

EXTRAÇÃO DO LIMONENO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS UTILIZANDO MICRO-ONDAS

Fernanda Furtunato Guerieri ¹; Renata Borges do Nascimento ²; Edmilson Renato de Castro ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *O presente estudo visou avaliar o processo de extração do limoneno, um óleo essencial presente em cascas de laranja através de duas formas de aquecimento: por micro-ondas e por resistências elétricas e as variáveis abordadas foram o tempo de processamento e rendimento de reação. O controle analítico foi acompanhado por cromatografia a gás. Os resultados obtidos mostram que a extração utilizando aquecimento por resistência elétrica apresentou um maior rendimento em limoneno para o tempo de 50 minutos de extração enquanto que para o tempo de 70 minutos, a irradiação de micro-ondas apresentou-se mais vantajosa. A principal conclusão deste estudo mostrou que foi possível realizar a extração de limoneno de cascas de laranja por arraste a vapor utilizando micro-ondas como fonte de calor.*

Introdução

A escassez de recursos naturais, a ameaça de problemas ambientais e a elevada produção de resíduos, faz com que cada vez mais se busque alternativas para o aproveitamento de diversos resíduos entre eles os agroindustriais. Atualmente a indústria de laranja gera a cada tonelada processada, 30% de resíduos, composto por cascas, sementes e bagaço (Zema, et al., 2018), os quais possuem alto valor agregado, podendo ser extraído desses resíduos óleos essenciais, como o limoneno, objeto deste estudo, pectina, entre outros compostos (Rezzadori, Benedetti, 2009). Estes, quando tratados em uma biorrefinaria podem ser valorizados, como por exemplo obtendo-se o limoneno, composto com grande potencial de aplicação, podendo ser empregado em indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos (Auta, et al., 2018).

Tendo em vista que o Brasil está entre os maiores produtores mundiais de frutas cítricas, no qual a laranja é a principal (Rezzadori, Benedetti, 2009), é de grande importância a utilização de métodos eficientes e viáveis para a extração dos compostos, entre eles o limoneno desses resíduos.

Os métodos tradicionais de extração, como por exemplo a extração por arraste de vapor utilizando resistência elétrica, apresentam alto custo e gasto de energia, e na maioria das vezes, os resíduos gerados por estes processos são utilizados como complemento de ração animal ou até mesmo descartados (Rezzadori, Benedetti, 2009). As formas de descarte desses resíduos são de alto custo, insuficientes e comprometem o meio ambiente, sendo as principais os aterros e a incineração (Zema, et al., 2018).

Recentemente, novos métodos de extração de óleos essenciais, estão em desenvolvimento como por exemplo, destilação acelerada por micro-ondas (MAD), destilação a vapor usando micro-ondas (MSD) e extração assistida por ultrassom (SAE) (Zema, et al., 2018). Além disso, algumas das alternativas adotadas pelas indústrias para minimizar o problema de descarte dos resíduos é o uso de microrganismos como agentes redutores de matéria orgânica (Rezzadori, Benedetti, 2009).

Diversas vantagens são apresentadas no uso da energia gerada por micro-ondas para aquecimento em sínteses orgânicas quando comparada a aquecimentos convencionais, como maiores rendimentos, seletividade e menor tempo de reação. (Sanseverino, 2002).

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas com frequência que pode variar de 0,3 a 300 GHz. Há dois principais mecanismos de transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é a rotação dipolo, a qual ocorre o alinhamento das moléculas (dipolos permanentes ou induzidos) com a presença do campo eletromagnético, com frequência de

2,45 GHz oscilando $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, e quando este é removido as moléculas desordenam-se novamente e a energia que havia sido absorvida no alinhamento é dissipada em forma de calor. O segundo mecanismo é a condução iônica, sob ação de um campo eletromagnético há migração de íons dissolvidos que causam fricção, o que gera calor, ~~isso~~ e este fenômeno depende da condutividade dos íons dissolvidos, tamanho da carga e a interação deles com o solvente (Sanseverino, 2002).

As cavidades de micro-ondas podem ser classificadas em dois tipos: monomodais e multimodais. Nas monomodais as radiações de micro-ondas se deslocam em apenas um sentido, tornando-as mais homogêneas, porém, segundo a literatura técnica, são utilizadas apenas em laboratório por conta de seu tamanho reduzido. As multimodais, a distribuição eletromagnética é mais heterogênea e a direção das micro-ondas é desorganizada em seu interior, além de fácil construção e portanto mais viável economicamente. Estas características as tornam a mais utilizada para diversas finalidades, entre elas a extração. (Leadbeater, McGowan, 2013)

Os materiais podem ser classificados de acordo com sua interação com o campo de micro-ondas. Sendo eles, os transparentes, os quais não absorvem e oferecem total passagem da radiação, os opacos, que refletem as ondas, os absorvedores e por último os absorvedores mistos, este último é o mais proveitoso, pois faz um aquecimento seletivo (Chan et al., 2000).

Foi observado também em trabalho de Bustamante (2016) que em um estudo de extração de óleos essenciais de cascas de laranja no quais foram estudadas a potência de micro-ondas e tempo como variáveis, a primeira tem maior influência nos resultados de rendimento em produtos. Uma alternativa para reduzir os gastos de energia e aumentar o rendimento foi fazer a extração em duas etapas, na primeira utiliza-se uma alta potência para iniciar o processo de ebulição de forma mais rápida e depois uma menor potência, suficiente para manter a temperatura de ebulição da mistura. (Bustamante et al., 2016).

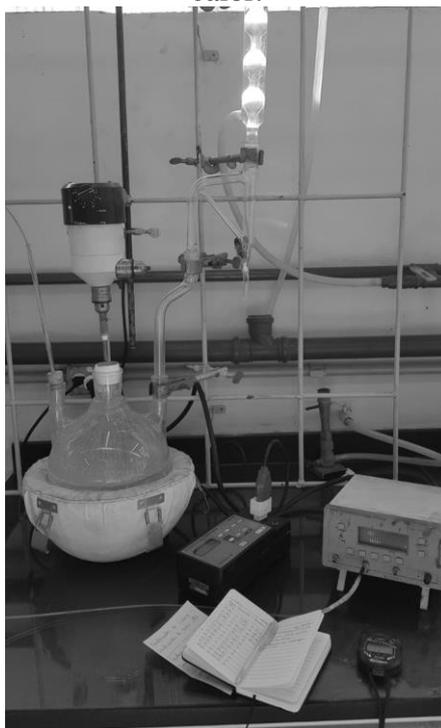
Com essa premissa, o principal objetivo deste estudo foi realizar a extração por arraste a vapor do limoneno de cascas de laranja utilizando micro-ondas, como fonte de aquecimento, e verificar sua eficiência quando comparado ao aquecimento elétrico. E como objetivo secundário, analisar possíveis aplicações do resíduo sólido das cascas de laranja depois da extração do limoneno.

Materiais e Métodos

Materiais

A extração do limoneno foi realizada por duas formas de aquecimento: por resistência elétrica e por micro-ondas. Na primeira, foi utilizado uma manta de aquecimento tipo ninho modelo 656, marca Fisatom, com um balão de fundo redondo de 5 L com três bocas 24/40. Este balão foi conectado a um aparelho de Clevenger e a um condensador de refluxo, tipo Allihn. Um agitador mecânico, marca Fisatom com haste em vidro e pá no formato meia lua de Teflon, foi utilizado para a homogeneização do meio. Ainda, a medição da temperatura foi realizada com fibra óptica modelo TMI 4, marca FISO e a potência da manta foi determinada através de um medidor de potência modelo MCP5000, marca Yokogawa. A Figura 1 apresenta o equipamento de extração utilizando resistências elétricas como fonte de calor.

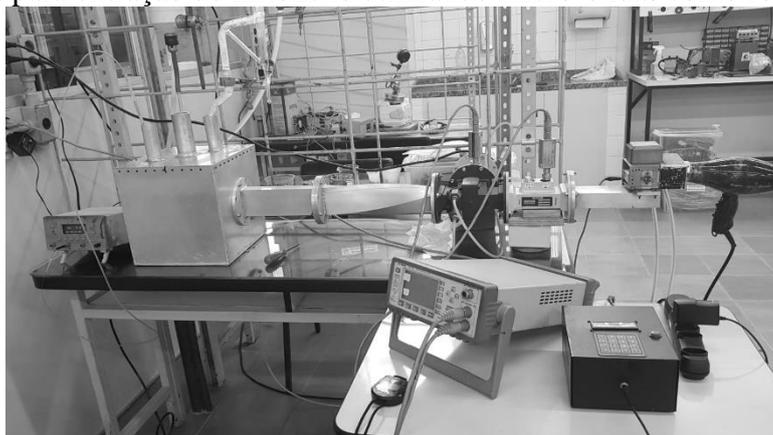
Figura 1 – Sistema para extração do limoneno utilizando resistências elétricas como fonte de calor.



Na segunda forma de aquecimento, por micro-ondas, utilizou-se um protótipo desenvolvido pelo Laboratório de Micro-ondas. Este equipamento consiste em uma cavidade cúbica multimodal, com volume de 27 L, que acoplada a ela, o sistema reacional identido ao utilizado no aquecimento por resistências elétricas e o sistema de geração e controle das micro-ondas, que consiste basicamente em guias de ondas para transporte, circulador para proteção, acopladores direcionais para registro, carga d'água para absorção da energia em excesso e um conjunto gerador de micro-ondas, composto por um magnetron doméstico, com potência máxima de 1 kW, fonte de alta tensão e painel de controle. Para leitura das potências de micro-ondas irradiadas e refletidas durante o experimento, um power meter E4419B com dois canais, marca Agilent foi utilizado.

Na preparação da mistura do resíduo de laranja com água destilada utilizou-se uma balança analítica modelo BK8000, marca Gehaka e um liquidificador tipo LQL.4, marca Metvisa, para triturar as cascas. Após a extração a mistura de água e limoneno, foi separada utilizando-se um funil de separação de 125 mL e uma proveta graduada de 10 mL para aferir o volume obtido. A análise quantitativa das amostras de limoneno foi realizada por um cromatógrafo a gás, modelo 2030, marca Shimadzu. Também determinou-se o teor de carbono fixo contido na casca da laranja seca após a extração do limoneno, de acordo metodologia descrita pela norma ABNT 16072.

Figura 2 – Sistema para extração do limoneno utilizando micro-ondas como fonte de calor.



Métodos

As cascas de laranjas foram extraídas de laranjas tipo perâ, e para a realização dos ensaios separou-se as mesmas em lotes de aproximadamente 500 g cada, armazenadas hermeticamente em sacos plásticos, e congeladas para posterior processamento. O método empregado para extração do limoneno foi a destilação por arraste a vapor e este tipo de operação unitária é aplicada quando se tem uma mistura de líquidos imiscíveis.

Para cada ensaio, um lote com as cascas de laranja foi descongelado até temperatura ambiente, previamente triturado com 2 L de água destilada por 1 min e a mistura obtida foi considerada como a carga inicial dos ensaios. Além da comparação entre os métodos de aquecimento, também foi analisado o tempo total para a extração, tendo duas condições, 50 e 70 minutos e o monitoramento da temperatura para posterior comparação entre os dois métodos térmicos.

O princípio básico de funcionamento de uma extração descreve que, quando a mistura atinge seu ponto de ebulição, o óleo essencial é arrastado com o vapor d'água, sendo condensado tornando-se a mistura vaporizada novamente líquida e por fim retida no aparelho de Clevenger, um dispositivo com a função de impedir que o limoneno retorne para o balão extrator. Após o tempo pré-estabelecido para o ensaio, a mistura, água e limoneno, foi transferida para um funil de separação, no qual foi mantida por 10 minutos para separação completa das fases imiscíveis, e o volume do limoneno extraído é quantificado.

Um planejamento fatorial 2^2 completo, com duas réplicas, apresentado na Tabela 1, foi realizado, e as variáveis estudadas foram o tipo e o tempo de aquecimento, e a variável resposta obtida foi o volume de limoneno extraído. O estudo da significância e efeito das variáveis sobre a resposta foi realizado com auxílio do software Minitab, considerando um nível de confiança de 95 %.

Tabela 1 - Condições experimentais para extração do limoneno.

Ensaio	Tipo de aquecimento	Tempo (min)
1	Micro-ondas (+)	70 (+)
2	Micro-ondas (+)	70 (+)
3	Micro-ondas (+)	50 (-)
4	Micro-ondas (+)	50 (-)
5	Resistência elétrica (-)	70 (+)
6	Resistência elétrica (-)	70 (+)
7	Resistência elétrica (-)	50 (-)
8	Resistência elétrica (-)	50 (-)

Cromatografia a gás

As amostras de limoneno extraídas foram analisadas via cromatografia a gás, utilizando uma coluna Carbowax com 30 m de comprimento, que possui fase estacionária polar composta de polietilenoglicol. As condições operacionais empregadas no cromatógrafo são expressas na Tabela 2, utilizando hélio como gás de arraste.

Tabela 2 - Método empregado no cromatógrafo gasoso.

Cromatografia a gás	
Volume de amostra	0,1 µL
Temperatura no injetor	250 °C
Temperatura no detector FID	250 °C
Temperatura inicial	70 °C por 2 min
Rampa	5 °C/min até 100 °C; 100 °C por 3 min
Tempo total da corrida	11 min
Split	20:1

O resíduo da laranja após extração do limoneno foi separado por filtração a vácuo e seco em estufa a 105 °C.

Teor de carbono fixo

Para determinação de carbono fixo no resíduo da casca de laranja seca após a extração do limoneno, utilizou-se a norma ABNT 16072 (Determinação de Carbono Fixo). Inicialmente a faixa granulométrica utilizada nesta análise foi a que transpôs a peneira 60 ABNT. Esta metodologia analítica contempla analisar o teor de cinzas, o teor de materiais voláteis e propriamente o carbono fixo.

Na determinação do teor de cinzas (CZ) o resíduo foi previamente seco na estufa, peneirado, pesado em uma balança analítica, 1,0 g em um cadinho calcinado e tarado. Após esta etapa foi para uma mufla, pré-aquecida à 700 °C, durante 4 horas, resfriado em dessecador até temperatura ambiente, e em seguida pesado novamente para obtenção da massa final. Esse teste foi realizado em quadruplicata. A porcentagem de cinzas presente na amostra foi calculado de acordo com a Equação 1

$$CZ = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \quad (1)$$

No qual:

CZ = teor de cinza (%);

m_1 = massa do cadinho (g);

m_2 = massa do cadinho + amostra após queima (g);

m = massa da amostra (g);

Na determinação do teor de materiais voláteis (MV), colocou-se na porta da mufla, à 900 °C, quatro cadinhos calcinados e tarados com tampa e 1,0 g do resíduo em estudo por 3 minutos. Após esta etapa os cadinhos foram inseridos no interior da mufla, por mais 7 minutos, transferindo-se todos os cadinhos para um dessecador para resfriamento até a temperatura ambiente e posterior pesagem. O teor de matérias voláteis presente na amostra foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$MV = \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100\% \quad (2)$$

No qual:

- MV = teor de materiais voláteis (%);
- m_2 = massa do cadinho + amostra inicial (g);
- m_3 = massa do cadinho + amostra final (g);
- m = massa da amostra (g);

Na determinação do teor de carbono fixo (CF) presente na amostra, utilizou-se os valores determinados nas análises para o teor de cinzas e para os materiais voláteis e foi calculado de acordo com a Equação 3:

$$CF = 100 - (CZ + MV) \quad (3)$$

No qual:

- CF = teor de carbono fixo (%);
- CZ = teor de cinza (%);
- MV = teor de materiais voláteis;

Resultados e Discussão

Extração do limoneno

A Tabela 3 apresenta os resultados ao lado do delineamento experimental obtidos no processo de extração do limoneno utilizando as duas formas de aquecimento.

Tabela 3 - Extração do limoneno

Ensaio	Tipo de aquecimento	Tempo (min)	Volume de limoneno obtido (mL)	Média (mL)	Desvio Padrão
1	Micro-ondas (+)	70 (+)	1,4	1,40	0,00
2	Micro-ondas (+)	70 (+)	1,4		
3	Micro-ondas (+)	50 (-)	1,0	1,05	0,07
4	Micro-ondas (+)	50 (-)	1,1		
5	Resistência elétrica (-)	70 (+)	1,2	1,20	0,00
6	Resistência elétrica (-)	70 (+)	1,2		
7	Resistência elétrica (-)	50 (-)	1,6	1,65	0,07
8	Resistência elétrica (-)	50 (-)	1,7		

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas médias de aquecimento obtidas nos testes do planejamento fatorial.

Figura 4 – Médias das curvas de aquecimento ao longo do tempo utilizando aquecimento por resistências elétricas.

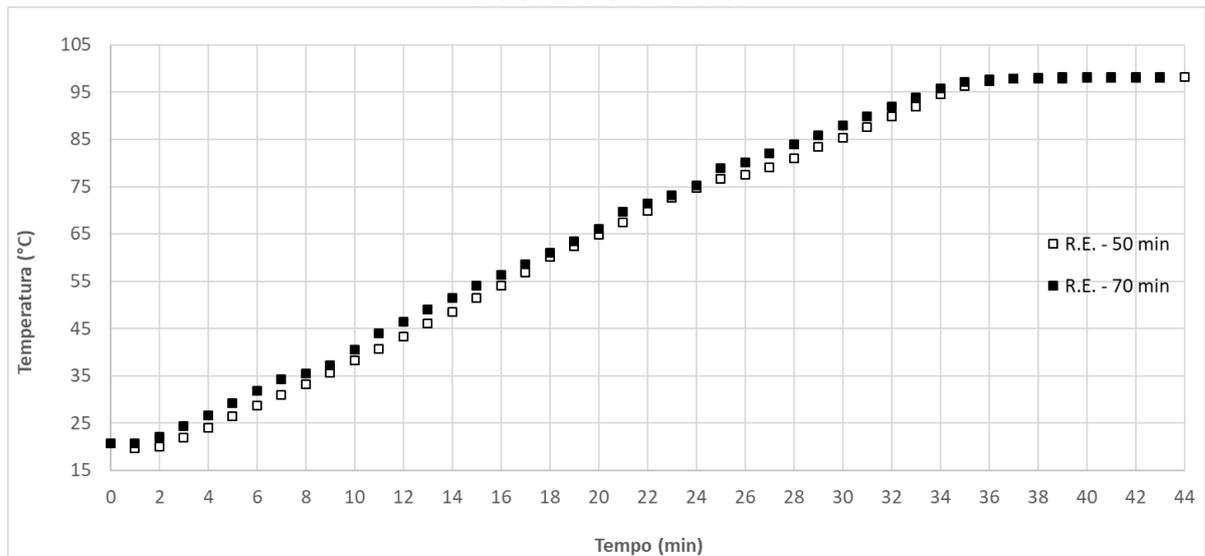
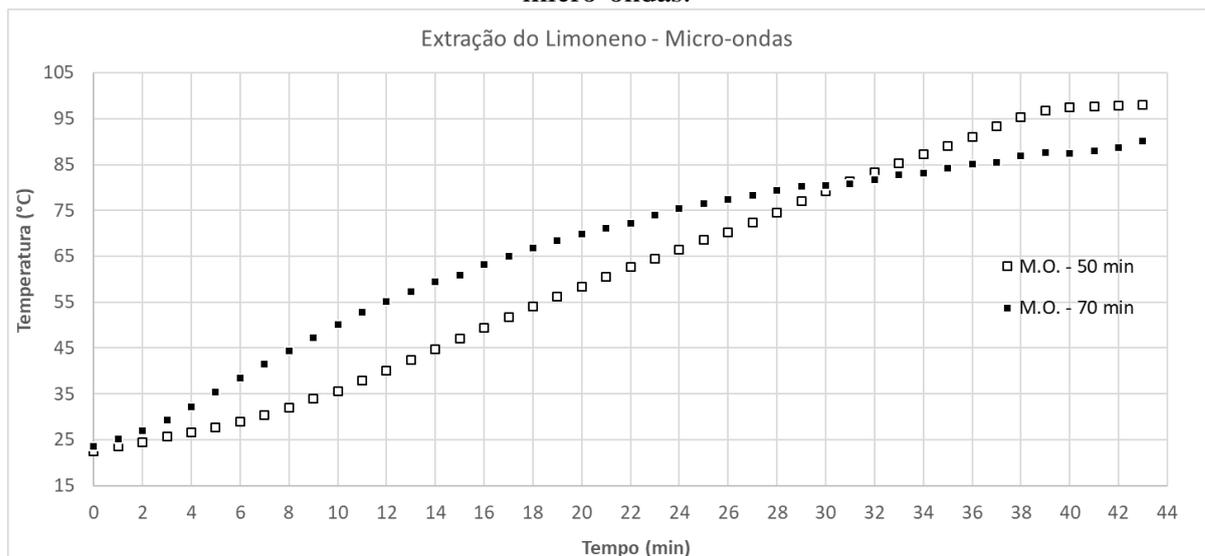


Figura 5 - Médias das curvas de aquecimento ao longo do tempo utilizando aquecimento por micro-ondas.

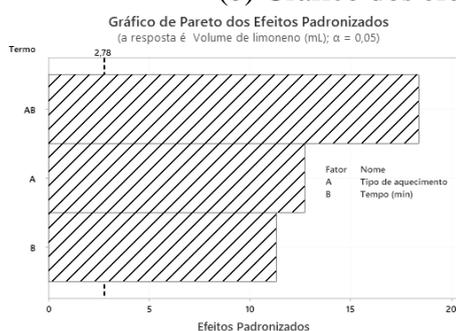


A partir das Figuras 4 e 5 é possível verificar que os comportamentos das curvas de aquecimento para os dois casos são diferentes. No aquecimento elétrico observa-se que após 35 min de aquecimento, tanto para os testes com 50 e 70 min, a mistura atinge um patamar de temperatura, que seria o ponto de ebulição do meio reacional. Já para o aquecimento com micro-ondas nota-se para os testes realizados com 70 min, o patamar é alcançado com 39 min, enquanto que para os testes de 50 min não se atingiu o patamar. Outro ponto a ser observado é a diferença no comportamento das curvas realizadas com aquecimento de micro-ondas, mesmo fornecendo-se quantidades de energia similares o aumento de temperatura em função do tempo se apresentou de forma diferente. Isso pode ter ocorrido devido à instabilidade válvula de micro-ondas

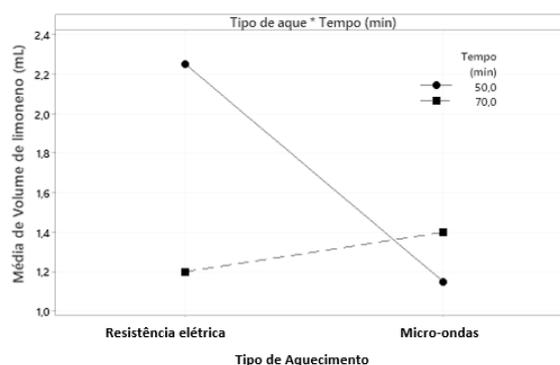
Análise estatística

Os gráficos de Pareto e de interações são apresentados na Figura 6, nos quais as variáveis e interações estatisticamente significativas se localizam à direita do limiar de significância ($p < 0,05$) na Figura 6(a).

Figura 6 – (a) Gráfico de pareto das variáveis estudadas
(b) Gráfico dos efeitos principais entre as variáveis



(a)



(b)

Analisando a Figura 6(a) verifica-se que a variável tipo de aquecimento apresentou efeito estaticamente significativo, porém a interação tempo e tipo de aquecimento apresenta maior efeito.

A partir da Figura 6(b) nota-se que os testes realizados com 50 minutos, o aquecimento por resistência elétrica apresentou um maior volume de limoneno quando comparado com micro-ondas. Já para o tempo de 70 minutos ocorreu o contrário, micro-ondas apresentou um maior volume de limoneno obtido. Esse fato pode ter ocorrido porque nos ensaios realizados com micro-ondas, o aquecimento foi intermitente, ou seja, foi fornecido uma potência maior que 520 W, para que a média da potência efetiva enviada para a mistura ao final do ensaio atingisse uma potência próxima a utilizada no aquecimento por resistências elétricas.

Cromatografia a gás

A Figura 7 apresenta um cromatograma característico dos produtos obtidos na extração. Nota-se que há um grande pico, que destaca-se no tempo de retenção de 3,6 min e, segundo a literatura técnica, representa o limoneno (Bustamante et al., 2016). Também observa-se diversos outros picos menores, que são outras substâncias que se formam em menor quantidade, como outros monoterpenos e monoterpenos oxigenados não podendo ser identificados por não haver padrões de referência para comparação dos tempos de retenção.

Com o cromatógrafo foi possível determinar a porcentagem de cada composto separado em relação ao volume total injetado. Sendo assim, foi possível obter a porcentagem de cada composto da mistura extraída, como apresentado na Tabela 4.

Figura 7 – Cromatograma característico de amostra de limoneno obtido

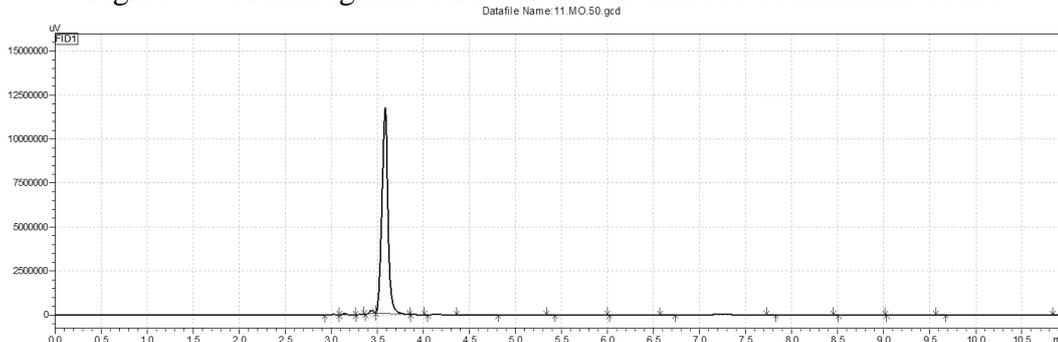


Figura 8 – Cromatograma de amostra de limoneno apresentando os picos de menor concentração

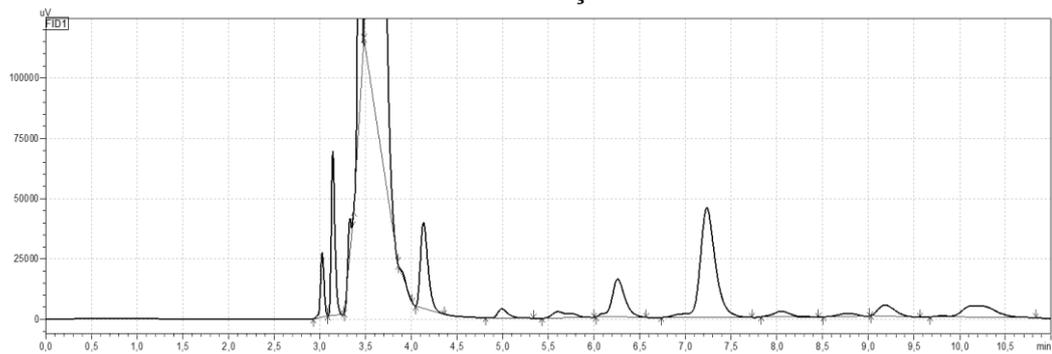


Tabela 4 - Relação entre tempo de retenção e área dos picos apresentados no cromatógrafo.

Pico	Tempo de retenção (min)	Área (%)
1	3,025	0,13
2	3,141	0,35
3	3,328	0,05
4	3,436	0,75
5	3,585	96,5
6	3,864	0,005
7	4,134	0,38
8	4,990	0,05
9	5,604	0,07
10	6,259	0,29
11	7,236	0,98
12	8,052	0,06
13	8,779	0,03
14	9,183	0,11
15	10,149	0,23

Na Tabela 5 nota-se que 96,5% do volume total injetado corresponde ao limoneno, e os outros 3,5% correspondem aos outros 14 compostos, que são outros monoterpenos como o mircenos e pineno, monoterpenos oxigenados como o linalol e o terpineol o que confirmam dados da literatura apresentado por Bustamante, et al., 2016.

Comparando as áreas dos cromatogramas das amostras de limoneno obtidas em cada ensaio verificou-se que não havia diferença na composição, através da comparação das áreas de cada experimento realizado, ao se utilizar os dois métodos de aquecimento.

Teor de carbono fixo

Para análise do carbono fixo contido no resíduo seco da laranja foram realizados, 4 réplicas do teste de umidade, teor de cinzas e teor de materiais voláteis, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados obtidos de umidade, teor de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo.

Amostra	Teor de cinza (%)	Teor de materiais voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
1	3,13%	72,48%	24,39
2	3,10%	73,08%	23,82
3	3,18%	72,86%	23,96
4	3,44%	72,67%	23,89

O resíduo da casca de laranja após a extração do limoneno, ainda pode ter possíveis aplicações ao invés de apenas ser descartado ao meio ambiente e usado em compostagem. Uma possibilidade de aplicação contemplada e não encontrada na literatura especializada, seria utilizá-lo como fonte de carbono em processos de redução carbotérmica de óxidos metálicos. Em outras palavras, utilizá-lo como agente redutor na produção de ferro gusa e para isso é de suma importância saber o teor de carbono fixo contido nele. O resultado médio obtido foi de 24 % de carbono fixo no resíduo. Este valor indica que maiores estudos, como rendimento, controle de emissão de fumos na atmosfera, entre outras variáveis, ainda deverão ser realizados para avaliar tecnicamente a efetiva aplicação desse substrato neste segmento industrial, mais já é possível afirmar que o valor de 24 % de CF obtido não o descarta inicialmente desta aplicação, pelo contrário, poderá ter um viés econômico positivo ao processo. Deste modo, essa seria uma aplicação sustentável, já que hoje em dia esse processo é feito com carvão mineral, coque de petróleo, entre outros, o que gera impactos ambientais como alta concentração de fumos na atmosfera além de não serem substâncias renováveis.

Conclusões

A principal conclusão desse estudo é que foi possível realizar a extração de limoneno de cascas de laranja por arraste a vapor utilizando micro-ondas como fonte de calor. A comparação entre as duas formas de aquecimento apresentou uma diferença entre os rendimentos de extração relacionados com o tempo de extração. Para os ensaios com o tempo de 50 minutos de extração, o aquecimento por resistências elétricas extraiu um volume de limoneno 30 % maior comparado ao aquecimento por micro-ondas e nos ensaios com 70 minutos de extração, o aquecimento por micro-ondas extraiu um volume 8 % maior comparado ao aquecimento elétrico. Os resultados da análise estatística apresentaram que o fator tipo de aquecimento e a interação entre os dois fatores estudados (tipo de aquecimento e tempo) são estatisticamente significativas, ou seja, influenciam sobre o rendimento em limoneno. Com estes resultados obtidos conclui-se nesta fase da pesquisa que o aquecimento por resistências elétricas apresentou melhor desempenho na extração ao se utilizar o tempo de 50 minutos enquanto que a irradiação de micro-ondas apresentou melhor resultado com 70 minutos.

Referências Bibliográficas

- ABNT – Associação Brasileira das Normas Técnicas – NBR16702 – 2018. Determinação de Carbono Fixo.
- Auta, M.; Musa, U.; Tsado, D.G.; Faruq, A.A.; Isah, A.G.; Raji, S.; Nwanisobi, C. (2018) Optimization of citrus peels D-limonene extraction using solvent-free microwave green technology. *Chemical Engineering Communications*, **205**, 789-796.
- Bustamante, J; Stempvoort, S; García-Gallarreta, M.; Houghton, J. A.; Briers, H. K.; Budarin, V. L.; Matharu, A.S.; Clark, J. H. (2016) Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. *Journal of Cleaner Production*, **137**, 598-605.
- Chan, T. V.; Chow T.; Reader, H. C. (2000) *Understanding microwave heating cavities*. Boston, Artech House.
- Leadbeater, N. E.; McGowan, C. B. (2013) *Laboratory Experiments using microwave heating*. New York, CRC Press.
- Rezzadori, K.; Benedetti, S. (2009) Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. *Food and Bioproducts Processing*, **90**, 606-614
- Sanseverino, A. M. (2002) Microondas em síntese orgânica. *Química nova*, **25**, 660-667.
- Zema, D.A.; Calabrò, P.S.; Folino, A.; Tamburino, V.; Zappia, G.; Zimbone, S.M. (2018) Valorisation of citrus processing waste: A review. *Waste Management*, **80**, 252-273.