

# USOS DE RESÍDUOS CÍTRICOS PARA A OBTENÇÃO DE FLAVONOIDES, ÓLEOS ESSENCIAIS E SILAGEM: UMA NOVA PERSPECTIVA PARA A QUÍMICA ORGÂNICA SINTÉTICA E AMBIENTAL.

Pamela, L. Lima<sup>1</sup>; Henrique R. de Jesus<sup>2</sup>; Patrícia Santos<sup>3</sup>; Rosane Moura Aguiar<sup>4</sup>; Carla L. C. Meira<sup>5</sup>; Simone A. Gualberto<sup>6</sup>.

<sup>1</sup>Graduanda em Química - UESB, [202110679@uesb.edu.br](mailto:202110679@uesb.edu.br), BR 415, Itapetinga - BA, 45700-000;

<sup>2</sup>Graduando em Ciências Biológicas - UESB, BR 415, Itapetinga - BA, 45700-000;

<sup>3</sup>Graduanda em Química - UESB, Av. José Moreira Sobrinho, s/n - Jequiezinho, Jequié - BA, 45205-490;

<sup>4</sup>Doutora em Química Orgânica - UESB, Av. José Moreira Sobrinho, s/n - Jequiezinho, Jequié - BA, 45205-490;

<sup>5</sup>Doutora em Química Orgânica - UESB, BR 415, Itapetinga - BA, 45700-000;

<sup>6</sup>Doutora em Ciências Farmacêuticas - UESB, BR 415, Itapetinga - BA, 45700-000.

**Palavras-Chave:** Aproveitamento de Resíduos, Síntese Orgânica, Química Verde

## Introdução

Há algumas décadas, a expansão da consciência coletiva, acerca do meio ambiente, tem feito com que a preocupação com o uso dos resíduos sólidos tenha um destaque no cenário político nacional e internacional, aumentando a demanda por mudanças na forma de agir das esferas públicas e privadas, não se resumindo ao governo e empresas, mas também as atitudes individuais quanto ao uso dos resíduos. Esse debate levou a implantação da Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS, que atribui a responsabilidade de cada pessoa física ou jurídica sobre seus resíduos, o uso consciente de resíduos é capaz de levar a abertura de novas formas de atribuir valor aos resíduos servindo como matéria prima ou insumos (BRASIL, 2016).

Não é novidade que o Brasil ocupa a primeira posição dentre os maiores produtores de laranja (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck), grande parte dessa produção é destinada à indústria para produção de suco, da qual o Brasil é o maior exportador. Segundo dados do IBGE (2022), houve uma produção de 16.929.631 toneladas de laranja no Brasil inteiro com um valor da produção agregado de 14.367.012 Mil Reais, isso apenas no ano de 2022.

O relatório semestral do Serviço Agrícola Estrangeiro (FAS) do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) a produção global de laranja em 2020/21 totalizou 48,6 milhões de toneladas, sendo um aumento de 5,5%. O USDA afirma que esse aumento se deve aos esforços brasileiros e mexicanos (WHITAKER, 2021; USDA, 2021).

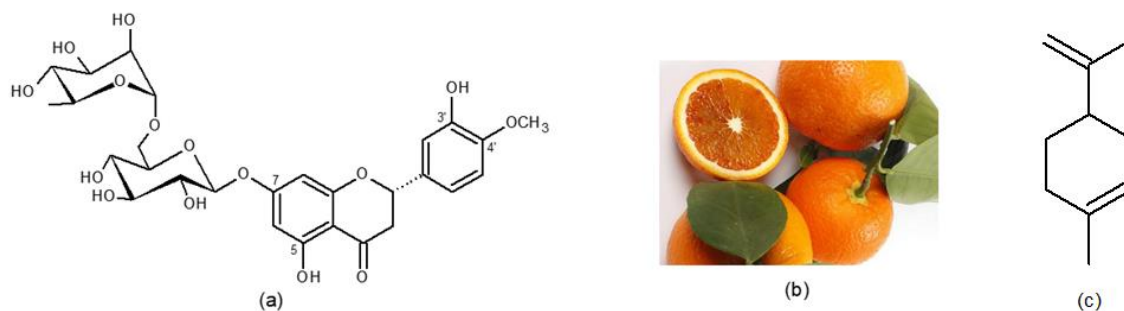
Com esses dados, um fato que deve ser levado em consideração é a frande produção de resíduos na indústria de cítricos, o equivalente a 50% da fruta, com umidade de cerca de 82%. Dados da literatura apontam o uso destes resíduos como complemento de ração para animais, entretanto sem discriminar as partes componentes destes materiais (K. REZZADORI, BENEDETTI. S. *apud* ABECITRUS, 2008).

Alguns procedimentos técnicos de reaproveitamento vêm sendo aplicados a fim de converter esses resíduos em subprodutos industriais, como por exemplo, o uso da biomassa em farelos, base cítrica triturada, fibra solúvel, bem como a extração de produtos de alto valor agregado e interesse comercial. Esses últimos, por se tratar de produtos provenientes de resíduos alimentícios, podem ser direcionados para as indústrias alimentares, de cosméticos, farmacêuticas, bem como estudos científicos de compostos orgânicos de origem natural (STOLL; FLÔRES; THYS, 2015).

Os resíduos da laranja apresentam metabólitos secundários específicos, com aplicações que podem ser benéficas em inúmeras áreas do conhecimento. Dentre estes compostos pode-se citar os flavonoides, com destaque para a hesperidina **1** [3',5,7-tri-hidróxi-4'-metóxi-flavanona-7-O-rutinosídeo, **Figura 1** (a)], composto mais abundante presente nos tecidos do albedo da laranja comum [*Citrus sinensis* (L.) Osbeck, **Figura 1** (b)]. A hesperidina foi amplamente

estudada e conhecida pelos benefícios associados ao seu consumo, com comprovadas propriedades anti-inflamatória, anti-diurética, neuroprotetiva, dentre outras. Outro composto de comum ocorrência no flavedo da laranja é limoneno [Figura 1 (c)], que compõe grande parte do óleo essencial e apresenta utilidade farmacológica, cosmética e em produtos de limpeza (Bizzo *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2023).

**Figura 1.** Estrutura química da hesperidina (a), *Citrus sinensis* (L.) Osbeck (b) e *Citrus x. paradisi* L.(c) e estrutura química do limoneno.



Fonte: elaborada pelos autores (2024).

A química orgânica fornece uma alternativa para os problemas logísticos e até mesmo ambientais gerados pelo mau uso dos resíduos da indústria cítrica ou até mesmo de outros estabelecimentos de menor porte, fornecendo não apenas uma reutilização do material mas sendo capaz de extrair compostos de alto valor econômico como flavonoides e óleos essenciais com grau de pureza, ao invés de utilizá-lo sempre como ração para animais algo que descarta a possibilidade de obtenção de itens muito mais úteis.

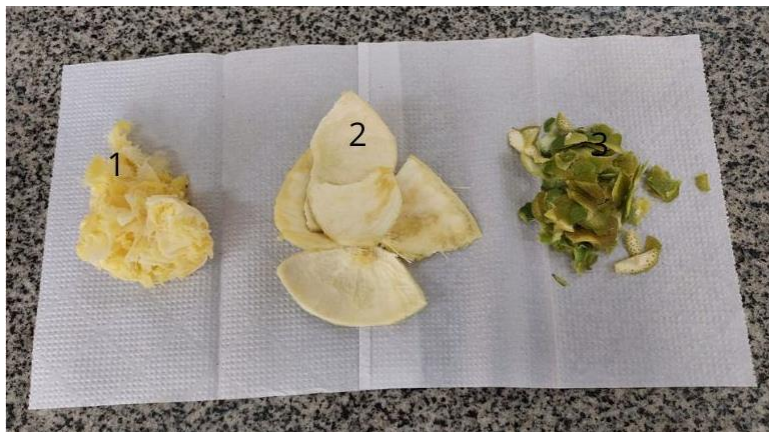
Devido às promissoras bioatividades e a possibilidade de minimizar o problema da falta de reaproveitamento de rejeitos orgânicos, a aplicação de metodologias aplicadas na obtenção de insumos, a partir de biomassa descartada pela indústria cítrica, é altamente desejável em pesquisas científicas. Estes produtos servirão como substratos para diversas modificações estruturais nas sínteses de derivados funcionalizados a fim de verificar a potencialidade biológica desses novos compostos.

## Material e Métodos

Neste trabalho foi realizado um método experimental visando a obtenção de compostos orgânicos de elevado valor agregado a partir de resíduos de laranjas. Os resíduos de laranjas usados para realização dos experimentos foram doados por estabelecimentos locais situados na cidade de Itapetinga-BA e pelo restaurante universitário da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus Juvino Oliveira.

O material foi higienizado com água, sabão neutro e secos com papel filtro. Após a higienização separou-se, com o auxílio de facas/estiletes: casca, flavedo (polpa) e albedo (parte branca entre casca e flavedo), como mostrado na **Figura 2**. Cada uma das partes identificadas foi direcionada para um método de reaproveitamento e/ou extração de compostos bioativos.

**Figura 2.** Resíduos obtidos já processados manualmente. (1) Polpa, (2) Albedo, (3) Flavedo



Fonte: elaborada pelos autores (2024).

### **Extração do óleo essencial a partir do flavedo da laranja**

O óleo essencial das cascas de laranja foi obtido pelo método de extração por hidrodestilação. Nesta técnica utilizou-se um aparelho do tipo Clevenger, onde primeiramente pesou-se as cascas em balança analítica e em seguida, foram colocadas em balão de fundo redondo (com capacidade de 1000mL) juntamente com 600 mL de água destilada, que ficaram em ebulição durante 2 horas a partir da fervura estabelecida. Logo em seguida encaminhamos a extração de óleo obtido para ser analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) para identificação dos compostos voláteis.

### **Obtenção da hesperidina a partir do albedo da laranja**

A extração da hesperidina foi realizada a partir do albedo da laranja, inicialmente, uma quantidade apropriada de albedo foi pesada utilizando uma balança analítica. Em seguida, o material foi transferido para um balão de fundo redondo com capacidade de 1000 mL, ao qual foram adicionados 300 mL de álcool etílico (EtOH). O balão foi acoplado a um condensador de refluxo e aquecido até o ponto de ebulição do etanol, mantendo-se o sistema em refluxo por uma hora e meia. Durante esse período, o solvente foi evaporado e condensado repetidamente, promovendo a extração da hesperidina do material vegetal. Em sequência, o solvente foi removido por rotaevaporação, obtendo-se uma pasta. Essa pasta, a hesperidina, foi filtrada a vácuo para garantir a separação do produto. O produto final foi armazenado em recipiente adequado para posterior análise.

### **Polpa**

As polpas das laranjas foram colocadas em um desidratador de alimentos para remoção da umidade da polpa até atingir 10% de umidade, o processo preserva os nutrientes e aumenta a durabilidade para uso como alimento animal. O processo envolve preparar a polpa, espalhá-la em camadas finas nas bandejas, e desidratá-la a uma temperatura de 50-60°C, até atingir o percentual de umidade desejado.

## Resultados e Discussões

### Hesperidina

Após a extração da hesperidina e obteve-se esta como um sólido amorfo seco e quebradiço (**Figura 3**), apresentando um rendimento médio de 1,88%, valores próximos aos já descritos em literatura (**Tabela 1**) (VICTOR *et al*, 2020a). Atualmente a hesperidina possui um preço de mercado 430 USD para 100g, que significa 4,36 USD por grama, o albedo compõe cerca de 16,5% da laranja, ao comparar com a produção anual de laranjas de 2022 pode-se dizer que 2.793.389,115 t de albedo podem ser transformadas em aproximadamente 525.157.154 kg de hesperidina, com um preço de mercado de 2.262.492,65 USD. Ainda levando em consideração o fato de que a hesperidina pode ser usada para sínteses de outros flavonoides de interesse e alto valor de mercado, esse valor pode se elevar ainda mais, se tornando uma ótima alternativa para gerenciar e reaproveitar os resíduos da indústria cítrica. (VICTOR *et al*, 2020b)

**Figura 3.** Sólido amorfo (hesperidina) ao fim do processo de extração e filtração.



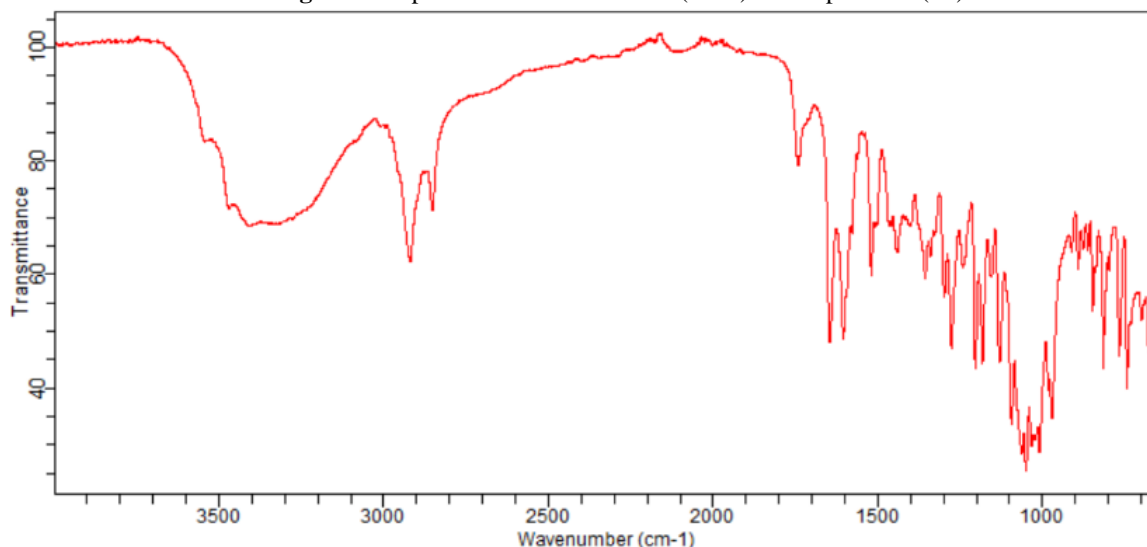
Fonte: elaborada pelos autores (2024).

**Tabela 1.** Dados da massa do albedo e rendimento em hesperidina.

Massa de Albedo (g)	Massa da hesperidina (g)	Rendimento (%)
201,155	4,640	2,31
196,671	4,406	2,24
300,175	3,276	1,09

Fonte: elaborada pelos autores (2024).

A análise do espectro no infravermelho permitiu sugerir a confirmação no isolamento da hesperidina. O sólido seco foi analisado por meio da técnica de ATR permitindo a obtenção dos dados contendo as informações sobre os grupos funcionais presentes na estrutura (**Figura 4**). Ficam evidentes as bandas de estiramento da ligação O-H na região entre 3600 e 3300  $\text{cm}^{-1}$  banda de estiramento C=O de carbonila em, aproximadamente, 1650  $\text{cm}^{-1}$  e os estiramentos das ligações C-O na região entre 1000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Os dados aqui observados condizem com aqueles já relatados na literatura (VICTOR *et al*, 2020b).

**Figura 4.** Espectro no infravermelho (ATR) da hesperidina (**1a**).

Fonte: elaborada pelos autores (2024).

## Óleo Essencial

Após o processo de extração do óleo essencial das cascas de laranja, obteve-se um rendimento médio de 0,23%. Importante ressaltar que segundo SANTOS *et al* (2023) afirma que diferentes níveis de rendimento podem ser obtidos a depender da variação de laranja a ser utilizada, as quantidades utilizadas na extração estão expostas na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Dados do flavedo usado e rendimento em óleo essencial

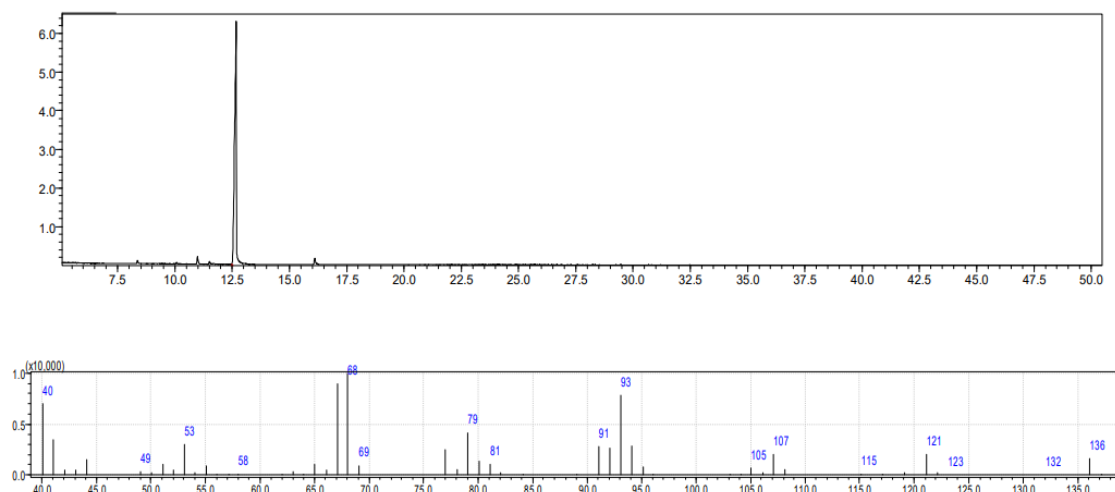
Massa de Flavedo (g)	Massa em óleo essencial (g)	Rendimento (%)
305,563	0,709	0,23
305,903	0,837	0,27
292,094	0,593	0,20

Fonte: elaborada pelos autores (2024).

A análise do cromatograma de íons totais, bem como o padrão de fragmentação da amostra, obtidos via CG-EM, apontaram o limoneno (**1c**) como constituinte único do óleo essencial (**Figura 5**). O percentual em área no cromatograma de íons totais e o pico do íon molecular, este com 98% de similaridade de acordo com a biblioteca NIST, confirmam a estrutura majoritária do óleo essencial. Esta composição torna-se importante nos aspectos sintéticos, onde o óleo essencial obtido dos resíduos das cascas de laranja pode ser prontamente aplicado em reações orgânicas para funcionalização e modificações estruturais.



**Figura 5.** Análise do óleo essencial das cascas de laranja por CG-EM: cromatograma de íons totais e espectro de massas.



Fonte: elaborado pelos autores (2024).

## Polpa

Após a desidratação, a polpa adquiriu um aspecto seco e quebradiço (**Figura 6**), esta foi armazenada em recipientes herméticos, tornando-se um alimento fácil de conservar para os animais, vale ressaltar que o ideal é não usar temperaturas muito acima de 50-60 °C pois afeta a qualidade e utilidade do bagaço. A polpa da laranja tendo um valor nutricional variável de acordo com a laranja utilizada, porém e o processamento na indústria, pode ser utilizado na alimentação animal assim como já vem sendo empregado, sendo esse seu uso mais comum (VALENÇA *et al*, 2016).

**Figura 6.** Polpa da laranja após secagem



Fonte: elaborada pelos autores (2024)

## Conclusões

Conclui-se que é possível fazer um uso viável tanto economicamente quanto sustentavelmente dos resíduos da laranja aproveitando 100% dos resíduos gerados não só pela indústria, mas também por outros estabelecimentos comerciais. Além dos usos tradicionais para silagem e extração de óleo essencial é possível extrair também a hesperidina um composto orgânico bioativo de interesse farmacológico que é base para compostos de alto valor usados em tratamento de doenças, e que podem ser modificados para alteração e verificação de suas propriedades, tudo isso há um custo relativamente baixo, usando técnicas da química orgânica sintética.

Além disso, ao pensar no valor que esses produtos podem ter, percebe-se que se faz necessário uma melhor gestão dos resíduos por parte da indústria ou daqueles que possuem interesse em extrair estes produtos, permitindo assim geração de empregos, renda e a resolução de problemas ambientais que podem ser causados por esses resíduos tão comumente encontrados em estabelecimentos comerciais.

## Agradecimentos

Agradecimentos a Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia por possibilitar a realização do presente trabalho.

## Referências

BIZZO, Humberto R., HOVELL, Ana Maria C., REZENDE, Claudia M., Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, 588-594, Maio. 2009. DOI 10.1590/S0100-40422009000300005 Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000300005>. Acesso em 19 ago. 2024.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resíduos Sólidos. Brasília, 2016. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos.html>. Acesso em: 11 ago. 2024.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produção de Laranja no Brasil, Brasília, DF. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/laranja/br., 2022>.

Processamento do Suco de Laranja. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2., 2009, São Paulo. **Resumos [...]**. São Paulo: Advances in cleaner production network, 2009. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/6a/4/K.%20Rezzadori%20-%20Resumo%20Exp%20-%206A-4.pdf>. Acesso em 19 ago. 2024.

RAVEN, P. H.; EICHHORN, S. E.; EVERT, R. F. *Biologia Vegetal* - 8ª Edição. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro. 2014.

REZZADORI, K., BENEDETTI, S., Proposições para Valorização de Resíduos do SANTOS, F. R. Yield of essential oil from varieties of *Citrus sinensis* (L.) Osbeck., **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 45, e-496, 2023. DOI 10.1590/0100-29452023496 Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1590/0100-29452023496>. Acesso em: 19 ago. 2024.

STOLL, L.; FLÔRES, S. H.; THYS, R. C. S. Fibra de casca de laranja como substituto de gordura em pão de forma. *Ciência Rural*, v. 45, n. 3, p. 567-573, 2015.

US Department of Agriculture, Citrus: World Markets and Trade, Report July 2019.

VALENÇA, Roberta de Lima; FERREIRA, Ângela Cristina Dias; SANTOS, Ana Caroline Pinho dos; SILVA, Barbara Cristina Dantas da; OLIVEIRA, Vinicius da Silva; SANTANA NETO, José Adelson; LIMA, José Uellington do Nascimento; OLIVEIRA, Edinete Santos de. Orange peel silage pre-dried and their use in ruminant feed – Review. *Revista de Ciências Agroveterinárias*, Lages, v. 15, n. 1, p. 68-73, 2016. DOI: 10.5965/223811711512016068. Disponível em: <https://www.revistas.udesc.br/index.php/agroveterinaria/article/view/223811711512016068>. Acesso em: 21 ago. 2024.



VICTOR, Mauricio M. *et al*, UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA EM AULAS DE GRADUAÇÃO DE QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL: EXTRAÇÃO DE FLAVONOIDES A PARTIR DE RESÍDUOS DE CASCAS DE FRUTAS CÍTRICAS. **Química Nova**, São Paulo, v. 43, n. 10, p. 1522-1528, 2020. DOI 10.21577/0100-4042.20170609. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170609>. Acesso em: 11 ago. 2024.

VICTOR, Mauricio M. *et al*. A High-Yield Process for Extraction of Hesperidin from Orange (*Citrus sinensis* L. osbeck) Peels Waste, and Its Transformation to Diosmetin, A Valuable and Bioactive Flavonoid. **Química Nova**, São Paulo, v. 12, p. 313-320, 2021. DOI 10.1007/s12649-020-00982-x. Disponível: <https://doi.org/10.1007/s12649-020-00982-x>. Acesso em: 20 ago. 2024.

WHITAKER, P. Produção global de laranja em 2020/21 deve aumentar 5,5%. 2021. Disponível em: <https://www.brasilagro.com.br/conteudo/producao-global-de-laranja-em-202021-deve-aumentar-55.html>. Acesso em: 11 ago. 2024.