ACC, tende a aumentar em função do espaçamento interplanar “d”,

para a fase da montmorilonita quanto se incorporada com o suco clarificado, o que acarreta uma deformação plástica produzida pelo processo de adsorção.

O deslocamento dos perfis dos complexos pode ser devido à redução do tamanho dos domínios coerentes de difração (cristalitos), microdeformação das lamelas ou falhas de empilhamento, já o deslocamento sofrido pelo pico, que variou de forma abrupta, está relacionado com variações nos parâmetros de rede, falhas de empilhamento, dentre outros. O tempo de tratamento com ultrassom é um fator chave que pode contribuir para a formação de um nanocompósito esfoliado.

Ao aumentar do tempo de ultrassom, influencia a temperatura e a pressão do sistema, que são induzidos pelo efeito da cavitação. Quando as bolhas de cavitação alcançam um tamanho crítico, ele pode implodir violentamente dentro do meio de reação, liberando assim grandes quantidades de energia (KIM et al., 2020).

Este comportamento leva a uma grande dispersão das folhas lamelares. Deve-se levar em consideração que o comportamento do bolhas de cavitação dependem fortemente da frequência, viscosidade e da superfície tensão do meio de reação. O efeito da cavitação também gera pressões e temperaturas que conduzem a uma melhor divisão e dispersão das folhas de argila (CHERIFI et al., 2018).

A intensidade do pico característicos deslocaram significativamente o uso do ultrassom causou uma esfoliação parcial ou total. Na verdade, a dissolução parcial das incorporações reduziu sua cristalinidade. Depois da incorporação das antocianinas, o pico de reflexão $d(0\ 0\ 1)$ (espaçamento basal da ACC_PURA, conforme encontrado na Tabela 2) mudou para os graus mais baixos, o que indicava aumento do espaçamento basal.

De acordo com os resultados obtidos por (LUO et al., 2019), uma distância interlamelar de $d_{001} = 12,6\ \text{Å}$ da ACC pura foi para ângulos inferiores, sugerindo o sucesso intercalação de modificadores no espaço interlamelar. Ele obteve $d_{001} = 18,2\ \text{Å}$ para 15 m de agitação por ultrassom no preparo de sua argila. No nosso caso, conforme mostrado na Figura 5d. Obtivemos resultados diferentes da distância interlamelar o de $d_{001} = 13,03\ \text{Å}$ da ACC pura foi deslocamento para $d_{001} = 20,86\ \text{Å}$ valores obtidos durante 15 m de agitação por ultrassom para ACC_8% (Tabela 3).

Para identificar a distancia espaçamento basal do pico da montmorilonita dos planos na direção $(0\ 0\ 1)$ $d_{(001)}$. A Tabela 3 mostra os valores da distância do espaçamento entre os planos na direção (001) $d_{(001)}$ para ACC_PURA, tratada por ultrassom (1m, 5m e 15m), e intercalada com suco clarificado de açaí.

Tabela 3: Valores do espaçamento basal (d_{001}), variação entre os espaços.

Amostras	Índice de Miller hkl	2 θ	$d_{(001)}$ 2 θ	2 θ (2%)	$d_{(001)}$ (2%)	2 θ (4%)	$d_{(001)}$ (4%)	2 θ (6%)	$d_{(001)}$ (6%)	2 θ (8%)	$d_{(001)}$ (8%)
CIF_GLOBAL	(0 0 1)	5,880 °	11,20Å	-	-	-	-	-	-	-	-
ACC_PURA	(0 0 1)	6,774 °	13,03Å	-	-	-	-	-	-	-	-
1 h (M*)	(0 0 1)	-	-	4,861°	13,60 Å	4,933°	13,40 Å	4,962°	13,32 Å	4,974°	13,29 Å
1m (US*)	(0 0 1)	-	-	3,181°	20,78 Å	4,160°	15,89 Å	4,754°	13,91 Å	3,601°	18,36 Å
5m (US*)	(0 0 1)	-	-	4,662°	14,18 Å	4,052°	16,32 Å	3,754°	16,32 Å	3,600°	18,37 Å
15m (US*)	(0 0 1)	-	-	3,762°	17,57 Å	3,413°	17,61 Å	3,448°	19,17 Å	3,172°	20,86 Å

A ACC_PURA é as tratadas após a intercalação de um suco clarificado de açaí apresenta um aumento de espaçamento interlamelar. O espaçamento interlamelar obtido para ACC_PURA foi 13,03 Å, mostrado na Tabela 3, está próximo ao obtido por (DE QUEIROGA et al., 2019). A intercalação ocorreu possivelmente devido a quebrar das ligações de hidrogênio internas das antocianinas que possui caráter positivo e a hidroxila interna da camada octaédrica, que possui caráter negativo como mostra Figura 6c. As moléculas de antocianinas são moléculas polares, assim facilitou a quebra da ligação entre as camadas (FOX et al., 2020; LIMA et al., 2020).

Para melhor representação da montmorilonita, um modelo moléculas no padrão 3x3x3 foi gerado. Na Figura 6a, b e c é possível observar um espaçamento lamelar de 8,567 Å. A representação de estrutura das Antocianinas, nela é possível observar uma espessura de 7,291 Å, o que possibilita sua intercalação entre o espaçamento lamelar da montmorilonitas.

O espaço interplanar apresenta continuidade nas direções dos eixos a e b, sendo que na direção c, as estruturas estão fracamente conectadas entre si por interações de Van der Walls. O que faz com que as suas moléculas tenham a tendência de se orientar em folhas paralelas empilhadas, para aumentar ao máximo a força atrativa entre elas pela aproximação de seus átomos. Esta orientação aproximadamente paralela nos planos (0 0 1) dos cristais confere uma estrutura laminada à bentonita o que faz com que o seu reticulado cristalino apresente uma fácil clivagem basal.

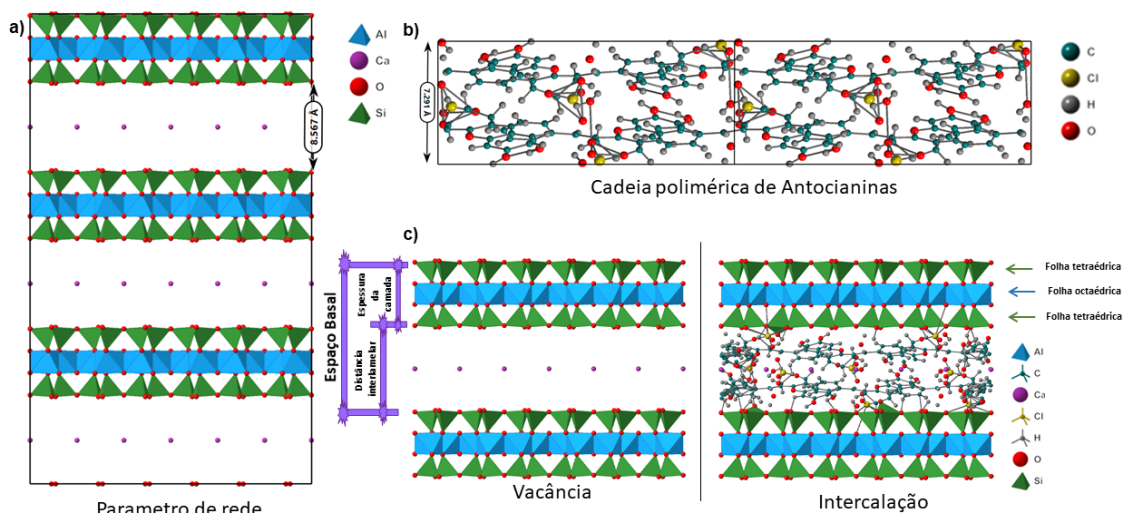


Figura 6: a) padrão do parâmetro de rede teórico da estrutura cristalina da montmorilonita (HEXAGONAL) do CIF-GLOBAL; b) padrão do parâmetro de rede célula da unitária das Antocianinas; c) ilustração da intercalação de antocianinas na vacância da ACC.

Na Figura 6c mostra a representação esquemática da ACC com seu espaçamento basal no estado de vacância. Posteriormente sendo intercalada por antocianinas dentro da lamela à configuração molecular mostra um arranjo de monocamada ou bicamada. O aumento do espaçamento interlamelar da ACC ocorreu devido a uma reação entre a algum grupo molecular do suco clarificado, que possui caráter positivo e a hidroxila interna da camada octaédrica, que possui caráter negativo.

O deslocamento em relação ao padrão teórico pode estar relacionado ao do volume do parâmetro de rede, durante a incorporação do suco clarificado as partículas são sucessivamente plasticidade e ampliadas, a diminuição do fator de multiplicidade e com fator de orientação preferencial indo para um estado amorfo. Os parâmetros de rede cristalina dos CIF estão presentes na Tabela 2.

Quanto maior a relação de ACC em suco clarificado, maior será o espaçamento basal, confirmando a incorporação das antocianinas entre as camadas por intercalação e esfoliação. Os resultados corroboram com a capacidade de adsorção da argila e com o outros autores (RIBEIRO et al., 2018a; RIBEIRO et al., 2018b).

3.4 Colorimetria

Na Figura 7a,b mostra a análise de cor da argila pura e dos complexos em pó liofilizados adsorvidos e dessorvidos. Nota-se na Figura 7a que o complexo em 1h_(M) e US_1min apresentam um nível de adsorção de antocianinas mais relevante comparados as 4 amostras. E quando dessorvida os complexos possuem uma redução de antocianinas similar e menor que os complexos de US_5 e US_15 min. Os complexos

US_5 e US_15 min apresentam um nível de adsorção similar. Quando dessorvidas os complexos em US_5 e US_15 min reterão um nível de antocianinas maior em relação a 1h_(M) e US_1min. O ultrassom gera uma esfoliação nas lamelas da argila o que pode estar relacionada com a retenção de antocianinas após a dessorção. O efeito da esfoliação além de forçar as interações de antocianinas entre as lamelas também ocasionou a interação na superfície.

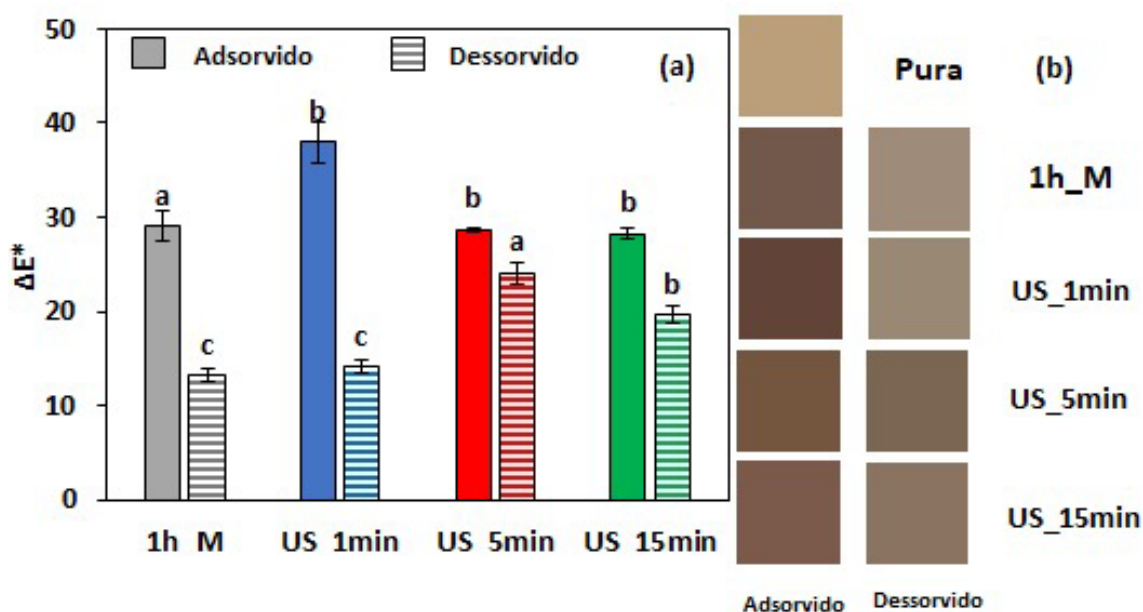


Figura 7: Representação gráfica de cor ΔE .

Nota-se na Figura 7b a cor da amostra adsorvida possui a cor mais expressiva que relação a dessorvida logo houve uma diminuição no parâmetro de cor. Em relação ao valor ΔE apresenta os complexos de 1h_(M) e US_1min apresentaram tom mais escuro provavelmente devido é as forças das interações com as antocianinas ocorreram na superfície. Para o US_1 min o valor ΔE apresenta a maior capacidade de adsorção alcançada uma diferença total de cor em relação aos demais que apresentam uma proximidade de cor. Após a dessorção ouvi a mudança de coloração apresentada pelos complexos poderia significar que as partículas de sólidos dissolvidos em suspensão, liberando as antocianinas que foram adsorvidas no processo de intercalação e esfoliação de antocianinas.

As amostras adsorvidas sofreram um colapso nas suas lamelas ou expansão devido a troca catiônica, o uso do US nas amostras pode ter orientado a incorporação de antocianinas em camadas intermediárias. Assim quando é dessorvido mudam de marrom para tons claros, porém a diferença de cor porque ocorre o escoamento das antocianinas para fora dessas lamelas. Os dados obtidos por DRX mostraram que a

influência do ultrassom a 8% possui uma melhor incorporação é com a colorimetria podemos afirmar que as moléculas de antocianinas, além de se incorporarem entre as lamelas da argila também se encontram camadas intermediárias ou na superfície da argila. Corroborando com o deslocamento para ângulos menores além do aumento da célula unitária. Outros autores observaram que bioativos se intercalaram no espaço interlamelar da argila agindo como protetor do bioativo (LIMA et al., 2020). É que existe a possível de impulsionada a incorporação de bioativos nas camadas intermediárias (TAGUCHI et al., 2018). Este resultado indicou que o US melhora a sorção incorporando antocianinas na superfície e com a inserção camadas intermediárias além das esfoliações facilitarem a dispensabilidade na dessorção.

3.5 Curva de Adsorção (UV-VIS)

A Figura 8 mostra quantidade máxima de adsorção de antocianinas totais das soluções dessorvidas dos complexos observadas em 9 pontos até entrar em equilíbrio. Nota-se o transporte das antocianinas da fase sólida para a fase líquida e a influência do tempo nessa liberação de antocianinas.

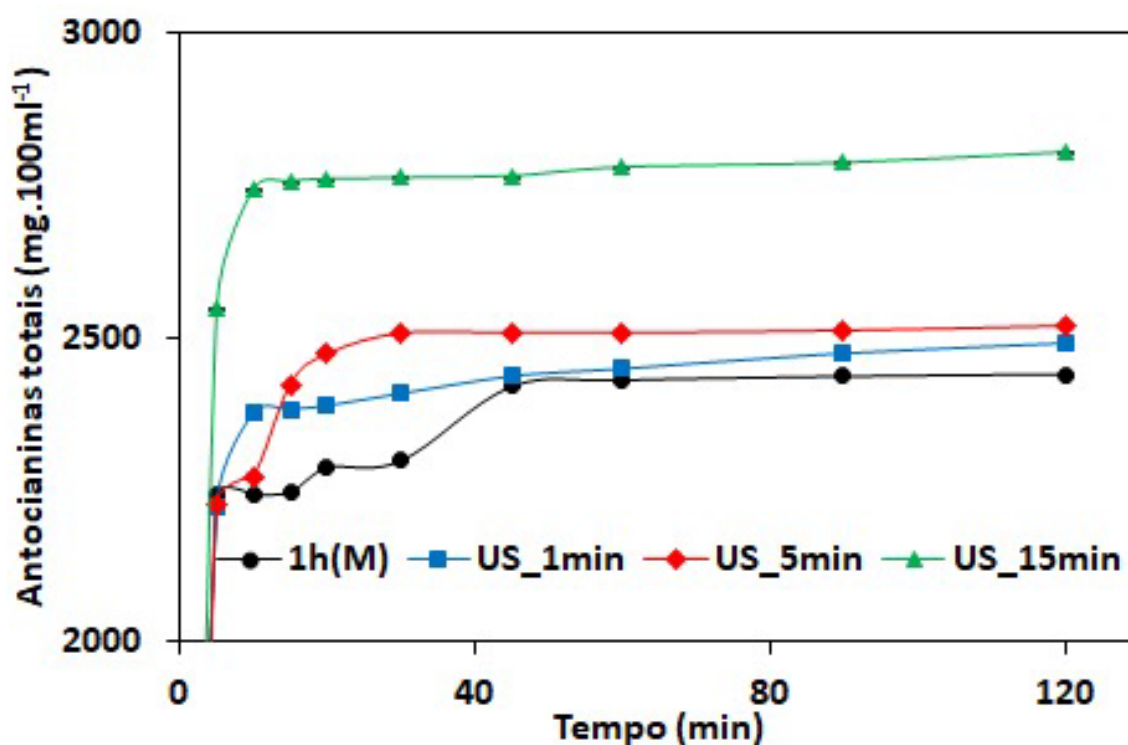


Figura 8: Perfil de liberação do efeito do tempo na concentração de 8% na adsorção para 1h_M de agitação magnética, 1, 5 e 15US minutos de ultrassom.

As curvas de liberação de antocianinas das quatro amostras ao longo de um período de 120 minutos nos fluidos simulados, indicam comportamento semelhante para

1h_(M), US_1min e US_5min, com liberação nos primeiros 5 minutos para US_15min a liberação foi mais intensa. A liberação lenta e controlada está associada à troca catiônica entre as antocianinas carregada intercalada e os cátions alcalinos da argila.

É possível observar na curva preta de 1h_(M) o aumento cadenciado e lento que aumenta próximo de 30 minutos até 45 minutos depois estabiliza. Podendo está relacionando com a distância das lamelas que é menor em relação as do US que causa esfoliação nas lamelas, sem está esfoliação a concentração de antocianinas acaba sendo menor.

Na curva azul de US_1min é possível observar uma rápida dessorção de 5 a 10 minutos de agitação magnética, podendo está relacionado a esfoliação na superfície é nas camadas intermediárias da argila onde as antocianinas se fixaram. Assim as antocianinas mais externas se liberaram em uma velocidade maior nesse tempo em relação a curva vermelha.

Na curva vermelha US_5min é possível observar que a maior dessorção acontece entre 10 a 15 minutos de agitação magnética. Logo além da esfoliação nas camadas interlamelares também foi possível forçar a entrada de uma concentração de antocianinas nas camadas intermediárias da argila. Então, o aumento mais na taxa de crescimento dele foi por conta da liberação das antocianinas contidas na camada interlamelares, posteriormente consegue ter esse ponto mais constante da adsorção deles.

Na curva verde US_15min exibiu um comportamento de liberação significativa, inicia em uma liberação de antocianinas rápida comparada aos outros complexos. Em 10 minutos de processo foi dissolvida praticamente toda a concentração que ele contida. Depois de 45 minutos de processo todas as amostras se estabilizam alcançando o equilíbrio osmótico. Especificamente, para argilominerais, a difusão é relevante e inclui a dessorção das antocianinas da superfície externa e a perda das moléculas intercaladas da região interlamelares (CAVALCANTI et al., 2019).

Outros autores observaram que o comportamento de liberação por cinética de dessorção que ocorreu rapidamente inicialmente com as argilas adsorvido (XIE et al., 2020). Outros autores associam a alta taxa de adsorção no primeiro estágio devido à presença de sítios ativos e superfície para adsorção das moléculas. Depois disso, a taxa de adsorção diminui com o aumento do tempo de contato, que está relacionado à saturação dos sítios ativos, e também, à formação de forças eletrostáticas repulsivas

entre as moléculas dos corantes e a superfície adsorvente até atingir um estado de equilíbrio (ESVANDI et al., 2020).

3.6 Avaliação do pH

A Figura 9 mostra os valores de pH das soluções de antocianinas desorvidas dos complexos em 120 minutos modificada ou não por ultrassom-assistido. Nota-se que para todos os tratamentos de adsorção apresentaram valores de pH significativamente maiores (valor < 5,1) que o suco clarificado. O pH do suco clarificado estava em média (< 5,3), o pH das amostras após a desorção foi dependente da velocidade de liberação de antocianinas. E o maior valor de pH foi para 1h_M em (< 5,8).

A amostra de US_1min mostrou uma desorção a um pH de (< 5,7), é para US_5min (< 5,7) enquanto o valor obtido para US_15min sob -as mesmas condições foi para (< 5,5). Esses resultados sugerem que o ACC pode ser útil como filtro para as antocianinas e talvez para uma variedade de outros alimentos ricos em antocianinas. O padrão de identificação e qualidade mínima deve obedecer às normas. Para o açaí clarificado o parâmetro apresentam pH na faixa de 4 a 6,2 (BRASIL, 2018a).

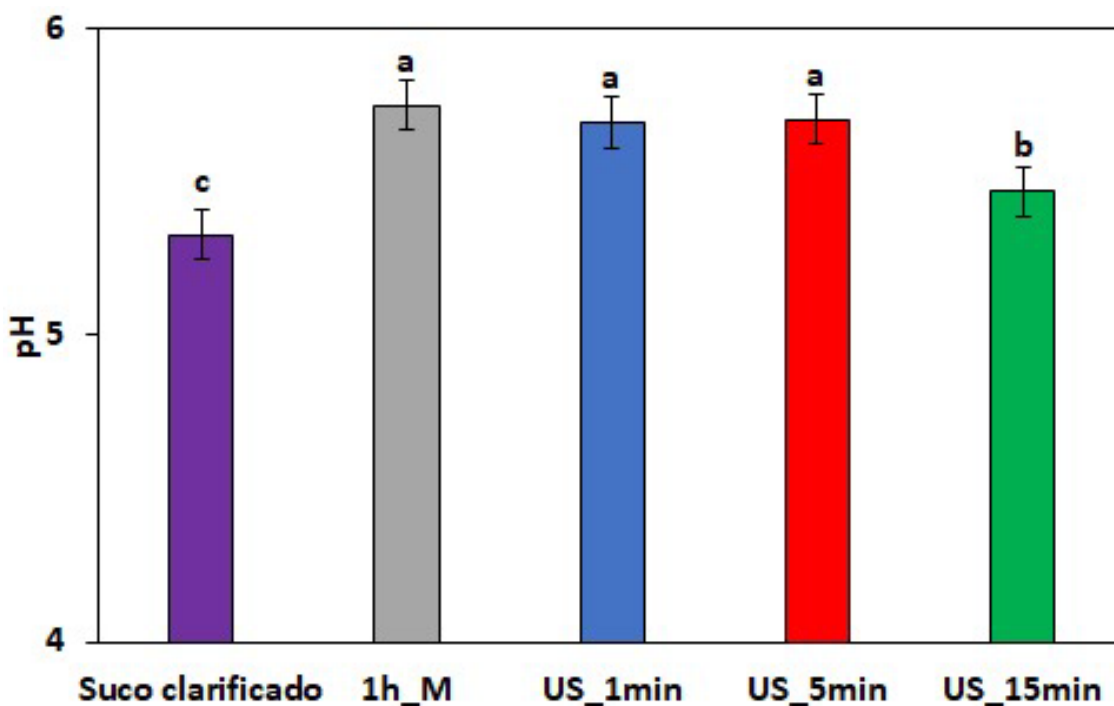


Figura 9: Gráfico dos valores de pH dos sobrenadantes dos complexos.

O pH é de grande importância para a agroindústria processadora dos frutos de açaí, visto que, a regulação desse parâmetro possibilita o controle microbiológico das polpas industrializadas, interferindo na acidez e nos sólidos solúveis totais, designando o sabor das mesmas (WRIGHT et al., 2020). Os resultados semelhantes foram

encontrados na literatura sendo o pH entre 5,0 a 5,73 (LEE, 2019; KANG et al., 2012). O suco de açaí é levemente ácido, está dentro dos padrões dos componentes químicos e nutricionais do açaí, sendo pH padrão 5,80 (BRASIL, 2018b).

3.7 Teor de Antocianinas Totais

A Figura 10 mostra o cromatograma de HPLC obtido do suco clarificado de açaí liofilizado com um pico com boa resolução e magnitude. E permitindo o isolamento de antocianinas pela coleta dos respectivos picos usando um Rheodyne® adaptado válvula de seleção de seis canais conectada ao sistema HPLC. O procedimento adotado durante a norma coleção mudando de volta a válvula de seleção para a descarga posição após eluição parcial, permitiu a coleta de antocianina sem interferência. As antocianinas quando são extraídas das plantas, costumam apresentar moléculas de açúcar, ligadas ao grupo hidroxila (BELWAL et al., 2020). E, quando estão livres destes açúcares são usualmente conhecidas como antocianidinas.

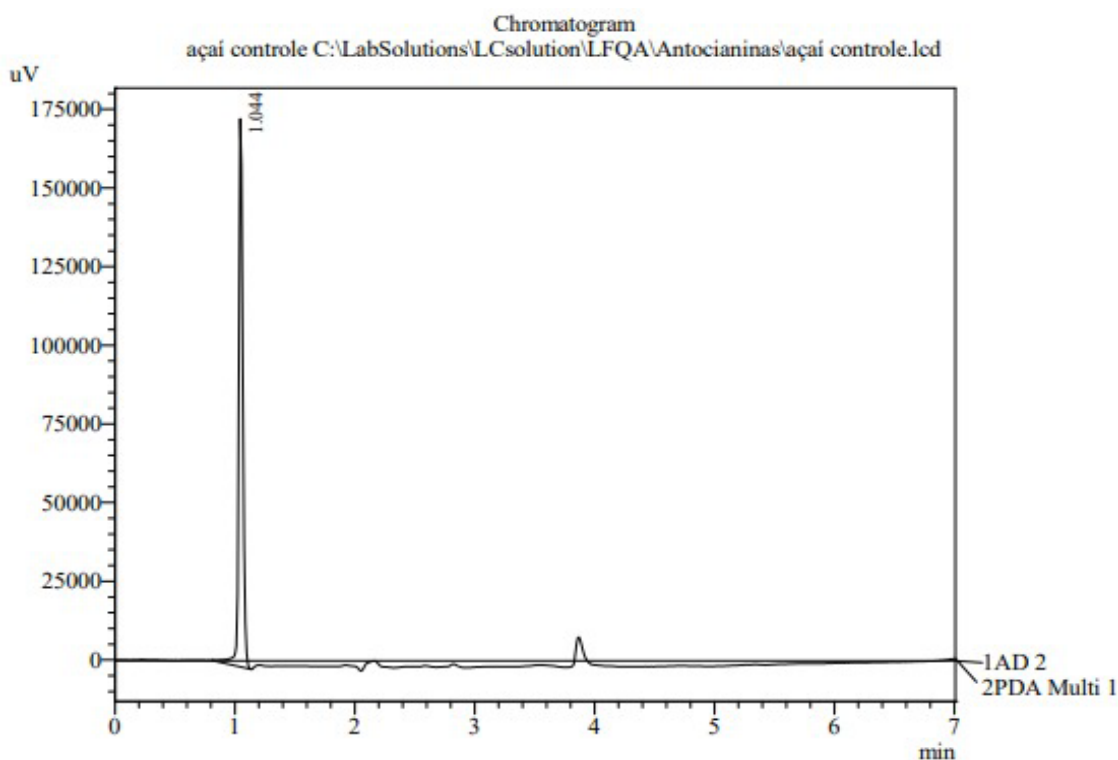


Figura 10: Cromatogramas de antocianinas obtidos das amostras de açaí correram no HPLC. As identificações de pico para o primeiro pico a cianidina-3-glicosídeo.

A análise de HPLC permitiu encontrar no primeiro pico antocianinas a base de cianidina 3-glicosídeo. Existem estudos em que o conteúdo de antocianinas é estimado pelo método diferencial de pH (COSTA et al., 2018; RABELO et al., 2018; TARONE

et al., 2020). Embora seja uma prática e método não caro, não permite a quantificação de antocianinas isoladas.

Outros autores observaram que o açaí é caracterizado pelo predomínio de cianidina-3-glicoside (YAMAGUCHI et al., 2015). A biodisponibilidade deste extrato é promissor para adsorção em diferentes sistemas, incluindo partículas sólidas de argila, partículas de biopolímeros e emulsões alimentares (FARR et al., 2018; FERNANDEZ-AULIS et al., 2020; RABELO et al., 2018).

A Figura 11 mostra os valores da concentração detectados de antocianinas totais e cianidina-3-glicosíde do suco clarificado de açaí. Os resultados relacionam as antocianinas totais do açaí, expresso em cianidina-3-glicoside pico principal (Figura 10). Nota-se que os níveis de antocianina variaram de 1.044 mg / 100 g ou 100 ml nos produtos incluídos. O suco de açaí clarificado apresentou um conteúdo total de antocianina para 1h_M, US_1min, US_5min e US_15min de 2100 mg / 100 g, 2700 mg / 100 g, 2705 mg / 100 g, e 2710 mg / 100 g, respectivamente, representando reduções nos teores de antocianina de 84%, 93,6%, 93,1% e 92,5%.

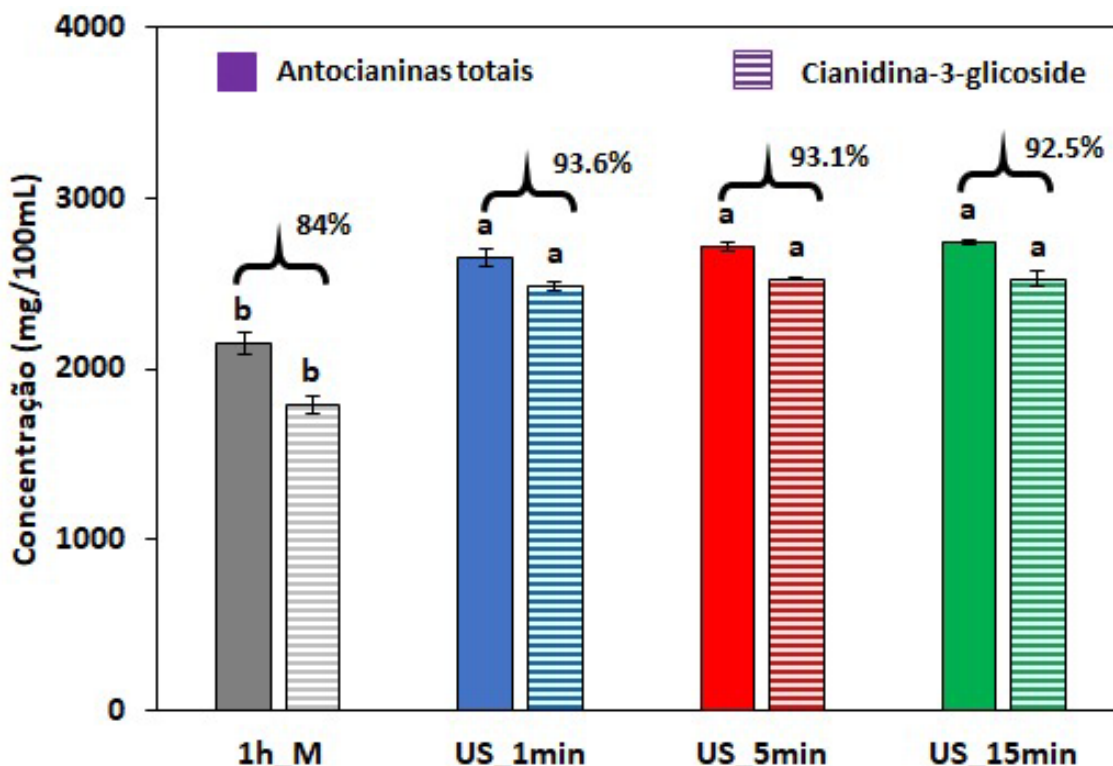


Figura 11: A concentração de antocianina dos produtos de açaí recalculada como mg / porção.

Este resultado indica que a esfoliação lamelar resultou no aumento da retenção de antocianinas nos complexos, embora a relação não fosse linear. A análise de DRX

que determina a existência da esfoliação das lamelas causada pelo o ultrassom. Que indica que as antocianinas se intercalaram em camadas intermediarias logo a adsorção foi melhor. Outros autores observaram em outra espécie de açaí valores próximos ao encontrado nesta pesquisa (ARRIFANO et al., 2018; DE LIZ et al., 2020; FIBIGR et al., 2017; SILVA et al., 2019).

3.8 Os difratogramas de raios X dos precipitados dessorvidos

O difratograma na Figuras 12a apresentam os resultados da argila pura modificada com ultrassom assistido submetidas aos tempos predeterminados (em 100mL de água destilada). O difratograma na Figuras 12b apresentam os resultados sobreposição das incorporações após a dessorção. Os complexos da ultracentrifugação das amostras a 8% exibiram picos com melhor intensidade e orientação preferencial. Além do aumento no grau de cristalinidade o que deve ter ocorrido por conta da esfoliação lamelar na superfície da argila em US.

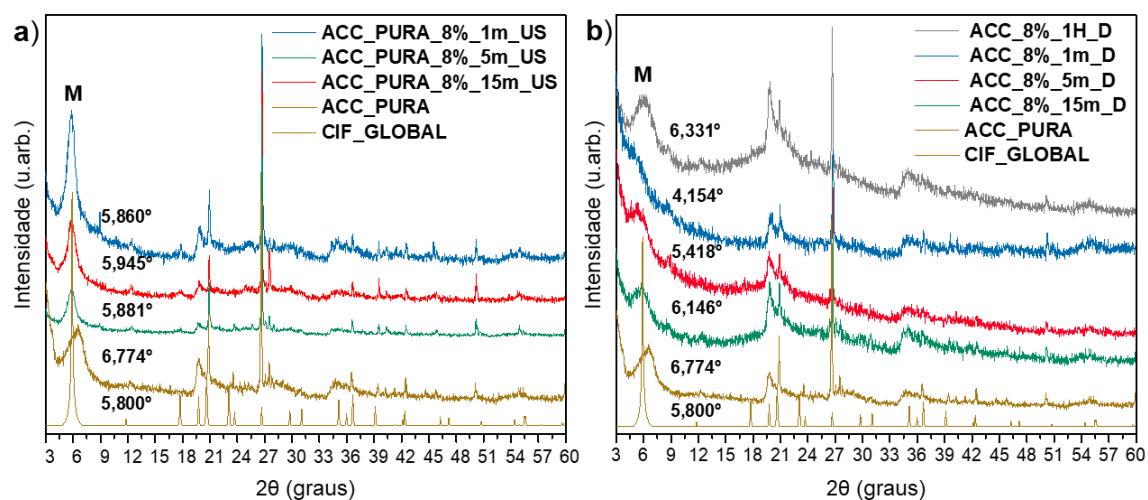


Figura 12: a) DRX da ACC modificada com ultrassom-assistido nas concentrações de 8% para os tempos avaliados sobrepondo a ACC_PURA e o CIF-GLOBAL; b) DRX dos complexos dessorvidos nas concentrações de 8% os tempos de US.

Nota-se no DRX da Figura 12a que a modificação por ultrassom assistido melhora a intensidade do pico característico da Mmt causada pelas esfoliações. No tempo de 1m_US a esfoliação aparentar ter maior intensidade na região em relação aos outros tempos. A melhora da intensidade pode indicar um arranjo com a cristalinidade organizada assim faz com que a eficiência do processo de incorporação de antocianinas amplie o aumento do espaçamento interplanar basal (d_{001}) da argila.

O plano característico (0 0 1) a $2\theta = 5,860^\circ$, correspondendo (de acordo com a lei de Bragg) a um espaço entre camadas (d_{001}) de 11,29 Å, após a dessorção (Figura

12b) se deslocou para ângulos menores plano (0 0 1) a $2\theta = 4,154^\circ$, com o espaço entre camadas (d_{001}) de 15,92 Å e o percentual de volume de volume (relação valor adsorvido tabela 2 dividido ao valor dessorvido vezes 100) de 86,71 %, o esperado após a dessorção era uma liberação completa de antocianinas no meio aquoso.

Nota-se no DRX da Figura 12b os perfis dos complexos após a dessorção realizada através de agitação magnética. Provavelmente uma parte das antocianinas ficaram retidas entre as esfoliações da argila. Pois após a dessorção o pico característico da Mmt não regressou ao seu ângulo de origem. Mudança no deslocamento do pico característico da montmorilonita para ângulos menores indicam que as distâncias entre camadas da ACC tiveram um aumento resultante da adsorção de antocianinas. O deslocamento no perfil das amostras modificadas por US corrobora com a teoria que as antocianinas também foram intercaladas nas camadas intermediárias. Para os complexos de 5m_US e 15m_US, os picos mudaram para menor ângulos devido ao aumento do espaço entre camadas (12,20 e 10,76 Å, respectivamente).

Tabela 4: Valores do espaçamento basal (d_{001}), variação entre os espaços.

AMOSTRAS ACC_PURA (US*)	Índice de Miller hkl	2θ	$d_{(001)}$	AMOSTRAS DESSORVIDAS (DES)	Índice de Miller hkl	2θ	$d_{(001)}$	PORCENTAGEM DE VOLUME DE MASSA (DES - ADS . 100)
ACC_PURA	(0 0 1)	6,774 °	13,03 Å	1 h (M*)	(0 0 1)	6,331 °	10,44 Å	78,55 %
1m (US*)	(0 0 1)	5,860 °	11,29 Å	1m (US*)	(0 0 1)	4,154 °	15,92 Å	86,71 %
5m (US*)	(0 0 1)	5,945 °	11,12 Å	5m (US*)	(0 0 1)	5,418 °	12,20 Å	66,41 %
15m (US*)	(0 0 1)	5,881 °	11,24 Å	15m (US*)	(0 0 1)	6,146 °	10,76 Å	51,58 %

A Tabela 4 mostra os valores da distância do espaçamento entre os planos na direção (001) $d_{(001)}$ para argila pura modificada por ultrassom (1m, 5m e 15m) e as dessorvidas com a porcentagem de volume de massa. Assim, quanto maior o tempo aplicação de ultrassom assistido maior é a esfoliação interlamelar, maior o espaçamento basal dos complexos, é maior a proporção das antocianinas contidas nas camadas interlamelares ou intermediárias da argila onde as antocianinas se fixaram. Isso dificultou a retirada de todas as antocianinas fixadas nessas camadas interlamelares.

Esses resultados, combinados às análises de DRX dos adsorvidos, confirmam a capacidade da ACC de adsorver seletivamente antocianinas, o que explica os efeitos de purificação da ACC nas antocianinas do suco clarificado. Corroborando resultados de autores anteriores de complexos antocianinas/argilas bentonitas (BRANDÃO et al., 2020; GUTIÉRREZ et al., 2017; KOOSHA et al., 2019; RYU et al., 2020; SAHA et al., 2020; SHABTAI et al., 2020).

4. CONCLUSÃO

A pesquisa surge da necessidade de é avaliar a modificação do US nas propriedades de adsorção de argila. A fim de obter um corante natural (nanocompósito ou um nanopigmento) para assegurar a preservação de cor. A preocupação do brasileiro com o consumo sustentável cresce a cada ano e está evidenciada em significativas mudanças em seu comportamento, na busca por alimentos saudáveis e por qualidade de vida. A buscar alimentos sem corantes artificiais e cada vez maior.

Nesta pesquisa foi produzido e caracterizado um material nanocompósito de antocianinas/argila. Para foi analisado métodos de incorporação de antocianinas do suco clarificado de açaí em argila bentonita sendo que um deles se refere a modificação da ACC por tratamento de ultrassom-assistido. Através das análises de FRX, DRX, UV-VIS, Avaliação do pH e Teor de Antocianinas Totais. Para avaliar a quantidade de argila necessária para ser usada fora feito primeiro o teor de umidade do suco clarificado para determinar a concentração 2, 4, 6 e 8% m/m em base seca para 100 mL de suco clarificado. Os sólidos solúveis do suco e o rendimento de polpa foram analisados para constatar qual o tipo de polpa correspondente as normas exigidas para o consumo. A polpa de açaí apresentou sólidos totais de 16,3% °Brix (tipo A) e o rendimento de polpa de 40%.

A argila pura ou ACC_PURA foi levada a análise de FRX para determinar seus elementos característicos é ajudar na compreensão em algumas fases encontradas no DRX da argila. A análise de DRX da ACC_PURA e do suco clarificado de açaí liofilizado foram feitas para determinar as fases e os planos característicos de ambos onde os resultados corroboram com encontrado na literatura.

Os complexos adsorvidos foram analisados por DRX para observar a incorporação de antocianinas nas camadas interlamelares através do deslocamento de picos 2θ para a esquerda que confirmou a presença de antocianinas na argila. Estes resultados indicam que, provavelmente, os complexos encontram-se esfoliados ou intercalados e que ocorreu a incorporação de antocianinas entre as lamelas da argila, modificando a sua ordem estrutural. A incorporação por agitação magnética apresentou uma morfologia intercalada e a incorporação com ultrassom assistido apresentou uma morfologia esfoliada. Os complexos dessorvidos foram analisados por DRX para a avaliar a dessorção das antocianinas contidas nas camadas interlamelares da argila,

onde, através do deslocamento de picos 2θ observamos que uma certa quantidade de antocianinas ficou retida nas lamelas.

A análise de colorimetria corroborou com o DRX mostrando que as antocianinas se encontram na superfície além de intercalada e esfoliada no espaço interlamelar da argila. Pela análise da curva de adsorção observou-se um comportamento de liberação das antocianinas que se encontravam intercaladas na argila que apresentaram uma rapidez de dessorção significativa. Porém, devido as lamelas da argila atuarem como uma barreira protetora impossibilitou a retirada total de antocianinas. Com a análise de pH o suco de açaí e dos complexos dessorvidos observou-se um comportamento levemente ácido que está dentro dos padrões dos componentes químicos e nutricionais do açaí. Com a análise do teor de antocianinas totais foi possível identificar as antocianinas cianidina-3-glicoside atribuídos à formação de complexos. A incorporação de moléculas de antocianinas nas camadas interlamelares da ACC modificam a estrutura da argila seu tamanho molecular da argila fator importantes que indicam a intercalação e esfoliação. Os resultados mostraram sua excelente potencial da ACC para a adsorção de antocianinas e a capacidades de adsorção pode ser melhorada por meio de modificação com tratamento de ultrassom-assistido.

A argila modificada com US utilizada como nanopartícula nesta pesquisa apresentou propriedades como capacidade de intercalação, melhoria na cristalinidade, estrutura lamelar o que torna esse método uma alternativa para ser utilizado como corante natural.

5. PERSPECTIVAS FUTURA

Por meio dos resultados obtidos no decorrer da pesquisa foi possível confirmar a incorporação de antocianinas na argila ACC, porém existe possibilidade de outros compostos bioativos no nanocompósito ou nanopigmento. Assim, sugerem-se para futuros trabalhos novas análises para melhor estudar o comportamento da incorporação de antocianinas em argila bentonitas.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenação pela Melhoria do Superior Pessoal de Educação (CAPES, Brasil), como também aos Laboratórios de AGROINDÚSTRIA (IFAM Campus Manaus Zona Leste), LaMAC, LABMAT, NANOPOL e Purificação de Biomoléculas.

7. REFERENCIAS

- AFTAB, A. et al. Influence of tailor-made TiO₂/API bentonite nanocomposite on drilling mud performance: Towards enhanced drilling operations. **Applied Clay Science**, v. 199, n. September, p. 105862, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105862>>
- ALBUQUERQUE, B. R. et al. Anthocyanin-rich extract of jabuticaba epicarp as a natural colorant: Optimization of heat- and ultrasound-assisted extractions and application in a bakery product. **Food Chemistry**, v. 316, n. February, p. 126364, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126364>>
- ANTONELLI, R. et al. Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104553, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553>>
- ARRIFANO, G. P. F. et al. Clarified Açai (*Euterpe oleracea*) Juice as an Anticonvulsant Agent: In Vitro Mechanistic Study of GABAergic Targets. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2018, p. 1–6, 2018. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/omcl/2018/2678089/>>
- ÁVILA, A. J. et al. Sodium montmorillonite concentration effect on Bis-GMA/TEGDMA resin to prepare clay polymer nanocomposites for dental applications. **Applied Clay Science**, v. 196, n. July, p. 105755, 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131720303203>>
- BELWAL, T. et al. Anthocyanins, multi-functional natural products of industrial relevance: Recent biotechnological advances. **Biotechnology Advances**, v. 43, n. July, p. 107600, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107600>>
- BHARGAVA, N. et al. Advances in application of ultrasound in food processing: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, n. June 2020, p. 105293, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105293>>
- BOEIRA, L. S. et al. Chemical and sensorial characterization of a novel alcoholic beverage produced with native acai (*Euterpe precatoria*) from different regions of the Amazonas state. **Lwt**, v. 117, n. August 2019, p. 108632, 2020.

- BRANDÃO, L. C. et al. Saponite-anthocyanin pigments: Slipping between the sheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 300, 2020.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 37. **Diário oficial da união**, v. 194, n. 1, p. 28, 2018. a.
- BRASIL, M. A. P. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2018. b. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/inspecao/produtos-vegetal/legislacao-1/biblioteca-de-normas-vinhos-e-bebidas/instrucao-normativa-no-37-de-1o-de-outubro-de-2018.pdf/view>>
- CAO, C. et al. Effect of ultrasound-assisted enzyme treatment on the quality of chicken breast meat. **Food and Bioproducts Processing**, v. 125, p. 193–203, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.11.005>>
- CARBONE, K. et al. Exploring the potential of microwaves and ultrasounds in the green extraction of bioactive compounds from *Humulus lupulus* for the food and pharmaceutical industry. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 156, n. April, p. 112888, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112888>>
- CAVALCANTI, G. R. S. et al. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 176, n. October 2018, p. 249–255, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.030>>
- COSTA, H. C. B.; SILVA, D. O.; VIEIRA, L. G. M. Physical properties of açai-berry pulp and kinetics study of its anthocyanin thermal degradation. **Journal of Food Engineering**, v. 239, n. July, p. 104–113, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.07.007>>
- DAWARE, G. B.; GOGATE, P. R. Removal of pyridine using ultrasound assisted and conventional batch adsorption based on tea waste residue as biosorbent. **Environmental Technology & Innovation**, p. 101292, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.econlet.2020.109008>>
- DE LIZ, S. et al. Açai (*Euterpe oleracea* Mart.) and juçara (*Euterpe edulis* Mart.) juices improved HDL-c levels and antioxidant defense of healthy adults in a 4-week randomized cross-over study. **Clinical Nutrition**, v. 39, n. 12, p. 3629–3636, 2020. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026156142030162X>>

DE QUEIROGA, L. N. F. et al. Functionalized bentonites for dye adsorption: Depollution and production of new pigments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103333, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103333>>

DZENE, L. et al. Synthesis of iron-rich tri-octahedral clay minerals: A review. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 166, n. September, p. 276–287, 2018.

ELMORSI, R. R.; MOSTAFA, G. A.-H.; ABOU-EL-SHERBINI, K. S. Homoionic soda-activated bentonite for batch-mode removal of Pb(II) from polluted brackish water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], n. October, p. 104606, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104606>>

ERANDE, K. B. et al. Extraction of natural dye (specifically anthocyanin) from pomegranate fruit source and their subsequent use in DSSC. **Materials Today: Proceedings**, n. 23, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.357>>

ESVANDI, Z. et al. Uptake of anionic and cationic dyes from water using natural clay and clay/starch/MnFe₂O₄ magnetic nanocomposite. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, n. October, p. 100754, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100754>>

FARR, J. E.; SIGURDSON, G. T.; GIUSTI, M. M. Influence of cyanidin glycosylation patterns on carboxypyrananthocyanin formation. **Food Chemistry**, v. 259, n. December 2017, p. 261–269, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.03.117>>

FERNANDEZ-AULIS, F. et al. New acylated cyanidin glycosides extracted from underutilized potential sources: Enzymatic synthesis, antioxidant activity and thermostability. **Food Chemistry**, v. 309, n. October 2019, p. 125796, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125796>>

FIBIGR, J.; ŠATÍNSKÝ, D.; SOLICH, P. A UHPLC method for the rapid separation and quantification of anthocyanins in acai berry and dry blueberry extracts. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 143, p. 204–213, 2017. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0731708517309421>>

FOX, L. J. et al. Structural changes in lipid mesophases due to intercalation of dendritic polymer nanoparticles: Swollen lamellae, suppressed curvature, and augmented structural disorder. **Acta Biomaterialia**, v. 104, p. 198–209, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.12.036>>

GAMA, A. J. . et al. Hydrocyclone performance for bentonite clay purification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 161, n. 2017, p. 168–177, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemd.2020.07.005>>

GUPT, C. B. et al. Adsorption characteristics of Barmer bentonite for hazardous waste containment application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, n. March, p. 122594, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122594>>

GUTIÉRREZ, T. J.; PONCE, A. G.; ALVAREZ, V. A. Nano-clays from natural and modified montmorillonite with and without added blueberry extract for active and intelligent food nanopackaging materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 194, p. 283–292, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058417302663>>

HAO, L. et al. Ultrasound-assisted adsorption of anionic nanoscale pigment on cationised cotton fabrics. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1420–1427, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.010>>

KANG, J. et al. Bioactivities of açai (Euterpe precatoria Mart.) fruit pulp, superior antioxidant and anti-inflammatory properties to Euterpe oleracea Mart. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 133, n. 3, p. 671–677, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.01.048>>

KANHA, N. et al. Microencapsulation of copigmented anthocyanins using double emulsion followed by complex coacervation: Preparation, characterization and stability. **LWT**, v. 133, n. September, p. 110154, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110154>>

KOOSHA, M.; HAMED, S. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 127, n. October 2018, p. 338–347, 2019. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.028>>

LEE, J. Anthocyanins of açai products in the United States. **NFS Journal**, v. 14–15, n. April, p. 14–21, 2019. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352364619300306>>

LI, Y. et al. Effects of ultrasound-assisted basic electrolyzed water (BEW) extraction on structural and functional properties of Antarctic krill (*Euphausia superba*) proteins. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 71, n. September 2020, p. 105364, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105364>>

LIMA, L. C. B. et al. Saponite-anthocyanin derivatives: The role of organoclays in pigment photostability. **Applied Clay Science**, v. 191, n. April, p. 105604, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105604>>

MAANOJA, S. et al. Compacted bentonite as a source of substrates for sulfate-reducing microorganisms in a simulated excavation-damaged zone of a spent nuclear fuel repository. **Applied Clay Science**, v. 196, n. April, p. 105746, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105746>>

MASINDI, V.; RAMAKOKOVHU, M. M. The performance of thermally activated and vibratory ball milled South African bentonite clay for the removal of chromium ions from aqueous solution. **Materials Today: Proceedings**, n. 456, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.490>>

MENDES, B. C. et al. Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116669, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.08.050>>

NATARAJAN, S.; PONNUSAMY, V. A review on the applications of ultrasound in food processing. **Materials Today: Proceedings**, n. 29, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.516>>

NEUMANN, R. et al. The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation exchange. **Minerals Engineering**, v. 24, n. 12, p. 1323–1334, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.017>>

ORDÓÑEZ-SANTOS; et al. Ultrasound-assisted extraction of total carotenoids from

mandarin epicarp and application as natural colorant in bakery products. **LWT**, n. September, p. 110598, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110598>>

PAN, C. et al. Modified montmorillonite and illite adjusted the preference of biotic and abiotic pathways of humus formation during chicken manure composting. **Bioresource Technology**, v. 319, n. September 2020, p. 124121, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124121>>

PANDI, N.; SONAWANE, S. H.; ANAND KISHORE, K. Synthesis of cellulose nanocrystals (CNCs) from cotton using ultrasound-assisted acid hydrolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 70, n. September 2020, p. 105353, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105353>>

PLATA, L. G. et al. Release kinetics of multi-nutrients from volcanic rock mining by-products: Evidences for their use as a soil remineralizer. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123668, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123668>>

RABAT; CANO, M.; TOMÁS, R. Effect of water saturation on strength and deformability of building calcarenite stones: Correlations with their physical properties. **Construction and Building Materials**, v. 232, p. 117259, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117259>>

RABELO, C. A. S. et al. Formulation and characterization of water-in-oil nanoemulsions loaded with açai berry anthocyanins: Insights of degradation kinetics and stability evaluation of anthocyanins and nanoemulsions. **Food Research International**, v. 106, n. January, p. 542–548, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.01.017>>

RIBEIRO, H. L. et al. Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 245, n. July 2017, p. 966–973, 2018. a.

RIBEIRO, H. L. et al. Montmorillonite as a reinforcement and color stabilizer of gelatin films containing acerola juice. **Applied Clay Science**, v. 165, n. April, p. 1–7, 2018. b.

ROUHANI, M. Modeling and optimization of ultrasound-assisted green extraction and rapid HPTLC analysis of stevioside from Stevia Rebaudiana. **Industrial Crops and Products**, v. 132, n. December 2018, p. 226–235, 2019. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.029>>

RYU, H.-J. et al. Effect of organo-smectite clays on the mechanical properties and thermal stability of EVA nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 196, n. September 2019, p. 105750, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105750>>

SAHA, K. et al. Controlled delivery of tetracycline hydrochloride intercalated into smectite clay using polyurethane nanofibrous membrane for wound healing application. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 21, p. 100418, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100418>>

SHABTAI, I. A.; LYNCH, L. M.; MISHAEL, Y. G. Designing clay-polymer nanocomposite sorbents for water treatment: A review and meta-analysis of the past decade. **Water Research**, p. 116571, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116571>>

SILVA, H. R. Da et al. Obtaining and characterization of anthocyanins from *Euterpe oleracea* (açai) dry extract for nutraceutical and food preparations. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 29, n. 5, p. 677–685, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bjp.2019.03.004>>

SPINEI, M.; OROIAN, M. The influence of osmotic treatment assisted by ultrasound on the physico-chemical characteristics of blueberries (*Vaccinium myrtillus* L.). **Ultrasonics**, v. 110, n. May 2020, p. 106298, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultras.2020.106298>>

TAGUCHI, T. et al. An easy and effective method for the intercalation of hydrophobic natural dye into organo-montmorillonite for improved photostability. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, n. January, p. 168–173, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.01.027>>

TARONE, A. G.; CAZARIN, C. B. B.; MAROSTICA JUNIOR, M. R. Anthocyanins: New techniques and challenges in microencapsulation. **Food Research International**, v. 133, n. December 2019, p. 109092, 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0963996920301174>>

WANG, J.; FAN, L. Effect of ultrasound treatment on microbial inhibition and quality maintenance of green asparagus during cold storage. **Ultrasonics Sonochemistry**,

- v. 58, n. May, p. 104631, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104631>>
- WANG, Q. et al. Efficient photocatalytic degradation of gaseous toluene over F-doped TiO₂/exfoliated bentonite. **Applied Surface Science**, v. 530, n. February, p. 147286, 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433220320432>>
- WRIGHT, O. R. L. et al. Bioactive Anthocyanins in Selected Fruits – A Foodomics Approach. In: **Reference Module in Food Science**. Elsevier, 2020. p. 1–28.
- WU, K. et al. Alkali metal-promoted aluminum-pillared montmorillonites: High-performance CO₂ adsorbents. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 291, n. May, p. 121585, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121585>>
- XIE, X.; CHENG, H. Adsorption and desorption of phenylarsonic acid compounds on metal oxide and hydroxide, and clay minerals. **Science of The Total Environment**, p. 143765, 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004896972037296X>>
- YAMAGUCHI, K. K. D. L. et al. Amazon acai: Chemistry and biological activities: A review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137–151, 2015.
- YAN, H.; ZHANG, Z. Effect and mechanism of cation species on the gel properties of montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. November, p. 125824, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125824>>
- YUE, P. et al. Oxygen atom release during selenium oxyanion adsorption on goethite and hematite. **Applied Geochemistry**, v. 117, n. June 2019, p. 104605, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104605>>
- ZHANG, Y.; ABATZOGLOU, N. Review: Fundamentals, applications and potentials of ultrasound-assisted drying. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 154, p. 21–46, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.11.025>>
- ZHAO, S. et al. Acoustic cavitation and ultrasound-assisted nitration process in ultrasonic microreactors: The effects of channel dimension, solvent properties and temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, n. May, p. 68–78, 2019.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.157>>

ZHU, L. et al. Effect of ultrasound on the flocculation-sedimentation and thickening of unclassified tailings. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 66, n. October 2019, 2020.