

III-430 - EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA OBTIDO DO RESÍDUO CASCA DE LARANJA

Iara Janaína Fernandes⁽¹⁾

Engenheira de Alimentos pela Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. Mestranda em Engenharia Civil – UNISINOS.

Amanda Goncalves Kieling

Professora Mestre do Curso de Engenharia Ambiental – UNISINOS.

Aline Agosti

Engenheira de Alimentos – UNISINOS.

Feliciane Andrade Brehm

Professora Doutora do Programa da Pós-Graduação em Engenharia Civil – UNISINOS.

Endereço⁽¹⁾: Av. Unisinos, 950 - Cristo Rei - São Leopoldo - RS - CEP: 93.022-000 - Brasil - Tel: +55 (51) 3591 1122 - Ramal: 1769 - e-mail: ijk.fernandes@gmail.com

RESUMO

O aumento da quantidade de resíduos sólidos, urbanos e industriais gerados nas últimas décadas faz necessário o estudo de tecnologias de transformação destes em coprodutos de interesse comercial, social e ambiental. É o caso da indústria do suco de laranja. Após extração do suco, a quantidade de resíduos gerados chega a 50% do peso da fruta. A partir destes resíduos é possível obter coprodutos de alto valor comercial, como o óleo essencial de laranja. Para tanto, foi realizada a extração do óleo essencial da casca de laranja proveniente do Restaurante Universitário da UNISINOS. O óleo essencial obtido foi caracterizado através de técnicas cromatográficas. Os resultados obtidos indicam a possibilidade de aproveitamento do resíduo casca de laranja para extração do óleo essencial. Foram identificados 19 compostos, sendo o D-limoneno componente majoritário. A determinação de resíduos de agrotóxicos indicou a presença de 0,057 mg/kg do composto Clorpirifós. Através dos valores de IDA e LMR, pode-se inferir que resíduo do composto encontrado não influencia a obtenção dos coprodutos obtidos a partir do óleo essencial.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo essencial de laranja, caracterização, casca de laranja.

INTRODUÇÃO

A quantidade de resíduos sólidos urbanos e industriais, gerados nas últimas décadas, tem aumentado substancialmente. Segundo dados do Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2011, a geração de resíduos sólidos urbanos registrou crescimento de 1,8%, de 2010 para 2011, passando de 195 mil toneladas de resíduos sólidos por dia em 2010, para 198.514 toneladas/dia em 2011. A produção de lixo está em crescimento no Brasil. Entretanto, nem o descarte ecologicamente correto desses resíduos, nem programas de coleta seletiva avançam na mesma proporção (ABRELPE, 2011). Muitos destes resíduos ainda possuem substâncias de valor comercial que deixam de ser exploradas. A minimização e a valorização destes resíduos contribuem para a redução do impacto ambiental bem como a obtenção de produtos com alto valor agregado, gerando benefícios ambientais e econômicos.

A indústria do suco de laranja é um exemplo do exposto acima. Com mais de 800 mil ha, a laranja é a fruta mais plantada no país, o suco de laranja é a bebida à base de frutas mais consumida no mundo, sendo que o Brasil detém 50% da produção mundial (NEVES, 2010). No caso da indústria do suco de laranja, a quantidade de resíduos gerados é em torno de 50% do peso da fruta. Após a extração do suco, os resíduos sólidos, representados pelas cascas, sementes e polpas são geralmente transformados em farelo peletizado para ração animal (REZZADORI; BENEDETTI, 2009). Além dos resíduos gerados pela indústria de sucos, a casca de laranja é um resíduo gerado amplamente em serviços de alimentação. Agosti (2011) analisou os resíduos gerados pelo Restaurante Universitário da UNISINOS e concluiu que dentre os resíduos orgânicos gerados, a casca de laranja representa 65% em peso. Entretanto, a partir dos resíduos da industrialização do suco é possível obter coprodutos com maior valor comercial, proporcionando maiores benefícios econômicos e ambientais. Qiao et al. (2008) salientam que uma utilização viável para a casca da laranja é a extração do óleo

essencial, que pode ser utilizado comercialmente em alimentos, bebidas, aromatizantes, perfumes, cosméticos, entre outros.

Os óleos essenciais são produtos voláteis que se originam do metabolismo secundário de plantas aromáticas. Podem ser encontrados em todo tecido vivo de plantas, geralmente concentrados nas cascas, folhas, caules, raízes, flores, rizoma e nas sementes (GOMES et al., 2010). São uma mistura complexa de hidrocarbonetos, podendo conter álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas e até compostos com enxofre. De modo geral, são instáveis a presença de luz, calor, umidade, e oxigênio. Os hidrocarbonetos mais frequentemente encontrados pertencem a grupos de substâncias conhecidas como terpenos e sesquiterpenos (FIGUEIREDO, 2010; SANTOS; SERAFINI; CASSEL, 2003). Frutas cítricas como laranja, limão, lima, tangerina possuem alta concentração de óleo essencial. Os óleos essenciais de cítricos são encontrados em glândulas localizadas na superfície da casca da fruta e podem ser removidos por diferentes métodos de extração, sendo os mais comuns: destilação por arraste de vapor ou hidrodestilação e prensagem a frio (SANTOS; SERAFINI; CASSEL, 2003). O óleo essencial da casca de laranja é uma mistura que pode conter até 300 diferentes compostos químicos que se dividem em duas frações, a não volátil composta principalmente por carotenóides, flavonóides e coumarinas; e a volátil composta por aldeídos; cetonas; hidrocarbonetos terpênicos, como limoneno, mirceno, valenceno e linalol; álcoois e ésteres. A fração volátil dos óleos cítricos, em geral, representa de 94 a 98% do óleo total e pode conter mais de 100 compostos, muitos dos quais estão presentes somente em traços (SANTOS; SERAFINI; CASSEL, 2003). Apesar da constituição complexa, o D-limoneno é o principal componente, atingindo concentrações que podem variar de 90 a 96%. O limoneno, 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno, é um hidrocarboneto monocíclico insaturado que pertence à família dos terpenos, fazendo parte da estrutura de mais de 300 vegetais (MARÓSTICA JÚNIOR; PASTORE, 2007).

No entanto, a utilização da laranja e seus produtos, como o óleo essencial, em algumas aplicações pode ser limitada pela presença de resíduos de agrotóxicos. Cardoso et al. (2004) destaca que um dos problemas que podem atingir a produção de laranjas no Brasil é o descuido com a fitossanidade. Esta situação leva à necessidade de um controle da qualidade no que diz respeito a agrotóxicos, já que compromete a qualidade do fruto e seus produtos, inviabilizando o consumo e comercialização (CARDOSO et al., 2004).

Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo realizar o aproveitamento do resíduo casca de laranja proveniente do Restaurante Universitário da UNISINOS através da extração do óleo essencial, determinar seu rendimento e realizar a caracterização do óleo essencial obtido, inclusive a possível presença de resíduos de agrotóxicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

A extração do óleo essencial da casca de laranja foi realizada de acordo com a metodologia sugerida por Agosti (2011). Primeiramente foi realizado o isolamento do flavedo (parte externa da casca) das demais partes da casca, através da limpeza do bagaço (albedo). A segregação das partes da casca da laranja, flavedo, parte em que está concentrado o óleo essencial, do albedo, onde se encontram as vesículas e fibras, gera uma maior eficiência na extração do óleo, em função de estar concentrado um maior volume somente da parte que contém o óleo (AGOSTI, 2011). Após a remoção do albedo, foi realizada a trituração do flavedo. Vários trabalhos sugerem que a trituração da casca proporciona maior rendimento (AGOSTI, 2011; FERNANDES et al., 2011). De acordo com Fernandes, Cardoso e Hoffmann (2006) as condições mais adequadas para extração de óleo essencial de *Citrus sinensis* são obtidas para casca triturada. A extração foi realizada por hidrodestilação. A Figura 1 representa as etapas realizadas para obtenção do óleo essencial. Foram efetuadas 15 extrações.

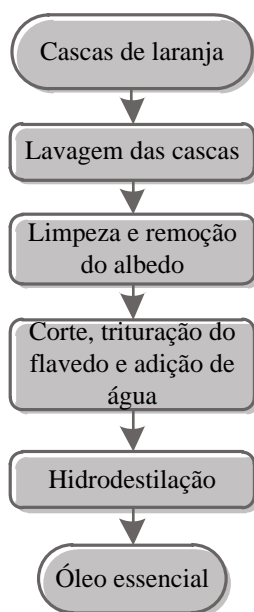


Figura 1: Metodologia extração do óleo essencial.

ANÁLISE DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

O óleo essencial foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. Foi usado o equipamento GC/MS Clarus 680 (Perkinelmer). Modo SCAN utilizado na faixa (m/z): 35 – 350. A coluna utilizada foi Elite 5 ms – 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A avaliação qualitativa dos resultados, no modo SCAN, foi realizada com confirmação por comparação com a biblioteca NISTMS-2008.

A determinação de resíduos de agrotóxicos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A quantificação dos resíduos foi realizada em sistema composto de Injetor automático Gilson modelo 234; coletor de frações Gilson modelo 203 B; 2 colunas de permeação em gel Phenomenex Phenogel de 30 m x 7,8 mm x 5 µm ligadas em série; Cromatógrafo em fase gasosa ThermoFisher modelo Focus; Espectrômetro de massas ThermoFisher modelo ISQ; Coluna Phenomenex Zebron ZB-5MS de 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme. Foram analisados os resíduos dos compostos acefato, acrinatrina, amitraz, azoxistrobina, bifentrina, bromopropilato, buprofezina, carbofurano, clorfenapir, clorotalonil, clorpirifós, diazinona, dicofol, difenoconazol, dimetoato, etiona, etofenproxi, famoxadona, fentiona, fosmete, imazalil, lambda-cialotrina, malationa, metidationa, piraclostrobina, piridafentiona, pirimifos-metílico, propargite, protiofós, quinometionato, tebuconazol, tebufenozida, tebufenpirade, tetradifona, tiabendazol, tiacloprido, tiametoxam, triazofós, triclorfom, trifloxistrobina, acetamipride, aldicarbe, carbendazim, hexitiazoxi, imidacloprido e tiofanato-metílico. O limite de detecção foi de 0,017 mg/kg e o limite de quantificação de 0,050 mg/kg para todos os compostos analisados.

RESULTADOS OBTIDOS

EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

Os resultados obtidos para rendimentos nas extrações realizadas estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Rendimento das extrações.

Massa Casca Laranja (g)	Quantidade Óleo (mL)	Rendimento (% v/p)
1306,79	37,50	2,87
1227,92	33,50	2,73
1006,46	23,00	2,29
997,21	22,00	2,21
1502,63	35,90	2,39
1502,93	35,40	2,36
1498,52	36,00	2,40
1520,69	35,00	2,30
1400,70	38,00	2,71
1403,28	39,00	2,78
1404,10	39,00	2,78
1428,34	42,00	2,94
1407,55	41,00	2,91
1409,35	40,00	2,84
1453,94	41,00	2,82
Rendimento Médio		2,62% (v/p)

Fernandes, Cardoso e Hoffmann (2006) obtiveram um rendimento de 2,93% (v/p) de óleo essencial para cascas trituradas. Fernandes et al. (2011) concluíram que o rendimento para extração, utilizando cascas limpas e trituradas, é de 2,90% (v/p). O resultado médio encontrado, 2,62% (v/p), corrobora com os percentuais encontrados pelos autores citados.

ANÁLISE DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

A avaliação qualitativa do óleo essencial de laranja, no modo SCAN, por GC/MS com confirmação por comparação com a biblioteca NISTMS-2008, resultou na identificação de 19 compostos. A Figura 2 mostra o cromatograma do óleo essencial e a Tabela 2 apresenta os compostos identificados, de acordo com o pico correspondente.

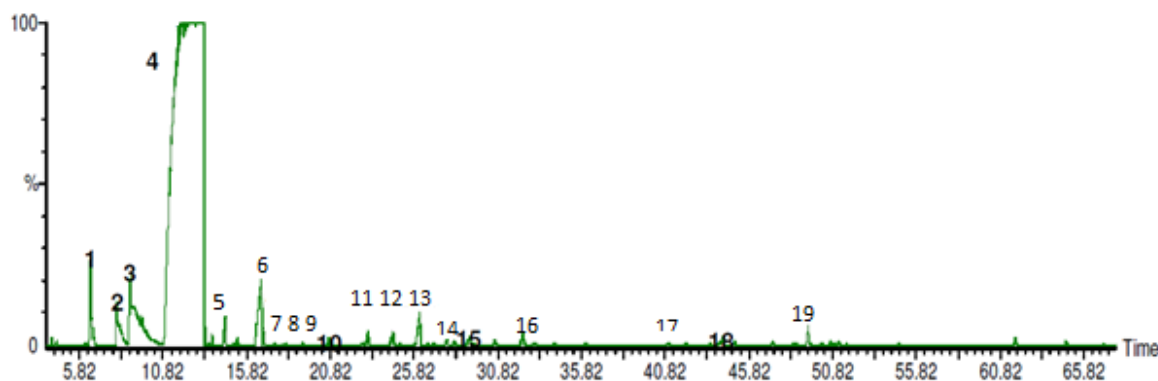


Figura 2: Cromatograma do óleo essencial de laranja extraído

Tabela 2: Compostos identificados no óleo essencial de laranja.

Pico	Composto
1	α -Pino
2	Sabineno
3	β -Mirceno
4	D-Limoneno
5	α -Terpineno
6	1-Octanol
7	Terpinoleno
8	Linalol
9	Nonanal
10	6-Octenal-3,7-dimetil
11	4-Terpineol
12	Terpineol
13	Decanal
14	Cis-Geraniol
15	β -Citral
16	Trans-Geraniol
17	α -Citral
18	Dodecanal
19	Naftaleno 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahidro-1,8a dimetil-7-(1 metiletenil)

Segundo Maróstica Júnior e Pastore (2007) o D-limoneno é o principal componente do óleo essencial de laranja, atingindo concentrações que podem variar de 90 a 96%. A área do pico 4, correspondente ao D-limoneno na Figura 2, mostra que este é o componente majoritário da amostra analisada, corroborando com o citado pelos autores.

De acordo com Johnson e Vora (1983 apud ABURTO, 1995, p. 20) os principais constituintes do óleo essencial de laranja são: D-limoneno, Mirceno, Valenceno, Decanal, Linalol, Octanal, α -Pino, Sabineno, Neral, Butirato de etila, Etanol, Geraniol, Hexanal, Acetato de Etila, Trans-2-hexenal e Acetal. Os componentes encontrados concordam com os autores, entretanto não foram identificados os compostos: Neral, Butirato de etila, Etanol, Valenceno, Hexanal, Acetato de Etila, Trans-2-hexenal e Acetal.

Qiao et al. (2008) em sua caracterização encontrou o Limoneno em maior concentração, representando 90,85%, seguido por β -Mirceno, γ -Terpineno, Linalol e α -Pino, confirmando os maiores picos encontrados neste trabalho.

Contudo, a composição química dos óleos essenciais pode variar devido a vários fatores como genética, época de colheita, estresse hídrico, nutrição, solo, clima, armazenamento, método de extração e outros (SOUSA, 2011).

Para a análise de resíduos de agrotóxicos, dentre todos os compostos analisados por cromatografia gasosa, foi identificado somente o composto Clorpirifós na concentração de 0,057 mg/kg de óleo essencial analisado. O Clorpirifós, O,O-dietil O-(3,5,6-tricloro-2-piridila) fosforotioato, inseticida organofosforado, é um dos cinco inseticidas mais comercializados do mundo (MORI, 2006).

De acordo com a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico do fabricante, o Clorpirifós, é utilizado nas culturas de algodão, batata, café, cevada, citros, feijão, maçã, milho, pastagem, soja, sorgo, tomate e trigo no controle de insetos. O Clorpirifós possui Ingestão Diária Aceitável (IDA) de 0,01 mg/kg/dia (FERSOL, 2004). A IDA é a quantidade máxima do ingrediente ativo do agrotóxico que se pode ingerir por

dia, durante toda vida, sem gerar danos à saúde ocasionados pela ingestão. A IDA é medida em miligramas do ingrediente ativo por quilograma de peso corpóreo da pessoa que o ingere (mg/kg) (ANVISA, 2007). Dessa forma, de acordo com a IDA, é possível inferir, que uma pessoa de 60 kg poderia ingerir 1 kg do óleo analisado por dia, sem problemas com intoxicação com relação ao Clorpirifós.

O Limite Máximo de Resíduos (LMR) é definido como a quantidade máxima de resíduo do agrotóxico que é legalmente aceita no alimento, em decorrência da aplicação adequada em fase específica, desde sua produção até o consumo, expressa em partes do agrotóxico por um milhão de partes de alimento (ppm ou mg/kg) (GORENSTEIN, 2004). De acordo com a monografia do ingrediente ativo C20 – Clorpirifós o LMR para citros é 2,0 mg/kg (ANVISA, 2007).

Sendo assim, tomando como base os valores de IDA e LMR, o resíduo do composto encontrado não influenciaria na obtenção dos coprodutos obtidos a partir do óleo essencial.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos para o trabalho realizado é possível concluir que:

É possível realizar o aproveitamento do resíduo casca de laranja proveniente do Restaurante Universitário da UNISINOS através da extração do óleo essencial;

O óleo essencial obtido teve sua composição determinada por cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massa, com a identificação de 19 compostos, apresentando o D-limoneno como componente majoritário;

A determinação de resíduos de agrotóxicos indicou a presença de 0,057 mg/kg do composto Clorpirifós, não apresentando nenhum dos demais resíduos analisados; através dos valores de IDA e LMR, pode-se inferir que resíduo do composto encontrado não influencia a obtenção dos coprodutos obtidos a partir do óleo essencial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABURTO, Lucy Doris C. Microencapsulação de óleo essencial de laranja por atomização. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. Campinas, SP. 1995.
2. AGOSTI, Aline. Valorização do Resíduo Orgânico Casca de Laranja na Obtenção de Óleos Essenciais. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Alimentos). Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, RS, 2011.
3. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Nota Técnica de Esclarecimento sobre o Risco de Consumo de Frutas e Hortaliças Cultivadas com Agrotóxicos. Brasília, 2007.
4. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABRELPE. Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2011. São Paulo – SP, 2011.
5. CARDOSO, Maria Helena W. M.; BASTOS, Lúcia Helena P.; NEVES, Tatiane S.; ABRANTES, Shirley. Implementação da técnica de extração de dispersão da matriz em fase sólida (“MSPD”) para determinação de resíduos de agrotóxicos em laranjas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. 24(2): 298-302. Campinas, 2004.
6. FERNANDES, Iara Janaína; AGOSTI, Aline; KIELING, Amanda Gonçalves; BREHM, Feliciane Andrade. Extração de óleos essenciais a partir de resíduos orgânicos para produção de sabonetes por uma associação de economia solidária. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre, 2011.
7. FERNANDES, Raquel Esteves; CARDOSO, Manuela Gomes; HOFFMANN, Rejane Scopel. Aproveitamento da casca da laranja através da extração de óleos essenciais. 11º Congresso de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia. Ijuí, 2006.
8. FERSOL. FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico. Produto: CLORPIRIFOS FERSOL 480 CE. 2004.
9. FIGUEIREDO, Cristina. Aplicação de plantas aromáticas e óleos essenciais encapsulados em produtos lácteos. Relatório de Estágio. Instituto Politécnico de Coimbra. Escola Agrária. Coimbra, 2010.
10. GOMES, M. S.; CARDOSO, M. G.; MACHADO, S. M. F.; MALLETT, A. C. T.; MIRANDA, C. A. S. F.; ANDRADE, J.; SILVA, L. F.; TEIXEIRA, M. L. Caracterização Química do Óleo Essencial Extraído das Cascas de Laranja e Atividade Antioxidante Utilizando Dois Métodos de Análise. 50º Congresso Brasileiro de Química. Cuiabá, MT. 2010.

11. GORENSTEIN, Ossir. Monitoramento de resíduos de agrotóxicos em frutas e hortaliças frescas comercializadas na CEAGESP: análise de resultados de 2003. Informações Econômicas, v.34, n.10. São Paulo, 2004.
12. MARÓSTICA JÚNIOR, Mário Roberto; PASTORE, Gláucia Maria. Biotransformação de Limoneno: Uma Revisão das Principais Rotas Metabólicas. **Química Nova**, Vol. 30, No. 2, 382-387, 2007.
13. MORI, Manoel Nunes. Descontaminação de Embalagens de Clorpirifós Utilizando o Processo de Oxidação Avançada por radiação Ionizante. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.
14. NEVES, M. F. O retrato da citricultura brasileira. Elaborado por Markestrat - Centro de Pesquisa e Projetos em Marketing e Estratégia. São Paulo, 2010.
15. QIAO, Y.; XIE, B.J.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; FAN, G.; YAO, X.L.; PAN, S.Y. Characterization of Aroma Active Compounds in Fruit Juice and Peel Oil of Jincheng Sweet Orange Fruit (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) by GC-MS and GC-O. **Molecules** vol. 13, 1333-1344. 2008.
16. REZZADORI, K.; BENEDETTI, S. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. 2º International Workshop In Advances In Cleaner Production. São Paulo, 2009.
17. SANTOS, A. C. A; SERAFINI, L. A; CASSEL, E. Estudos de processos de extração de óleos essenciais e bioflavonóides de frutas cítricas. Caxias do Sul, 2003. 112p.
18. SOUSA, Aline Ellen Duarte de. Atividade antifúngica de óleos vegetais no controle de podridão por fusarium em melão e fusariose em abacaxi. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia: Área de concentração em Agricultura Tropical). Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró, 2011.