

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS ERECHIM
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

CAROLINE BERTO

**EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NO
CONCEITO DE BIORREFINARIA**

ERECHIM

2024

CAROLINE BERTO

**EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NO
CONCEITO DE BIORREFINARIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de bacharel.

Orientador: Prof. Dra. Helen Treichel

ERECHIM

2024

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

, Caroline Berto
EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NO
CONCEITO DE BIORREFINARIA / Caroline Berto . -- 2024.
45 f.:il.

Orientadora: Professora Doutora Helen Treichel

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária,
Erechim,RS, 2024.

1. Resíduos agroindustriais na extração de
D-limoneno. 2. Métodos convencionais de extração de
D-limoneno. 3. Variáveis influentes na obtenção de
D-limoneno de resíduos de indústrias de alimentos. I. ,
Helen Treichel, orient. II. Universidade Federal da
Fronteira Sul. III. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CAROLINE BERTO

**EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NO
CONCEITO DE BIORREFINARIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de bacharel.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em DD/MM/AAAA.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Helen Treichel – UFFS
Orientadora

Prof.^a Dr.^a Suzana Bazoti – UFFS
Avaliador

Prof.^a Dr.^a Jéssica Mulinari – UFFS
Avaliador

Este trabalho é dedicado aos meus pais, os dois
maiores incentivadores das realizações dos
meus sonhos. Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar aos meus pais, que foram meus maiores apoiadores durante toda a jornada acadêmica. Sem o amor, incentivo e sacrifícios deles, não teria sido possível alcançar este momento tão significativo. Eles foram minha luz nos momentos mais obscuros e minha inspiração para persistir diante dos desafios.

Aos meus colegas e amigos, que compartilharam comigo não apenas as alegrias, mas também os desafios e dificuldades ao longo desses anos. Juntos, enfrentamos as provas, os trabalhos e os momentos de dúvida, sempre nos apoiando mutuamente e encontrando forças para seguir em frente.

Também quero expressar minha gratidão aos professores e orientadores, pela orientação, ensinamentos e paciência ao longo deste processo. Este apoio foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e para minha formação como profissional. Cada palavra de encorajamento, cada conselho e cada gesto de apoio foram essenciais nessa jornada. Muito obrigado a todos.

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar”
Josué 1:9

RESUMO

O Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo, ficando atrás apenas da China e Índia, detendo uma produção de 4,4% em relação às produções mundiais. Esse volume resulta em uma considerável geração de resíduos industriais, como cascas, bagaços e sementes. Aproximadamente 13% da produção de frutas global é perdida, para a América do Sul, este percentual atinge os 14,10%. Esses resíduos têm potencial como fonte de matéria-prima para a obtenção de óleos essenciais (OE), amplamente utilizados em diversas indústrias. Entre eles, destaca-se o D-limoneno, extraído principalmente de resíduos de frutas cítricas, mas também encontrado em outras fontes. O processo de extração envolve etapas como separação da biomassa, secagem, trituração e aplicação de métodos específicos. Embora um grande volume de conhecimento tenha sido gerado nos últimos anos, o entendimento da extração de D-limoneno em resíduos agroindustriais é ainda rudimentar. Assim, uma revisão bibliográfica foi realizada para analisar as fontes de obtenção de D-limoneno e métodos alternativos de extração, evidenciando a necessidade de desenvolver métodos mais eficientes e sustentáveis. Recomenda-se a aplicação de métodos que minimizem o uso de solventes e altas temperaturas, para obter um produto final de alta qualidade. Este estudo contribui para o avanço do conhecimento sobre a valorização de resíduos agroindustriais na produção de D-limoneno, destacando a importância de práticas sustentáveis e eficientes para o desenvolvimento econômico do setor.

Palavras-chave: óleos essenciais, resíduos de frutas, métodos de extração, sustentabilidade.

ABSTRACT

Brazil is the third largest fruit producer in the world, behind only China and India, accounting for 4.4% of global production. This volume generates considerable industrial waste, such as peels, pulps, and seeds. Approximately 13% of global fruit production is lost, and for South America, this percentage reaches 14.10%. These residues can potentially be raw material sources for obtaining essential oils (EOs), widely used in various industries. D-limonene stands out, mainly extracted from citrus fruit residues but also found in other sources. The extraction process involves biomass separation, drying, grinding, and applying specific methods. Although a large volume of knowledge has been built in recent years, the understanding of D-limonene extraction from agro-industrial waste is still rudimentary. A literature review was conducted to analyze sources of D-limonene extraction and alternative extraction methods, highlighting the need to develop more efficient and sustainable methods. Strategies that minimize solvents and high temperatures to obtain a high-quality final product are recommended. This study contributes to the advancement of knowledge on the valorization of agro-industrial waste in D-limonene production, emphasizing the importance of sustainable and efficient practices for the sector's economic development.

Keywords: Essential oils, fruit waste, extraction methods, sustainability.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
4 MÉTODOS ALTERNATIVOS NA EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO	13
4.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO	13
4.1.1 Limão	14
4.1.2 Laranja	15
4.1.3 Tangerina	16
4.1.4 Abacaxi	16
4.1.5 Manga	17
4.1.6 Banana	18
4.1.7 Blend de frutas e Processos Integrados	18
4.2 MÉTODOS ALTERNATIVOS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO	20
4.2.1 Prensagem a Frio	20
4.2.2 Enfleurage	21
4.2.3 Hidrodestilação	22
4.2.3.1 Hidrodestilação por arraste a vapor	22
4.2.3.2 Hidrodestilação por aparelho de Clevenger	23
4.2.4 Solventes	24
5 RESULTADOS	27
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Segundo dados da FAO (2023), o Brasil é o terceiro maior produtor de frutas do mundo, ficando atrás apenas da China e Índia, detendo uma produção de 4,4% em relação às produções mundiais. As frutas mais produzidas no Brasil, respectivamente, são laranja, banana, melancia e abacaxi, seguidas por uva, côco-da-baía, limão, manga, maçã e mamão, formando uma base agrícola de produção que ocupou, no ano de 2018, cerca de 2,3 milhões de hectares (DERAL, 2020).

Diante da grande quantidade de frutas cultivadas para alimento no país, por consequência, há uma grande geração de resíduos industriais relacionados a cascas, bagaços, sementes e outros componentes desses alimentos (Randolpho *et al.*, 2020). Segundo FAO (2024), aproximadamente 13% da produção de frutas global é perdida, para a América do Sul, este percentual atinge os 14,10%.

As centenas de milhares de toneladas de resíduos de frutas geradas pelas indústrias de alimentos acarretam em desafios significativos quanto a sua destinação (Mamma; Christakopoulos, 2014). Conforme contestado por Negro *et al.* (2016), resíduos industriais de frutas cítricas apresentam fatores como alto volume e complexidade química, biodegradabilidade, alto teor orgânico e baixo pH, além de produção de metano em condições anaeróbicas, que quando descartados inadequadamente na natureza, podem acarretar em sérias contaminações de solos, águas subterrâneas e superficiais, além de causar poluição atmosférica.

Alguns métodos de manejo consolidados na atualidade são a digestão anaeróbia, compostagem e incineração (Siddiqui *et al.*, 2021). Contudo, a questão da disposição desses resíduos motiva o desenvolvimento de métodos que visam gerenciá-los de forma mais eficiente, sustentável e econômica. Estas abordagens buscam agregar valor aos resíduos de frutas, ao mesmo tempo em que estabelecem práticas de gestão responsáveis, alinhadas com os princípios de sustentabilidade ambiental (Lin *et al.*, 2012).

Em consonância, estes resíduos podem ser uma fonte de matéria prima para obtenção de produtos a partir de seus óleos essenciais (OE), aplicados em diversos produtos da indústria de cosméticos, alimentos, bebidas, farmacêutica, de rações e de aromatizantes, além de apresentarem propriedades germicidas (Bora; Medha; 2020).

O conceito de biorrefinaria abrange processos como este, onde a ideia se baseia na utilização de matérias-primas renováveis e seus resíduos para gerar diversos produtos e

energia. Isso é realizado através de processos químicos ou biotecnológicos, com a meta de reduzir ao máximo a produção de resíduos e poluentes (Rodrigues, 2011).

Os OE são compostos bioativos voláteis que se resumem majoritariamente de a hidrocarbonetos e monoterpênicos, com altos níveis de insaturação e instabilidade frente a condições de luz, calor, oxidação e hidratação (Costa, 2022). Resíduos de cascas de frutas cítricas são reconhecidos como uma valiosa fonte de óleos essenciais, sendo o D-limoneno o principal representante (Lopresto *et al.*, 2014).

O D-limoneno, um hidrocarboneto cíclico insaturado, de fórmula química $C_{10}H_{16}$, é um composto de grande valor e amplamente utilizado em diversas indústrias atualmente (Wani *et al.*, 2021). Wani *et al.* (2021) contestaram que a atividade antimicrobiana de D-limoneno apresentou ação comparável aos antibióticos padrão, variando em eficácia conforme as diferentes diluições contra diferentes cepas testadas.

O processo de extração de D-limoneno envolve basicamente as etapas de separação da biomassa de resíduos de frutos a serem utilizados, secagem e trituração, para posteriormente aplicação de um processo específico de extração, no qual diferentes tipos de solventes, vapor d'água ou condições adversas de pressão e temperatura são utilizados para extrair os óleos essenciais (Santos *et al.*, 2022). Após, o óleo essencial é separado da água e outras impurezas por meio de um processo de purificação, onde o produto final é o D-limoneno puro, pronto para uso em uma variedade de aplicações industriais (Costa, 2022).

Embora um grande volume de conhecimento tenha sido gerado nos últimos anos, o entendimento da extração de D-limoneno em resíduos agroindustriais é ainda rudimentar. Ademais, especialistas acreditam que as biorrefinarias têm o potencial de se tornar uma indústria central no século XXI. Com o uso de tecnologias avançadas, essas biorrefinarias podem desencadear uma nova revolução industrial e alterar significativamente os paradigmas industriais (Rodrigues, 2011). Dito isso, esta revisão bibliográfica tem como objetivo analisar as potenciais fontes de obtenção de D-limoneno por meio de resíduos agroindustriais de indústrias alimentícias, além de avaliar as metodologias alternativas de extração deste hidrocarboneto. Assim, pretende-se discutir as técnicas com maior potencial de aplicação industrial em larga escala, bem como sua viabilidade econômica, considerando as diversas variáveis que influenciam na produção deste composto de alto valor agregado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo geral analisar a literatura disponível sobre as potenciais fontes de obtenção de D-limoneno por meio de resíduos agroindustriais, além de avaliar as metodologias alternativas de extração com potencial de aplicação industrial em larga escala, bem como sua viabilidade econômica, considerando as diversas variáveis influentes no processo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Identificar as principais fontes de extração de D-limoneno a partir de resíduos agroindustriais;
- Investigar os métodos alternativos de extração de D-limoneno, destacando suas vantagens e desvantagens;
- Analisar a viabilidade econômica das diferentes técnicas de extração em larga escala;
- Discutir os fatores que influenciam na eficiência da produção de D-limoneno, como composição do resíduo, tipo de extração, condições de processo, entre outros;
- Propor recomendações para otimizar o processo de extração de D-limoneno a partir de resíduos agroindustriais, visando a maximização da eficiência e redução dos custos;
- Contribuir para o avanço do conhecimento sobre a utilização de resíduos agroindustriais na produção de compostos de alto valor agregado, como o D-limoneno, incentivando práticas sustentáveis na indústria alimentícia.

3 METODOLOGIA

Para a construção deste trabalho, foi utilizada a revisão integrativa da literatura (Costa, 2022). O método de revisão integrativa é uma abordagem que permite a inclusão de pesquisas experimentais e quase experimentais, combinando literatura teórica e empírica para fornecer uma compreensão aprofundada de um tópico específico (Mendes; Silveira; Galvão, 2008). Esse método envolve a síntese de dados de várias fontes para definir conceitos, identificar lacunas em áreas de pesquisa, revisar teorias e analisar a metodologia de estudos sobre um tema particular. As revisões integrativas são valiosas para discussões sobre métodos de pesquisa e resultados, reflexões sobre estudos futuros, redução de incertezas em recomendações práticas, possibilitando generalizações precisas e facilitando a tomada de decisões para intervenções de cuidado eficazes e economicamente viáveis (Souza; Silva; Carvalho; 2010).

Seguindo a metodologia supracitada, a revisão de literatura foi organizada em cinco etapas:

1. Elaboração da pergunta norteadora;
2. Busca na literatura;
3. Coleta de dados;
4. Análise crítica dos estudos;
5. Discussão dos resultados.

Diante disto, a pergunta norteadora utilizada foi: "Quais são as variáveis primordiais que exercem influência na otimização do processo de extração de D-limoneno a partir de resíduos das indústrias de alimentos?"

Afim de abordar as compreensões sobre resíduos agroindustriais na extração de D-limoneno que perpassam a área da Biorrefinaria, bem como os métodos alternativos para extração de D-limoneno, optou-se utilizar como fonte de dados os sites *Scientific Electronic Library Online (SciELO)*, *Web of Science* e *Science Direct (Elsevier)*, *Springer* e Google Acadêmico, publicados preferencialmente a partir de 2018. Alguns artigos adicionados à discussão deste trabalho antecedem o período estimado devido à escassez de pesquisas e resultados analíticos feitos no período previamente estipulado. Foram incluídos artigos completos disponíveis nas plataformas acima citadas, escritos em português, inglês e espanhol.

Isso posto, a partir da escolha dos artigos, foi feita a leitura do título, palavras-chave e resumo a fim de identificar os trabalhos relacionados à utilização de resíduos agroindustriais para extração de óleos essenciais e/ou para extração de D-limoneno especificamente, métodos alternativos de extração de D-limoneno, comparação entre métodos, avaliação da viabilidade econômica e aplicação em escala industrial. Foram avaliados artigos completos disponíveis nos *sites* eletrônicos acima citados.

Assim, foram selecionados 46 artigos, dos quais emergiram categorias que permitiram fomentar reflexões a respeito das produções da área de biorrefinaria. Os artigos selecionados foram separados em duas diferentes categorias:

- I. Resíduos agroindustriais com potencial produção de D-limoneno;
- II. Métodos alternativos de extração de D-limoneno.

Os achados foram discutidos à luz da literatura científica, cuja análise contribuiu para embasar a revisão da literatura.

4 MÉTODOS ALTERNATIVOS NA EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO

4.1 D-LIMONENO

O D-limoneno é um composto orgânico encontrado em várias plantas, especialmente em frutas cítricas e cascas de pinheiro. Conhecido pela sua fórmula química 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno, este líquido incolor e oleoso tem um aroma marcante. Além disso, é mais comum nas cascas de frutas como limões e laranjas (Negro et al., 2016). Existem duas formas do composto limoneno: D-limoneno e L-limoneno, sendo o último mais presente em ervas (Mamma; Christakopoulos, 2014).

O D-limoneno é valorizado por sua estabilidade, resistência à água e propriedades como solvente biodegradável. Devido à sua baixa toxicidade, tem sido usado para substituir substâncias perigosas em diversos produtos industriais e agrícolas (Negro et al., 2016). Suas aplicações são variadas, desde aromatizantes para bebidas até produtos de limpeza doméstica. É amplamente utilizado como desengraxante para motores, engrenagens e pisos industriais (Wani et al., 2021).

Na área da química, o D-limoneno desempenha um papel crucial na produção de carvona, uma cetona terpênica amplamente utilizada na indústria alimentícia e na formulação de pastas de dentes. Pesquisas recentes também destacam suas possíveis capacidades como agente natural para redução dos níveis de colesterol, além de suas propriedades relaxantes e tranquilizantes (Costa, 2022).

Anualmente, cerca de 50.000 toneladas de D-limoneno são recuperadas como subproduto da indústria cítrica global, o que destaca sua importância e demanda no mercado. Comercializado principalmente como óleo essencial, o D-limoneno de laranja tem um custo aproximado de R\$ 50,00 por 100 mL (Marco *et al.* 2021).

Além disso, para Santos *et al.* (2022), o D-limoneno encontra aplicação na indústria de cosméticos, sendo utilizado como fragrância natural em colônias, loções, xampus e desodorantes, o que demonstra sua versatilidade e ampla utilização.

4.2 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO

Os resíduos de frutas, quando gerados em grande quantidade, constituem potenciais fontes de contaminação do solo, da água e da atmosfera, além de comprometerem a estética dos locais afetados (Mamma; Christakopoulos, 2014). Conforme discutido anteriormente, métodos como incineração e digestão anaeróbica foram considerados para mitigar esses

impactos, promovendo a responsabilidade ambiental por parte das grandes corporações e garantindo a regularização ambiental das atividades industriais. No entanto, devido à necessidade de investimentos financeiros significativos e à concorrência por espaço com atividades produtivas, esses métodos não foram amplamente implementados até o momento (Siqueira et al., 2020).

Atualmente, segundo Santos *et al.* (2022), a maior parte desses resíduos é destinada a aterros sanitários, o que representa um custo para as corporações geradoras. Esses aterros precisam adotar diversas medidas de controle, uma vez que os resíduos depositados em grandes quantidades possuem alto teor de matéria orgânica, características ácidas, produzem metano em condições anaeróbicas e emitem odores desagradáveis (Mamma; Christakopoulos, 2014).

Considerando as possibilidades de gerenciamento mais adequado desses resíduos, a extração de D-limoneno surge como uma alternativa viável (Siqueira et al., 2020). Esta prática não apenas reduz os custos das empresas, como também gera uma nova fonte de receita, além de fortalecer a posição das corporações em termos de responsabilidade ambiental. Dessa forma, as empresas podem destacar-se em meio às discussões ambientais contemporâneas, garantindo visibilidade e aderência aos movimentos que buscam renovar a indústria atual (Marco *et al.* 2021).

O D-limoneno pode ser extraído principalmente de resíduos de frutas cítricas, mas também existem relatos na literatura sobre sua obtenção a partir de outras espécies de frutas, com características distintas às dos citrinos (Mamma; Christakopoulos, 2014). Segundo Ibáñez, Sanchez-Ballester e Blázquez (2020), o limoneno já foi encontrado em cerca de 300 tipos de óleos essenciais de plantas.

Além do tipo de planta, fatores específicos da característica do fruto, como genética, estágio de maturação e condições de cultivo, são compreendidos como fatores que também podem influenciar diretamente na concentração dos compostos voláteis de interesse (Siqueira et al., 2020). A influência destes fatores no rendimento de extração de D-limoneno será discutida nos próximos tópicos.

Este tópico visa identificar resíduos agroindustriais com potencial para a produção de D-limoneno, com ênfase na valorização desses resíduos e na obtenção de subprodutos de alto valor agregado. De acordo com a literatura consultada, frutas como limão, laranja, tangerina, manga, abacaxi e banana são as mais exploradas para extração de D-limoneno. Os próximos tópicos abordam cada uma delas com mais detalhes.

4.1.1 Limão

O limão, pertencente à família *Rutaceae* e ao gênero *Citrus*, totalizou aproximadamente 20,1 toneladas de produção no Brasil em 2018, sendo as variedades de Limão Tahiti e Limão Siciliano, as mais comuns no país (DERAL, 2020). Segundo Mendonça *et al.* (2006), 49,8% do peso de cada fruto corresponde a resíduos de bagaço e casca, e os outros 50,2% são referentes ao suco provido das glândulas.

A composição fundamental do limão consiste em três componentes principais: flavedo, albedo e bagaço. O flavedo e o albedo constituem as partes mais externas, sendo o flavedo composto pela casca e o albedo pela camada mais externa comestível do fruto. A polpa, ou bagaço, corresponde a cerca de 50% do peso total do limão, e frequentemente é descartada como resíduo sem valor agregado (Mendonça *et al.*, 2006). Este fruto é uma das fontes mais tradicionais para a extração de D-limoneno (Oliveira, 2020), de modo que este composto volátil é o componente encontrado em maior quantidade nos resíduos de limão, com uma concentração variando entre 48% e 70%, segundo González-Mas *et al.* (2019), mas podendo atingir até 95%, de acordo com Lopresto *et al.* (2014).

O estudo realizado por Colecio-Juárez *et al.* (2012) investigou a extração de D-limoneno e outros componentes da casca de *Citrus limetta* Risso (Limão Doce), analisando quatro estágios de maturação: verde intenso, verde, amarelo e amarelo intenso. O estágio de maturação mais avançado, apresentou a maior produção e concentração de D-limoneno, cerca de 78%, comparado a 66% no estágio menos amadurecido. Isso ocorreu quando a fruta estava com uma coloração amarela intensa, evidenciando a influência do grau de maturação na composição dos compostos extraídos.

Mendonça *et al.* (2006) analisaram os componentes fisiológicos do Limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka), sendo eles umidade, proteína, extrato etéreo, cinzas, fibra bruta, fibra em detergente ácido, pectina e vitamina C, a fim de avaliar as potencialidades da fruta frente a aplicações nos diferentes setores industriais. Foram identificadas grandes potencialidades de obtenção de D-limoneno a partir do bagaço do limão, sendo notificada uma necessidade de estudos mais específicos a respeito.

Embora a maioria dos estudos se concentre na obtenção de D-limoneno a partir do flavedo ou casca do limão, Lopresto *et al.* (2014) destacam que o bagaço em conjunto com o albedo representa a segunda maior porção dos resíduos gerados pelas indústrias de alimentos e bebidas, e possuem um potencial significativo na obtenção de óleos essenciais. No entanto, são necessários mais estudos para consolidar esta hipótese.

Além disso, a utilização de resíduos de limão, como a casca, para extração de D-limoneno foi destacada em estudos anteriores (Colecio-Juárez *et al.*, 2012). Isso demonstra o potencial de valorização de resíduos cítricos, contribuindo para a redução do impacto ambiental e oferecendo uma alternativa mais adequada para a destinação de resíduos industriais.

4.1.2 Laranja

A laranja, fruto da laranjeira (*Citrus sinensis*), pertencente à família *Rutaceae*, é uma importante fonte de óleos essenciais, especialmente os óleos cítricos, que possuem alto valor comercial devido às suas diversas aplicações industriais. O óleo essencial de laranja é amplamente utilizado nas indústrias para aromatização de bebidas e alimentos, produção de fragrâncias em perfumes e cosméticos, bem como em aromatizantes para ambientes e produtos de limpeza. O D-limoneno é o principal componente desse óleo, representando cerca de 90% de sua composição, e pode ser obtido com alto grau de pureza (Negro *et al.*, 2016).

Cerca de metade do volume total de laranjas corresponde a resíduos, com os principais componentes sendo água (80%), açúcares, celulose, hemicelulose, pectina e limoneno (Pires; Ribeiro; Machado, 2018). O óleo essencial extraído das cascas de laranja é geralmente claro e incolor, indicando a ausência de pigmentos ou ceras, ao contrário dos óleos comerciais disponíveis, que podem apresentar um tom amarelo pálido devido a contaminações durante processos industriais de prensagem a frio (Pires; Ribeiro; Machado, 2018).

O estudo de Siqueira *et al.* (2020) utilizou resíduos de cascas de laranjas Valência (*Citrus sinensis Osbeck*) em duas fases de maturação: verde e madura. Através de cromatografia gasosa acoplada ao espectrofotômetro de massas, os autores identificaram que o D-limoneno está presente em maior quantidade na porção madura, com proporção de 87,10%, enquanto na porção verde essa proporção é de 85,36%.

O estudo de Alexandrino *et. al* (2007), evidenciou que são cerca de 80 milhões de toneladas/ano de laranjas produzidas pelo globo. Em consonância, Siqueira *et al.* (2020) alega que cerca de 50% do volume deste fruto corresponde a resíduos de bagaço, cascas e sementes, que são descartados sem valor agregado.

O óleo essencial de laranja é encontrado em maior quantidade nas cascas, especialmente no flavedo, a camada externa da fruta, onde se localizam as glândulas secretoras responsáveis pela produção de substâncias que afastam predadores (Negro *et al.*, 2016).

Pesquisas como a de Lopresto *et al.* (2014) destacam a importância da seleção criteriosa da matéria-prima para maximizar o rendimento do D-limoneno. (Siqueira *et al.*, 2020) consolidam este pensamento ao avaliar a extração em estágios de maturação diferentes, o que abre mais possibilidades para potencializar a extração deste composto, deixando os processos industriais de extração mais eficientes.

4.1.3 Tangerina

As tangerinas, de nome botânico *Citrus reticulata* e pertencentes à família Rutaceae, são integrantes do grupo de citrinos e possuem concentração aproximada de 32 a 45% de limoneno no geral. Em particular, a tangerina de variedade Cravo apresenta dados de concentração de até 70%, segundo Teixeira, Marques e Pio (2014).

O projeto de Siqueira *et al.* (2020) avaliou os compostos presentes em resíduos de cascas de Mandarina, sendo apresentada concentração de aproximadamente 60% de limoneno, além de ter sido identificada variação deste componente de acordo com o estágio de maturação da fruta, sendo na versão madura notada uma maior concentração do composto.

Os óleos essenciais de tangerinas são comumente usados em perfumaria e cosméticos devido às suas fragrâncias agradáveis e potenciais benefícios para a pele. Esses óleos essenciais são utilizados como aromatizantes em alimentos e bebidas, realçando o sabor e o aroma de vários produtos. Ademais, OE de bergamota encontram aplicações em produtos farmacêuticos e de tabaco como agentes aromatizantes (Teixeira; Marques; Pio, 2014).

Devido ao menor índice de rendimento na extração de limoneno quando comparadas a outras frutas, as tangerinas são incorporadas aos processos de extração por meio de um *blend/mix* de frutas, uma estratégia de otimização que tem sido objeto de crescente interesse nas pesquisas, oferecendo uma gama de vantagens e aplicações industriais (Siqueira *et al.*, 2020). O conceito deste procedimento é melhor apresentado no Item 4.1.7.

4.1.4 Abacaxi

Originário da América do Sul, o abacaxi tem uma casca espinhosa e uma coroa de folhas pontiagudas, escondendo uma polpa amarela ou branca, dependendo da variedade. Rica em vitamina C, o abacaxi oferece diversos benefícios à saúde, como fortalecimento do sistema imunológico e auxílio na digestão devido à presença de uma enzima chamada bromelina (Orodu; Enearepuadoh, 2021).

A indústria de sucos é a que mais gera resíduos de abacaxi pelo mundo. Estima-se que 50% da massa do abacaxi que é processado acaba se tornando resíduo. Este resíduo consiste

em folhas, caule, casca, e outros componentes. Esta fruta representa uma grande parte da economia de países tropicais e subtropicais, onde é mais comum, além de somar cerca de 13 milhões de toneladas de produção ao redor do mundo (Hikal *et al.*, 2021).

Elss *et al.* (2004) avaliaram a presença de limoneno em amostras de suco de abacaxi, na variedade *Ananas comosus* [L.] Merr., especificamente na parte proveniente de sua polpa, revelando a detecção de pequenas concentrações para esta variedade em particular, chegando a 5µg/L. Os autores destacaram uma alta variabilidade nas quantidades de voláteis do fruto do abacaxi, e uma diferença significativa entre espécies de origens diferentes.

Orodu e Enearepuadoh (2021) avaliaram os componentes encontrados em resíduos de abacaxi adquiridos em um supermercado da cidade de Amassoma, estado de Bayelsa, na Nigéria. Dentre os compostos mais abundantes, encontraram o D-limoneno, com uma concentração de 76,34% de todo o óleo essencial extraído. Os autores observaram que o abacaxi pode ser facilmente conhecido como uma potencial fonte de D-limoneno.

Estes estudos evidenciam a capacidade de aproveitamento dos resíduos do abacaxi na obtenção de compostos voláteis. No entanto, há uma escassez de estudos que investiguem a composição do abacaxi, o que é essencial para fundamentar tais informações e estabelecer o abacaxi como uma matéria-prima viável na indústria de extração de D-limoneno.

4.1.5 Manga

A manga é uma fruta originária da Ásia tropical, pertencente à família Anacardiaceae e classificada na espécie *Mangifera indica*. Ela é uma drupa de formato oval ou oblongo, com casca de cor variável entre verde, amarela, vermelha ou alaranjada, dependendo do estágio de maturação. A fruta contém uma única semente grande e plana no centro, que é recoberta por uma camada fibrosa (Vieccelli *et al.*, 2016).

Pandit *et al.* (2009) identificaram D-limoneno em treze diferentes variedades da fruta utilizando cromatografia gasosa, sendo a variedade Dasherri com uma concentração de 84%. O limoneno também foi um dos compostos identificados nos cultivares Haden, Tommy-Atkins e Keitt de manga avaliados por Franco, Rodriguez-Amaya e Lanças (2004), com rendimentos respectivos de 3,3% ± 0,2, 3,3% ± 0,1, e 3,3% ± 0,1. Quanto aos estágios de maturação, Mesquita *et al.* (2020) identificaram um aumento na presença de D-limoneno nas frutas verdes, para quatro variedades de manga estudadas, entre elas a Tommy-Atkins, cultivar comum do Brasil.

A presença de compostos orgânicos voláteis tem uma diferença significativa para cada cultivar de manga, além disso, variáveis como o estágio de maturação da planta e condições

de cultivo também são influenciáveis (Ghatak *et al.*, 2019). As pesquisas mencionadas destacam as capacidades dos frutos na produção de compostos voláteis de alto valor agregado, com foco especial no D-limoneno. No entanto, é evidente a carência de estudos adicionais que investiguem as possibilidades dos resíduos provenientes desses frutos, analisando suas características e composições químicas.

4.1.6 Banana

A banana, fruto da bananeira, pertence à família das Musaceae e à espécie *Musa* (Berhal *et al.*, 2017). A banana é utilizada pela indústria como matéria prima no processamento de doces, geleias, desidratados e até mesmo farinha de banana, destacando sua versatilidade na culinária e na indústria alimentícia (Facundo *et al.*, 2013).

Um estudo conduzido pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) concluiu que para cada tonelada de banana produzida, aproximadamente 500 kg, ou seja, metade do volume produzido, acaba se tornando resíduo correspondente às cascas (Begnini *et al.*, 2019). Isso se torna uma grande preocupação, se considerarmos que, apenas no Brasil, são geradas cerca de 10 milhões de toneladas por ano (Silva *et al.*, 2017).

Berhal *et al.* (2017) identificaram a presença de limoneno na variedade de banana Willians, um clone da banana Nanicão (Giant Cavendish), originária da Austrália. Além disso, confirmaram também a existência desse composto na própria variedade Nanicão, além das flores da bananeira. Em contrapartida, o cultivar Pacific Plantain de banana não apresentou concentrações de limoneno.

Silva *et al.* (2017) avaliaram o rendimento em extração de compostos fenólicos a partir da farinha de casca de banana por método de extração com os solventes metanol-acetona e etanol. A utilização de metanol-acetona foi mais promissora, indicando maior rendimento de compostos fenólicos obtidos em equivalentes de ácido gálico (EAG), com 60,7 mg de EAG/100 g de farinha. Este estudo é relevante pois os métodos de extração mencionados podem ser utilizados para a extração tanto do ácido gálico quanto do D-limoneno da casca de banana, avaliando a potencialidade de obtenção de D-limoneno, sendo destacada a necessidade de mais pesquisas sobre o assunto.

Há mais de 50 variedades de banana em todo o mundo, originárias das espécies *M. acuminata* e *M. balbisiana*, com diferentes tamanhos, cores, morfologias e composições (Facundo *et al.*, 2013). Portanto, ainda são necessários estudos para avaliar a composição das variedades mais comumente utilizadas no mercado atual, avaliando o potencial destas e visando empregar esses resíduos como fonte de extração de D-limoneno.

4.1.7 *Blend* de frutas e Processos Integrados

É convencional o uso de citrinos na obtenção de D-limoneno, justamente pelo alto teor encontrado deste composto, além da grande geração e disposição de resíduos destes frutos (Negro *et al.*, 2016). Contudo, há também na literatura dados de obtenção de D-limoneno de resíduos agroindustriais pouco convencionais, como a manga, por exemplo (Franco; Rodriguez-Amaya; Lanças, 2004). O limoneno é um composto que já foi encontrado em mais de 300 espécies de plantas ao redor do globo (Cardoso, 2021), sendo em algumas espécies mais abundante, e em outras menos, com concentrações que variam entre 30 a 97%.

Considerando que nestas fontes menos convencionais, a concentração de D-limoneno encontrada é relativamente menor que a dos citrinos, uma maneira de potencializar a obtenção deste composto a partir destes resíduos é o *blend* de frutas, onde adota-se um método de extração a partir da biomassa de resíduos de várias frutas em um conjunto (Alves, 2020). Silva *et al.* (2023), por exemplo, avaliaram os compostos voláteis constituintes de uma matriz alimentar contendo abacaxi, repolho, gengibre e limão. Dentre os mais de 90 compostos identificados, o D-limoneno esteve entre os mais abundantes.

O *blend* de frutas é uma estratégia frequentemente empregada em processos integrados, que buscam pela extração de etanol a partir de resíduos agroindustriais (Choi *et al.*, 2015). Santos *et al.* (2023) avaliou a remoção de D-limoneno para aplicação industrial e posterior fermentação alcoólica com biomassa de banana, manga, abacaxi, laranja e limão, promovendo um processo integrado na obtenção de D-limoneno e etanol, simultaneamente.

Ao mesmo tempo que o D-limoneno é um possível inibidor da fermentação alcoólica e deve ser removido, os açúcares contidos nos resíduos destas frutas são um substrato ideal para a produção de etanol por microrganismos. Choi *et al.* (2015) utilizaram duas combinações de *blend* de frutas, uma contendo resíduos de laranja, tangerina, toranja, limão ou lima, e outra contendo resíduos de banana, maçã e pêra. Os resultados de remoção de D-limoneno foram promissores e promoveram um rendimento de até 93,1% de etanol baseado em açúcares fermentáveis obtidos pela hidrólise do resíduo de fruta. Além disso, as cascas de laranja e tangerina foram as mais promissoras quanto à concentração de etanol obtida, revelando valores respectivos de 27,1 g/L e 29,5 g/L de etanol.

Existem várias pesquisas que utilizam *blend* de frutas para potencializar a extração de compostos específicos de óleos essenciais, de modo que a escolha dos resíduos se dá justamente pelo composto alvo que se deseja obter (Negro *et al.*, 2016). Alves (2020) enfatiza a importância de maximizar a produtividade e o rendimento dos óleos essenciais de frutas

cítricas, com o objetivo de aumentar a lucratividade industrial e a sustentabilidade. Os autores utilizaram o *blend* de frutas como alternativa para potencializar a extração de OE.

4.2 MÉTODOS ALTERNATIVOS UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO DE D-LIMONENO

Como discutido anteriormente, o D-limoneno é um composto presente majoritariamente nas glândulas do epicarpo das frutas, constituídas de substâncias terpênicas responsáveis por afastar possíveis predadores (Pires; Ribeiro; Machado, 2018). Presente no bagaço, albedo, flavedo ou outra parte da fisiologia vegetal das plantas, o D-limoneno não se encontra de maneira prontamente acessível, de modo que, para se obter este composto, por décadas são testadas e otimizadas diferentes metodologias de extração (Costa, 2022).

Na atualidade existem poucos estudos a respeito de novas técnicas de isolamento para óleos essenciais de frutas (Costa, 2022). São predominantemente utilizados pela indústria atual três metodologias para a extração de moléculas de natureza terpênica: destilação por arraste a vapor d'água ou hidrodestilação, métodos mecânicos como prensagem ou expressão, e extração por solventes (Teixeira; Marques; Pio, 2014).

Este tópico tem como objetivo avaliar as metodologias mais utilizadas, considerando suas aplicações industriais, a qualidade e os usos dos produtos finais obtidos. Pretende-se investigar se a metodologia de extração influencia na qualidade do produto final e se determina as aplicações possíveis (Silva Filho, 2022).

4.2.1 Prensagem a Frio

O método de prensagem a frio já foi um dos métodos mais utilizados na indústria de produção de óleos essenciais, por gerar um produto de qualidade, com elevada pureza, sem compostos químicos tóxicos em decorrência da ausência de solventes químicos no processo. Além disso, esse método não utiliza fontes de aquecimento, o que preserva a qualidade olfativa do produto final, fornecendo um aroma característico da fruta fresca (Castilho; Felisbino; Rodrigues, 2021).

De acordo com Eberhart (2022), o método em questão é amplamente empregado na extração de óleos essenciais de frutas cítricas, como várias espécies de laranja, limão, tangerina e toranja, demonstrando resultados satisfatórios também em extrações de nozes e outras sementes oleaginosas. Este procedimento, também chamado de expressão, foi refinado ao longo dos anos para atender às demandas industriais, e atualmente compreende dois dispositivos principais: uma prensa hidráulica ou um tambor rotativo, utilizados para receber as cascas das frutas e submetê-las a choques mecânicos, promovendo a ruptura do tecido

vegetal e a consequente expulsão do óleo vegetal das glândulas (Costa, 2022). O óleo resultante é então separado do sistema por centrifugação, resultando na identificação de três fases distintas: a fase leve, composta principalmente por óleo essencial, a fase intermediária, que contém considerável quantidade de água, e a fase pesada, caracterizada pela presença de sólidos insolúveis. A fase leve é então direcionada para um processo subsequente de destilação e decantação, visando a obtenção do produto final refinado (Costa, 2022).

Outro método utilizado na indústria é o processo *Ecuelle*, originário da Itália, o qual segue essencialmente os mesmos princípios dos processos previamente descritos, com exceção de um detalhe específico: a presença de agulhas metálicas que, enquanto o dispositivo rotativo está em funcionamento, perfuram o tecido vegetal para facilitar a extração do óleo essencial das glândulas (Burger *et al.*, 2019). Subsequentemente, o material vegetal é submetido a uma lavagem com água pressurizada, visando remover todo o óleo essencial residual. Posteriormente, a fase leve, contendo o óleo essencial, é separada das demais fases aquosas por um processo de centrifugação (Burger *et al.*, 2019).

O óleo essencial extraído deve ser claro e incolor, indicando a ausência de pigmentos ou ceras. Segundo Pires, Ribeiro e Machado (2018), alguns dos óleos comerciais disponíveis, como o óleo de laranja, podem apresentar um tom amarelo pálido devido a contaminações durante processos industriais de prensagem a frio, que se resumem a extração de ceras e pigmentos.

Métodos alternativos, como a expressão que recorrem a processos mecânicos para a obtenção de óleos essenciais, em contraposição ao superaquecimento, também apresentam desvantagens significativas. Estas incluem a diminuição de compostos de interesse, tais como os alcoóis citral e terpeno, conforme observado por estudos anteriores (Marcolina, 2021). A presença de ar infiltrado no líquido durante os processos de centrifugação também pode criar condições favoráveis para ocorrência de hidrólise, oxidação e resinificação, comprometendo a qualidade e a estabilidade dos óleos essenciais obtidos (Costa, 2022).

4.2.2 *Enfleurage*

Comumente utilizado para extração de essências de flores, este processo envolve colocar o material vegetal em uma camada de gordura, normalmente gordura animal ou óleo vegetal (Godoi; Rosa; Dacorégio, 2021). Os compostos voláteis do tecido vegetal se difundem na camada de gordura, infundindo-a com a fragrância ou óleo essencial desejado. Após, a gordura deve ser coletada e o óleo essencial separado da mesma, geralmente através de destilação com solvente (Prado *et al.*, 2021).

Godoi, Rosa e Dacorégio (2021) trabalharam como atividade didática em disciplina de química a técnica de infloração para obtenção de óleo essencial de cascas de laranja. O experimento resultou na extração de 1 mL de óleo essencial das cascas de laranja, obtido a partir de 64 g de cascas utilizadas. O trabalho, que teve apenas a finalidade de apresentar aplicações da química em processos industriais, não se aprofundou para caracterização do óleo essencial obtido, porém mostra o potencial deste método na obtenção de óleos essenciais.

Entretanto, a principal limitação desse método consiste na sua adaptação para a escala industrial, o que o fez cair em desuso ao longo dos anos, abrindo espaço para outras metodologias mais eficazes (Prado *et al.*, 2021). Além disso, rendimento de extração de compostos específicos, como o DL, é notoriamente baixo, e o tempo necessário para a extração é substancialmente elevado, o que acarreta em custos operacionais significativos (Santos, 2004).

Silva Filho (2022) também o considera um método caro, demorado e complexo de ser utilizado, sendo, portanto, empregado especialmente para a extração de flores com baixo teor de óleo essencial e alta instabilidade. Essa abordagem se justifica pela inviabilidade de utilizar o método de arraste a vapor para estes tecidos vegetais mais sensíveis, o que pode resultar em perdas quase totais dos compostos aromáticos presentes.

4.2.3 Hidrodestilação

4.2.3.1 Hidrodestilação por arraste a vapor

Um dos métodos de extração mais comuns, o arraste a vapor, utiliza vapor d'água para extrair os óleos essenciais das glândulas das plantas, de modo que os tecidos vegetais recebem uma corrente de vapor, fazendo com que os compostos voláteis condensem junto com a água e se separem através de decantação pela diferença de densidade, assim ocorrendo a difusão dos óleos essenciais. Este método pode ser utilizado para extração em diferentes componentes dos vegetais, tais como folhas, ramos, gramíneas, sementes, frutos, raízes e até mesmo algumas espécies de flores (Silva, 2023).

O estudo de Colecio-Juárez *et al.* (2012) empregou este método utilizando casca de *Citrus limetta* Risso para a extração de D-limoneno. Um tempo de extração de 45 minutos foi suficiente para recuperar a maior parte do óleo essencial, que prevaleceu em 70% da matéria prima utilizada, em contraste com estudos anteriores que recomendavam um tempo de extração de 2 horas. Ao reduzir o tempo de extração e adotar a técnica de destilação por arraste de vapor, os pesquisadores obtiveram um óleo essencial de elevada pureza, caracterizado por concentrações expressivas de limoneno.

Pinto (2022) otimizou condições de extração por este método, utilizando uma metodologia de planejamento experimental (Delineamento de Face Centrada – DFC), com 11 experimentos de destilação para extrair óleo essencial de cascas de laranja. O estudo determinou que as condições ideais de extração são 150 g de massa no leito de extração e 400 W de potência de aquecimento, mantendo temperaturas abaixo de 100°C, resultando em um rendimento de $2,5\% \pm 0,14\%$ e um teor de limoneno de $98\% \pm 0,7\%$.

As principais vantagens desse método estão relacionadas ao menor custo e simplicidade de operação. No entanto, devido às altas temperaturas envolvidas, que podem chegar a até 100°C, além das condições do leito, este método pode comprometer a qualidade dos compostos e resultar na perda de alguns deles, tornando a extração menos eficiente (Silva, 2023).

Estudos como o de Pinto (2022) citados anteriormente indicam um processo de destilação a vapor mais eficiente em comparação com a literatura existente, e são necessários para buscar melhores resultados na obtenção de óleos essenciais pelo método de arraste a vapor. Este método já tem boas aplicações na indústria atual, porém ainda são necessários estudos que avaliem um melhor rendimento na extração dos compostos voláteis.

4.2.3.2 Hidrodestilação por aparelho de Clevenger

O método de hidrodestilação é também conduzido usando um aparelho de Clevenger, composto por um balão de fundo redondo, um separador e um condensador. Durante o processo de extração, o material vegetal é imerso em água fervente no balão, permitindo que o vapor d'água arraste os óleos essenciais das células da planta. Os óleos, carregados pelo vapor, são então conduzidos pelo separador até o condensador, onde são resfriados e se separam do vapor devido às diferenças de densidade (Souza *et al.*, 2022).

Siqueira *et al.* (2020) extraíram óleo essencial de cascas de laranjas Valência (*Citrus sinensis* Osbeck) e Mandarina (*Citrus reticulata* Blanco), pelo método de hidrodestilação com aparelho de Clevenger. As cascas foram trituradas com água destilada e a mistura foi aquecida a 100°C por aproximadamente três horas. Os autores avaliaram a extração para amostras de frutas verdes e maduras, de modo que, para a Laranja Valência, foi identificada uma maior concentração de D-limoneno na fruta madura (87,10%) do que na fruta ainda verde (85,36%). Para a Mandarina, da mesma forma, foram identificadas maiores concentrações de DL na fruta madura (60,04%), porém a diferença não é acentuada, sendo na fruta verde encontrada concentração de 59,22%.

A hidrodestilação deve ser conduzida em um ritmo lento, para evitar a saída de vapores no condensador e perda do óleo essencial (Souza *et al.*, 2022). Deste modo, a escolha dos parâmetros adequados para cada método de extração influenciam diretamente na qualidade e na quantidade do óleo essencial obtido (Atti-Santos *et al.*, 2005).

Atti-Santos *et al.* (2005) abordaram a extração de óleo essencial de cascas de *Citrus latifolia* avaliando o tempo de extração (1 a 8 horas) e o tipo de material vegetal (cascas inteiras e moídas). A análise por cromatografia gasosa dos óleos de lima demonstrou que a concentração de compostos oxigenados aumentou em até três horas de destilação, seguida por uma diminuição gradual. Essa diminuição pode ser parcialmente explicada pela maior solubilidade desses compostos na fase aquosa e pela diluição progressiva no destilado à medida que a fração de hidrocarbonetos de ebulição mais alta aumentava durante a destilação. Em termos de concentração de óleo essencial, a hidrodestilação apresentou 47,5%, quando utilizadas cascas moídas.

Por dispensar o uso de solventes, o método de hidrodestilação proporciona um produto de alta qualidade, não havendo demasiadas perdas na composição química. Além disso, a hidrodestilação favorecer maiores aplicações industriais para o produto, considerando que dependendo do tipo de solvente usado, alguns óleos essenciais acabam tendo aplicações limitadas devido aos riscos apresentados pelos solventes (Bora; Deorari, 2020).

A hidrodestilação é considerada por Santos (2004) como o método de extração de óleos essenciais de maior aplicabilidade atualmente. Porém, os autores pontuam que é de suma importância conhecimentos dos fundamentos teóricos das ciências aplicadas, como densidade do óleo essencial obtido, as características do tecido vegetal que está sendo utilizado, estágio de maturação, conforme Atti-Santos *et al.* (2005), ponto de ebulição do da água, entre outros. Essas características definem a condução dos processos de extração bem como a elaboração de projetos de equipamentos tanto em escala laboratorial como em escala industrial.

4.2.4 Extração com solventes

A extração por solventes consiste na extração dos compostos voláteis através do uso de solventes não polares, sendo os mais comumente usados o hexano, tolueno, éter de petróleo e metanol (Lopresto *et al.*, 2014). O aparelho de Soxhlet, criado pelo químico Franz von Soxhlet no século XIX, é comumente utilizado para a extração de compostos voláteis de vegetais. A amostra é inserida em um cilindro, e o solvente ao ser aquecido solta vapor pela

tubulação, que condensa e retorna para o balão em uma recirculação contínua (Lopresto *et al.*, 2014).

O estudo de Lopresto *et al.* (2014) objetivou aprimorar a extração de D-limoneno das cascas de limão por meio de um método não convencional de extração por solvente. Comparativamente à extração convencional de Soxhlet, a extração de alta pressão e alta temperatura (High pressure and high temperature extraction - HPTE) revelou-se mais eficiente em termos de economia de energia, tempo de extração e rendimento do produto. Análises de ANOVA multifacetada corroboraram que o tempo de extração, a temperatura e a relação matriz/solvente exerceram influência significativa sobre o rendimento do D-limoneno. O maior rendimento de D-limoneno foi obtido com uma relação matriz/solvente de 1:15 (relação entre grama de matriz:volume de solvente), a 150°C por 30 minutos, resultando em um rendimento de 3,56%.

A obtenção de limoneno geralmente ocorre com o uso de hexano, principalmente pelas características de baixo ponto de ebulição e alto caráter hidrofóbico (Pires; Ribeiro; Machado, 2018). Porém, há algumas desvantagens na utilização deste solvente. Colecio-Juárez *et al.* (2012) realizaram extração usando hexano, e observaram que, apesar do alto rendimento da extração de OE, esta abordagem também extraiu outros compostos, como ceras, pigmentos e polissacarídeos. Sendo assim, a utilização deste tipo de solvente pode não ser preferível quando o produto final desejado é de alta pureza.

Ademais, outra desvantagem da utilização de solventes é que muitos deles apresentam efeitos negativos para a saúde humana, animal e para o meio ambiente. O hexano, por exemplo, é restrito por diferentes regulamentações ao redor do globo (Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miquel, 2019), o que fomentou diversas pesquisas pela procura de solventes naturais e orgânicos. Ozturk, Winterburn e Gonzalez-Miquel (2019) avaliaram éter ciclopentil metílico (CPME), lactato de etila (EL), álcool isopropílico (IPA), polietilenoglicol 300 (PEG 300), acetato de isopropila (IAc), carbonato de dimetila (DMC), metiletilcetona (MEK), 2-metil-tetrahidrofurano (2-MeTHF) e acetato de etila (EAc) como solventes verdes para a extração de limoneno. Destes, o CPME e o 2-MeTHF foram os dois com resultados ótimos, com concentração de limoneno superior a 80% e 40%, respectivamente, além de oferecer a possibilidade de reutilização do solvente para extração.

No estudo de Jha *et al.* (2019), o metanol foi o solvente utilizado para a extração de 4,624 mg/mL de limoneno, com um rendimento de 0,4%, buscando otimizar as condições de pH, temperatura e tempo de fermentação, já que o objetivo era a extração do composto volátil e posterior utilização do substrato para obtenção de etanol. O estudo apresenta uma

oportunidade adicional de aprimorar o método de extração de D-limoneno ao obter outros subprodutos, o que pode melhorar a viabilidade econômica e também contribuir para a redução de resíduos do processo.

4.2.5 Extração com Fluido Supercrítico

A extração por fluido supercrítico é uma técnica que se destaca pela sua eficácia e versatilidade. Nela, os solventes usuais utilizados são substituídos por um fluido com condições de temperatura e pressão superiores ao ponto crítico, ou seja, um fluido supercrítico. Diversos fluidos já foram testados para esta técnica, porém em decorrência de questões como toxicidade, inflamabilidade e altos custos, o fluido mais acessível é o Dióxido de Carbono (CO₂) (Santos, 2011).

O CO₂ é um reagente barato, inerte, não inflamável, não tóxico e pode ser facilmente separado do produto final, tornando-o uma opção atrativa para a extração de compostos de plantas (Lameira; Coelho; Mothé, 1997). Ao atingir uma temperatura em torno de 31,1°C e uma pressão de 74 bar, o CO₂ entra em um estado híbrido entre gás e líquido, tornando-se um "super" solvente (Santos, 2011).

Ghadiri *et al.* (2020) se propuseram a otimizar a extração do óleo essencial da casca de laranja utilizando o método de extração com fluido supercrítico (SFE). Utilizando um sistema Suprex MPS/225 no modo SFE, e identificação e determinação dos compostos por cromatografia gasosa-espectrometria de massa (GC-MS) e detecção de ionização por chama por cromatografia gasosa (GC-FID), os autores identificaram rendimentos de extração do óleo essencial variando de 0,04% a 1,18% (p/p), sendo obtida uma concentração de 58,26% de D-limoneno para um tempo de 27,63 minutos. As condições ideais para a extração do óleo essencial (o que inclui todos os compostos extraídos) da casca de laranja com fluido supercrítico foram uma pressão de 347,07 atm, temperatura de 55°C, e tempo de extração de 30,16 minutos.

O estudo de Atti-Santos *et al.* (2005), já citado anteriormente, também abordou a extração de óleo essencial de cascas de lima utilizando o método de extração supercrítica com dióxido de carbono. Os parâmetros examinados incluíram temperatura (40 a 60°C), pressão (90 a 110 bar), fluxo de CO₂ (?) e tempo de extração (?). Os melhores resultados foram obtidos empregando-se 60°C, 90 bar, com um fluxo de CO₂ de 1 mL/min por 30 minutos de processo, utilizando cascas moídas. Em termos de rendimento de óleo essencial, a extração supercrítica se mostrou eficaz, com percentuais de 7,93% p/p, quando utilizadas cascas moídas.

As pesquisas destacam a importância da escolha dos parâmetros adequados para cada método de extração, influenciando diretamente na qualidade e na quantidade do óleo essencial obtido a partir dos tecidos vegetais (Aquino, 2017). No entanto, devido aos altos custos associados e à necessidade de infraestrutura especializada, a extração por fluido supercrítico pode não ser economicamente viável para a valorização de resíduos de frutas na produção de D-limoneno (Santos, 2004).

Marco *et al.* (2021) também avaliaram a capacidade do método para extração de D-limoneno a partir de cascas de laranja, desta vez analisando uma potencial aplicação industrial em escala piloto. Com parceria de uma empresa privada, a extração teve um rendimento de 6,3% de limoneno puro alcançado em 2 horas de extração, considerando 85 g de cascas utilizadas. Os autores concluíram que a aplicação desse método em escala industrial pode ser economicamente viável, considerando a variação do preço da casca de laranja (R\$0,30/kg) e do óleo essencial (até R\$200,00/kg).

De toda forma, são necessários altos investimentos para aplicação deste método em escala industrial, o que o torna um método menos preferível na indústria atualmente. Deste modo, mais estudos considerando fatores como custo-benefício, escala de produção, disponibilidade de equipamentos e infraestrutura adequada são necessários para potencial emprego deste método em grande escala (Marco *et al.*, 2021).

5 RESULTADOS

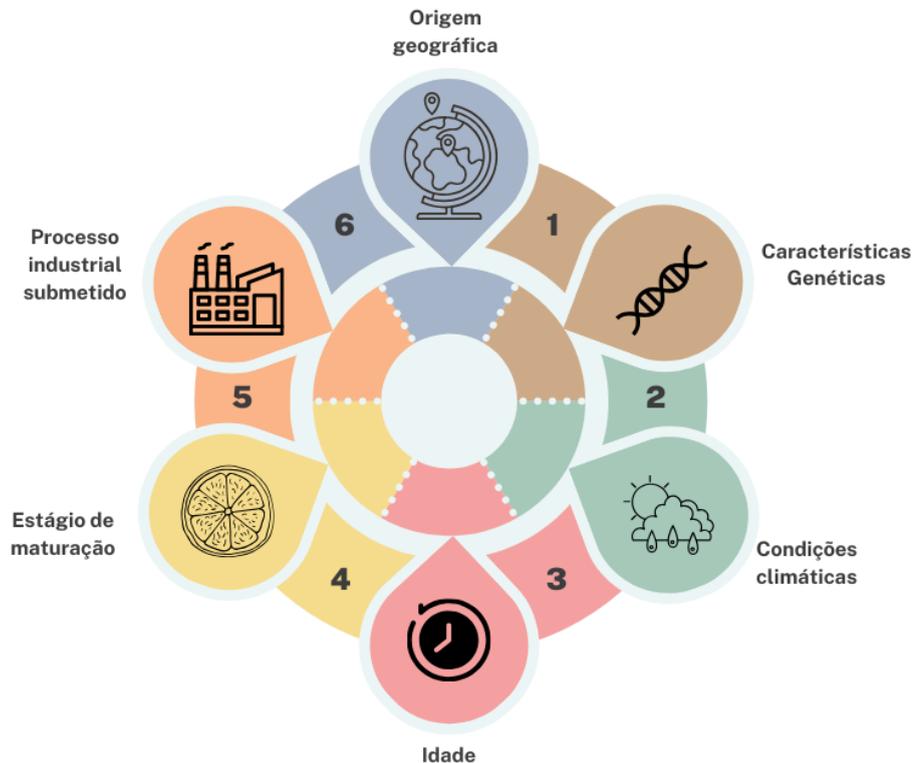
Limões e laranjas são as espécies de citrinos que possuem maior potencialidade de extração de limoneno, podendo chegar a concentrações de até 97% (Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miquel, 2019). Outras espécies, como tangerinas, manga e abacaxi, também apresentam concentrações consideráveis de limoneno, embora em quantidades ligeiramente menores. Para estas espécies menos convencionais, o *blend* de frutas se encontra como uma alternativa de potencialização de obtenção de compostos fenólicos. Contudo, existem poucos estudos que avaliem possibilidades da variabilidade de resíduos gerados nas indústrias de alimentos para obtenção destes compostos (Pires; Ribeiro; Machado, 2018).

Diversos fatores influenciam na eficiência da produção de D-limoneno, de modo que cada resíduo apresenta características individuais de morfologia, composição, bem como suas potencialidades na obtenção de compostos voláteis. o estudo de Franco, Rodriguez-Amaya e Lanças (2004), avaliou que as condições climáticas atribuídas a planta em seu estágio de desenvolvimento é decisivo quanto às concentrações de terpenóides presentes nos frutos, podendo ser mais influente que a localização geográfica em si, já que frutos de localização

geográfica de locais distintos pelo globo apresentaram concentrações similares, pelo fato de serem cultivados em climas semelhantes.

São diversas as variáveis que influenciam no processo de otimização da extração de D-limoneno dos óleos essenciais (Siqueira *et al.*, 2020). O esquema abaixo traz uma relação dos principais fatores que influenciam na qualidade de resíduos agroindustriais para extração de compostos voláteis, de acordo com a literatura consultada.

Figura 1: Fatores que influenciam na qualidade do composto volátil extraído



Fonte: Autoria própria

Quanto às metodologias convencionais de extração, estas apresentam algumas desvantagens, incluindo extensos períodos de extração, custos elevados, riscos à saúde humana e impactos ambientais (Lopresto *et al.*, 2014). O uso de solventes também pode levar à extração de outros compostos indesejáveis, comprometendo a pureza do produto final. Ademais, a aplicabilidade limitada à escala industrial e risco de destruição dos compostos desejados também são algumas limitações (Bora; Deorari, 2020).

Muitos tecidos vegetais apresentam instabilidade térmica, o que pode ser um problema frente à aplicação de métodos sob altas temperaturas. Costa (2022) indica a utilização de métodos mecânicos para obtenção de compostos voláteis em frutas cítricas, promovendo um melhor aproveitamento do óleo retirado das glândulas vegetais. Segundo o autor, óleos

extraídos livres de processos térmicos são preferíveis quando considerados óleos utilizados para alimentação e cosméticos, pois isso conserva melhor seu sabor, aroma e valor nutricional.

Ademais, o uso de solventes na extração de óleos essenciais, como pentano, hexano, éter de petróleo e DCM oferecem sérios riscos à saúde humana, sendo este método menos preferível para obtenção de produtos com direcionamento a indústria farmacêutica e de alimentos. No caso do hexano, este é um solvente petroquímico que pode causar sérios danos ao meio ambiente, tendo inclusive seu uso restrito por regulamentações ao redor do globo (Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miquel, 2019). Lopresto *et al.* (2014) ainda cita que óleos essenciais têm sua composição influenciada pelo uso destes solventes, que podem influenciar a extração de demais compostos como polissacarídeos, considerando contaminações no produto final. Nestes casos, segundo Pires, Ribeiro e Machado (2018), a destilação por arraste a vapor é um método preferível, principalmente por não utilizar solventes.

Com o objetivo de superar as limitações dos métodos convencionais, estão sendo exploradas novas tecnologias que utilizam solventes verdes, como éter ciclopentil metílico (CPME) e 2-metil-tetrahidrofurano (2-MeTHF), que apresentaram resultados promissores na extração de limoneno. Esses solventes são produzidos a partir de matéria-prima de biomassa e possuem características não-tóxicas e biodegradáveis (Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miquel, 2019).

Lopresto *et al.* (2014) enfatiza que não há de fato um método específico para extração de componentes voláteis, apesar de a destilação ser a mais usada para objetivos comerciais. Além disso, métodos mecânicos, como a expressão, têm sido utilizados para promover um melhor aproveitamento dos óleos essenciais sem o uso de altas temperaturas ou solventes, o que promove um produto final mais puro e com um leque maior de aplicações.

Embora métodos como a extração por fluido supercrítico ofereçam alta eficiência na extração de D-limoneno, os altos custos associados e a necessidade de infraestrutura especializada podem torná-los economicamente inviáveis em larga escala (Marco *et al.*, 2021). Portanto, são necessários estudos adicionais considerando fatores como custo-benefício, disponibilidade de equipamentos e infraestrutura para determinar a viabilidade econômica desses métodos. A Tabela 1 traz alguns dos resultados encontrados na literatura quanto ao rendimento da extração de D-limoneno por diferentes métodos de extração.

Nos setores farmacêutico e nutricional, é de suma importância conduzir os processos de extração de forma a maximizar o rendimento e minimizar a degradação dos componentes

ativos, com purificação do produto final. O estudo conduzido por Siqueira *et al.* (2020) investigou os estágios de maturação dos frutos analisados, concluindo que frutas cítricas em estágios avançados de maturação apresentam teores significativamente superiores de D-limoneno, conferindo-lhes um potencial de extração maior. Portanto, uma seleção criteriosa da matéria-prima e a otimização dos processos de extração são essenciais para maximizar o rendimento.

Tabela 1 – Dados literários sobre rendimento na extração de D-limoneno

Método	Substrato	Rendimento (%)	Referência
Prensagem a frio	<i>Citrus x limon</i>	72.00	(Franceschi <i>et al.</i> , 2004)
Enfleurage	<i>Citrus limetta</i>	77.7	(Colecio-Juárez <i>et al.</i> , 2012)
Hidrodestilação por aparelho de Clevenger	<i>Citrus latifolia</i> Tanaka	47.5	(Atti-Santos <i>et al.</i> , 2005)
Hidrodestilação por aparelho de Clevenger	<i>Citrus reticulata</i> Blanco	60.00	(Siqueira <i>et al.</i> , 2020)
Hidrodestilação por aparelho de Clevenger	<i>Citrus sinensis</i>	94.54	(Gültepe, 2020)
Hidrodestilação por aparelho de Clevenger	<i>Citrus sinensis</i> Osbeck	87.10	(Siqueira <i>et al.</i> , 2020)
Extração supercrítica com dióxido de carbono	<i>Citrus latifolia</i> Tanaka	48.9	(Atti-Santos <i>et al.</i> , 2005)
Extração supercrítica com dióxido de carbono	<i>Citrus sinensis</i> L. Osbeck	58.26	(Ghadiri <i>et al.</i> , 2020)
Extração soxhlet com solvente hexano	<i>Citrus sinensis</i>	97.00	(Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miquel, 2019)
Extração soxhlet com solvente hexano	<i>Citrus sinensis</i>	37.00	(Negro <i>et al.</i> , 2016)
Extração soxhlet com solvente hexano	<i>Citrus limon</i> (L.) <i>Burm. f</i>	95.00	(Lopresto <i>et al.</i> , 2014)
Extração soxhlet com solvente hexano	<i>Citrus limon</i> (L.) <i>Burm. f</i>	88.00	(Lopresto <i>et al.</i> , 2019)
Extração com solvente metanol	<i>Citrus sinensis</i>	0.40	(Jha <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autoria própria

Ainda buscando discutir as vantagens e desvantagens de cada método extrativo de D-limoneno, a Tabela 2 traz, de maneira geral, o veredito dos autores a respeito de cada um.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de cada metodologia na extração de D-limoneno.

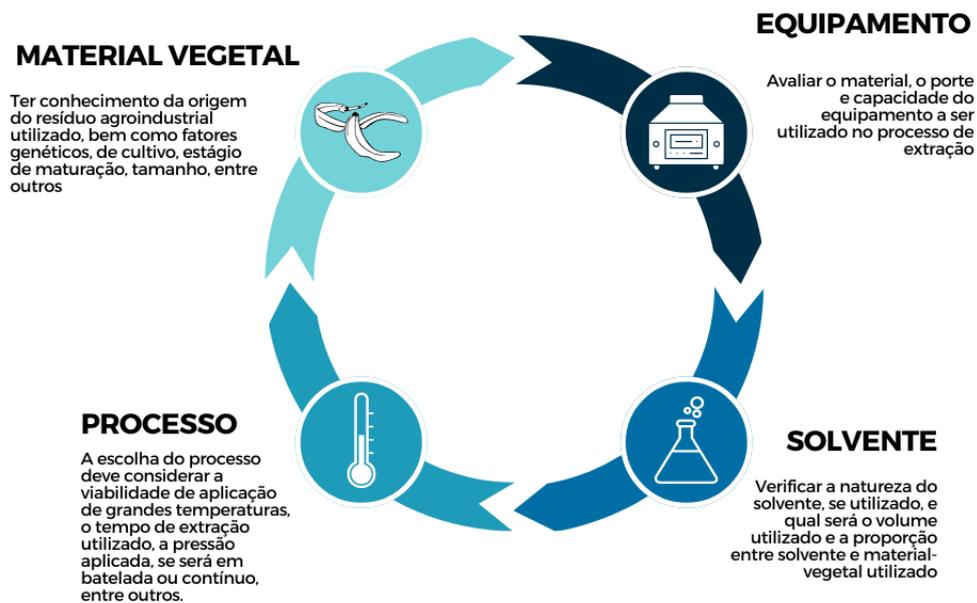
Método	Vantagem	Desvantagem	Referências
Prensagem a frio	Baixos custos Sem altas temperaturas	Perda de compostos de interesse Hidrólise, oxidação e comprometimento da pureza do óleo essencial	(Marcolina, 2021) (Costa, 2022)
Destilação por arraste a vapor	Alta pureza e eficiência	Maior tempo de extração	(Pinto, 2022) (Colecio-Juárez <i>et al.</i> 2012)
Hidrodestilação por aparelho de Clevenger	Alta pureza e eficiência	Maior tempo de extração	(Atti-Santos <i>et al.</i> 2005) (Siqueira <i>et al.</i> 2020)
Solventes	Alta eficiência	Baixa pureza por contaminações com solvente e estresse térmico no material vegetal	(Bora e Deorari, 2020) (Lopresto <i>et al.</i> 2014)
Extração com fluido supercrítico	Alta pureza do óleo essencial	Altos custos de implantação	(Marco <i>et al.</i> , 2021)

Fonte: Autoria própria

É importante ressaltar que, para frutos menos comuns, como manga, abacaxi e banana, os métodos empregados na identificação de compostos voláteis diferem daqueles utilizados em escala industrial, sendo mais precisos na identificação e caracterização dos compostos destes vegetais, o que pode resultar em concentrações potencialmente mais elevadas (Pandit *et al.*, 2009). Isso implica na necessidade de avaliar a aplicabilidade desses resíduos alimentares em métodos de extração convencionais, explorando diversas possibilidades de obtenção de compostos voláteis em escala industrial (Berhal *et al.*, 2017).

Na Figura 2 a seguir, apresenta-se um organograma com a relação de alguns fatores que influenciam o processo de extração de óleos essenciais.

Figura 2: Fatores que influenciam no processo de extração de óleos essenciais



Fonte: Adaptado de (Burger *et al.*, 2019)

Visando a otimização do processo de extração de D-limoneno no âmbito da valorização do resíduo pela obtenção de subprodutos de alto valor agregado, existe um grande leque de possibilidades, incluindo extração de diferentes tipos de compostos constituintes do óleo essencial, pectina, produção de enzimas, etanol, metano, ácidos orgânicos, antioxidantes naturais, entre outros (Mamma; Christakopoulos, 2014).

Contudo, dependendo do método escolhido, pode ser necessário ajustar as condições de extração para otimizar a recuperação de ambos os compostos. Por exemplo, a extração com solventes orgânicos como o hexano é mais eficiente para o D-limoneno (Lopresto *et al.*, 2014), enquanto a extração aquosa pode ser mais adequada para o ácido ursólico (Silva *et al.*, 2017). Além disso, uma combinação de diferentes técnicas de extração, como extração sequencial, onde primeiro se utiliza um solvente orgânico seguido de uma extração aquosa, pode ser empregada para maximizar o rendimento de ambos os compostos.

Para Pinto (2022), o processo de otimização da destilação a vapor leva a um isolamento mais eficiente do limoneno das cascas de laranja. Em alguns processos, o óleo essencial extraído necessita ainda de um processo de purificação para fornecer o D-limoneno (Pires; Ribeiro; Machado, 2018).

Partindo do princípio da importância em buscar por métodos com maior rendimento e purificação e separação destes compostos, Medeiros (2018) realizou uma extração sequencial de limoneno-1,2-diol com posterior purificação avaliando os solventes hexano e acetato de

etila, sendo o segundo o mais eficiente para este composto, fornecendo um produto final com 95% de pureza.

Em seu estudo, Santos *et al.* (2023) realizou extração de D-limoneno de um *blend* de frutas através de aparelho de soxhlet com solvente hexano, com posterior purificação por rota- evaporador, garantindo a eficácia do método. Os autores ainda avaliaram a obtenção de etanol conciliada à extração de D-limoneno, o que garantiu um rendimento de $0,94 \pm 0,05$ g/L de D-limoneno, e cerca de $8,51 \pm 2,21$ g/L de produção de etanol.

A produção de etanol a partir de resíduos de indústrias de alimentos vem ganhando espaço nas pesquisas, de modo que a extração de compostos voláteis foi descoberta como uma potencial otimização do processo de obtenção do etanol. O D-limoneno é um terpeno conhecido por inibir os microrganismos responsáveis pela fermentação alcoólica, sendo sua remoção necessária em processos de produção de etanol a partir de resíduos agroindustriais (Choi *et al.*, 2015).

Para Santos *et al.* (2023), um desafio encontrado na conciliação destas duas metodologias é a obtenção de alto teor de ácido cítrico, o que dificulta a fermentação alcoólica e diminui o rendimento de etanol. Outro obstáculo são os custos de pré-tratamento e das enzimas para hidrólise da biomassa Choi *et al.* (2015).

Buscando por métodos de remoção do D-limoneno para posterior fermentação alcoólica, Choi *et al.* (2015) desenvolveram um tipo de pré-tratamento na biomassa vegetal a partir de algodão bruto (300 mg) e carvão ativado (1,5 g), o que chamaram de *D-limonene removal column* (LRC), um aparato tubular acoplado ao reator de fermentação, o que acabou por possibilitar uma detecção nula de D-limoneno após o processo.

Este processo integrado oferece diversas vantagens, como uma nova fonte de receita para as indústrias geradoras destes resíduos, tanto na produção destes subprodutos, o que pode ampliar o potencial de mercado da empresa pelas diferentes aplicações do D-limoneno e do etanol. Ainda é importante salientar que desta maneira as empresas garantem mais responsabilidade ambiental, diminuindo a pegada ecológica ao demandar de menos recursos virgens, como grãos ou petróleo (Lin *et al.*, 2012). Em síntese, combinar processos de obtenção de etanol e a extração de D-limoneno a partir de resíduos agroindustriais demonstra-se como uma estratégia inteligente na valorização de resíduos, bem como na geração de lucros para empresas e a garantia de menos impactos ambientais em diferentes esferas (Santos *et al.*, 2023).

No conceito de biorrefinaria, o método mais adequado para extração de terpenóides a partir de resíduos de indústrias alimentícias, considerando a mitigação de emissões de

efluentes e utilização de substâncias nocivas ao meio ambiente, seriam métodos de hidrodestilação, como citam os estudos de Pires, Ribeiro e Machado (2018), Colecio-Juárez *et al.* (2012) e Lopresto *et al.* (2014).

Diante do arrazoado exposto, percebe-se que há uma necessidade premente de novos métodos de extração e purificação que sejam adequados para processos de semi-industrialização e industrialização, visando a obtenção eficiente de componentes naturais de alto valor. A busca por métodos de extração de alta eficiência se resumem a pesquisas que buscam por maiores concentrações obtidas do composto fenólico conciliando menores tempos de extração (Siddiqui *et al.*, 2021), mas são diversas as variáveis que podem influenciar o processo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, recomenda-se o uso de métodos de extração que minimizem o uso de solventes e altas temperaturas, visando à obtenção de um produto final de alta qualidade e pureza. Além disso, são necessários investimentos em pesquisa e desenvolvimento para aprimorar as técnicas de extração e torná-las mais eficientes e sustentáveis.

Este estudo contribui para o avanço do conhecimento sobre a valorização de resíduos agroindustriais na produção de D-limoneno, destacando a importância da utilização de métodos sustentáveis e eficientes. Ao promover práticas sustentáveis na indústria alimentícia, busca-se maximizar a eficiência e reduzir os custos da produção, contribuindo para a preservação do meio ambiente e o desenvolvimento econômico do setor.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se a realização de estudos comparativos entre diferentes métodos de extração de D-limoneno, tais como o uso de solventes químicos versus solventes orgânicos, ou a comparação entre extração com solventes e métodos não solventes. Avaliar o potencial de um *blend* de frutas, utilizando os resíduos mais gerados nas indústrias, com diferentes proporções entre os frutos utilizados, também é uma linha de pesquisa interessante. Além disso, implementar um processo integrado, utilizando um *blend* de frutas e substratos de dois métodos de extração diferentes, pode ser uma abordagem promissora para a obtenção de D-limoneno e etanol com eficiência e sustentabilidade.

REFERÊNCIAS

- ALVES, I. M. Extração de óleo essencial a partir da casca de frutas cítricas pela destilação por arraste a vapor. **V Congresso Interdisciplinar de Pesquisa, Iniciação Científica e Extensão Universitária**, Belo Horizonte, 2020. Disponível em: <http://izabelahendrix.edu.br/congresso/anais/2020/engenharia/472-484-extracao-oleo.pdf>. Acesso em: 3 abr 2024.
- ATTI-SANTOS, A. C. *et al.* Extraction of essential oils from lime (*Citrus latifolia* Tanaka) by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 48, n. 1, p. 155–160, jan. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1516-89132005000100020>. Acesso em: 14 abr 2024.
- AQUINO, R. C. **Diseño de la automatización para una planta piloto de extracción por fluido supercrítico utilizando CO₂ como solvente**. 2017. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecatrônica) - Pontificia Universidad Católica Del Perú, Escuela de Postgrado, São Miguel, Peru, 2017. Disponível em: <https://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/20.500.12404/8438.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2024.
- BASTOS, Valéria Delgado. **Etanol, álcoolquímica e biorrefinaria**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007.
- BAVARESCO, A. *et al.* **Projetos de filosofia**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2011. E-book. Disponível em: <http://ebooks.pucrs.br/edipucrs/projetosdeflosofa.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2011.
- BEGNINI, Mauro Luiz et al. Obtenção de bioplástico com antocianina reforçado com nanocelulose extraída da fibra da banana. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 12, p. 28405-28415, 2019.
- BERHAL, C. *et al.* First Characterisation of Volatile Organic Compounds Emitted by Banana Plants. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 46400, 16 maio 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep46400>. Acesso em: 17 abr 2024.
- BORA, K. S.; MEDHA, M. Pharmacognostic Standardization and Physicochemical Analysis of *Clerodendrum Wallichii* (Merr.) Leaves. **Pharmaceutical and Biomedical Research**, 19 fev. 2020a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18502/pbr.v5i4.2396>. Acesso em: 3 abr 2024.
- BURGER, P. *et al.* Extraction of Natural Fragrance Ingredients: History Overview and Future Trends. **Chemistry & Biodiversity**, v. 16, n. 10, 24 out. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/cbdv.201900424>. Acesso em: 17 abr 2024.
- CARDOSO, M. N. A. **Atividade antimicrobiana do limoneno: Estudo bibliométrico**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em odontologia) - Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, Campina Grande, Paraíba, 2021. Disponível em: <https://dspace.bc.uepb.edu.br/jspui/bitstream/123456789/25131/1/PDF%20-%20Maria%20No%20v%C3%A9lia%20Amaral%20Cardoso>. Acesso em: 15 abr 2024.
- CASTILHO, G. K., *et al.* **Estudo sobre os tipos de extração para óleos essenciais e óleos vegetais**. Osvaldo Cruz: RCMOS, 2021. Disponível em:

<https://submissoesrevistacientificaosaber.com/index.php/rcmos/article/view/152/319>. Acesso em: 13 mar 2024.

COLECIO-JUÁREZ, M. C. *et al.* Characterization of Volatile Compounds in the Essential Oil of Sweet Lime (*Citrus limetta* Risso). **Chilean journal of agricultural research**, v. 72, n. 2, p. 276–280, jun. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-58392012000200017>. Acesso em: 14 abr 2024.

COSTA, L. D. **Revisão bibliográfica sobre comparação de metodologias convencionais de extração de óleos essenciais**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de São Paulo, Diadema, São Paulo, 2022. Disponível em: <https://repositorio.unifesp.br/server/api/core/bitstreams/067aaf2c-d1c6-408a-b75a-9616a563f750/content>. Acesso em: 13 mar 2024.

EBERHART, B. S. **Caracterização do óleo de pracaxi e sua inclusão em dietas de codornas japonesas**. 2022. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Faculdade de Zootecnia, Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Mato Grosso do Sul, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/bitstream/prefix/4970/1/BrunadeSouzaEberhart.pdf#page=19>. Acesso em: 4 abr. 2024.

ELSS, S. *et al.* Aroma profiles of pineapple fruit (*Ananas comosus* [L.] Merr.) and pineapple products. **LWT - Food Science and Technology**, v. 38, n. 3, p. 263–274, maio 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2004.07.014>. Acesso em: 3 abr 2024.

FACUNDO, H. V. DE V. *et al.* Isolation of Volatiles Compounds in Banana by HS-SPME: Optimization for the Whole Fruit and Pulp. **International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics**, p. 110–115, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.7763/IJBBB.2013.V3.176>. Acesso em: 25 mar 2024.

FAO REGIONAL CONFERENCE FOR LATIN AMERICA AND THE CARIBBEAN. Georgetown, Guyana: Food and Agriculture Organization, 2024. Disponível em: <https://www.fao.org/3/ca6030en/ca6030en.pdf>. Acesso em: 8 mai. 2024.

FRANCESCHI, E. *et al.* Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 1–8, dez. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.06.041>. Acesso em: 17 abr 2024.

Franco, M.R.B.; Rodriguez-Amaya, D.; Lanças, F.M. . (2004). Compostos voláteis de três cultivares de manga (*Mangifera indica* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 24(2), 165–169. doi:10.1590/s0101-20612004000200002.

GHADIRI, K. *et al.* Response Surface Methodology for Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Orange Peel Essential Oil. **Pharmaceutical and Biomedical Research**, 9 jan. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.18502/pbr.v6i4.5117>. Acesso em: 3 abr 2024.

GHATAK, B. *et al.* **Selective and Sensitive Detection of Limonene in Mango using Molecularly Imprinted Polymer Based Quartz Crystal Microbalance Sensor**. 2019 IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN). **Anais...IEEE**, maio

2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1109/ISOEN.2019.8823318>. Acesso em: 14 abr 2024.

GODOI, J. *et al.* Resgatando a técnica enfleurage. **Revista Insignare Scientia - RIS**, v. 4, n. 6, p. 583–596, 8 out. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.36661/2595-4520.2021v4i6.12271>. Acesso em: 25 mar 2024.

GONZÁLEZ-MAS, M. C. *et al.* Volatile Compounds in Citrus Essential Oils: A Comprehensive Review. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, 5 fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107298>. Acesso em: 3 abr 2024.

GÜLTEPE, N. Protective effect of d-limonene derived from orange peel essential oil against *Yersinia ruckeri* in rainbow trout. **Aquaculture Reports**, v. 18, p. 100417, nov. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aqrep.2020.100417>. Acesso em: 17 abr 2024.

HIKAL, W. M. *et al.* Sustainable and Environmentally Friendly Essential Oils Extracted from Pineapple Waste. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 6833–6844, 20 nov. 2021. Disponível em: . Acesso em: 2 mai 2024.

ILBÁÑEZ, M. D. *et al.* Encapsulated Limonene: A Pleasant Lemon-Like Aroma with Promising Application in the Agri-Food Industry. A Review. **MDPI journals**, v. 25, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/2Fmolecules25112598>. Acesso em: 5 abr 2024.

JHA, P. *et al.* Valorisation of orange peel: supplement in fermentation media for ethanol production and source of limonene. **Environmental Sustainability**, v. 2, n. 1, p. 33–41, 20 mar. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s42398-019-00048-2>. Acesso em: 12 abr 2024.

LAMEIRA, C. P. *et al.* EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS DA AMÊNDOA DE CASTANHA DE CAJU COM CO₂ SUPERCRÍTICO. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4, dez. 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20611997000400012>. Acesso em: 17 abr 2024.

LIN, C. S. K. *et al.* Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 426, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2EE23440H>. Acesso em: 12 abr 2024.

LOPRESTO, C. G. *et al.* A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 137, p. 13–20, nov. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.015>. Acesso em: 3 abr 2024.

LOPRESTO, C. G. *et al.* Process-intensified waste valorization and environmentally friendly d-limonene extraction. **Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration**, v. 4, n. 1, p. 31, 23 dez. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s41207-019-0122-0>. Acesso em: 17 abr 2024.

MAMMA, D.; CHRISTAKOPOULOS, P. Biotransformation of Citrus By-Products into Value Added Products. **Waste and Biomass Valorization**, v. 5, n. 4, p. 529–549, 18 ago. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s12649-013-9250-y>. Acesso em: 12 abr 2024.

MARCOLINA, Marzy. **Óleos essenciais: Estudo de extração e atividade antimicrobiana**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2021. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/28716/1/oleosessenciasextacaoantimicrobiana_produto.pdf. Acesso em: 3 mai. 2024.

MEDEIROS, T. D. M. de. **Estudo da recuperação e purificação do limoneno-1,2-diol obtido por biotransformação fúngica do limoneno [recurso eletrônico]**. 2018. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2018. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/1101177>. Acesso em: 4 abr. 2024.

MENDES, K. D. S. *et al.* Revisão integrativa: método de pesquisa para a incorporação de evidências na saúde e na enfermagem. **Texto & Contexto - Enfermagem**, v. 17, n. 4, p. 758–764, dez. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-07072008000400018>. Acesso em: 14 abr 2024.

MENDONÇA, L. M. V. L. *et al.* Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 870–874, dez. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000400025>. Acesso em: 25 mar 2024.

MESQUITA, P. *et al.* Mango (*Mangifera indica*) Aroma Discriminate Cultivars and Ripeness Stages. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200027>. Acesso em: 12 abr 2024.

NEGRO, V. *et al.* Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 806–815, ago. 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.006>. Acesso em: 21 abr 2024.

NEGRO, V. *et al.* Recovery of D-limonene through moderate temperature extraction and pyrolytic products from orange peels. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 6, p. 1186–1191, 20 jun. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5107>. Acesso em: 2 mai 2024.

OLIVEIRA, L. F. L. G. de. **Revisão literária da extração da pectina do *Citrus lemon***. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Fundação Educacional do Município de Assis - fema, São Paulo, 2020. Disponível em: <https://cepein.femanet.com.br/BDigital/arqTccs/1311430249.pdf>. Acesso em: 2 abr 2024.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA A AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO. FAO. **FAOSTAT**. Divisão de estatística. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E>. Acesso em: 06 abr. de 2024.

ORODU, V. E.; ENEAREPUADOH, A. Extraction and GC-MS analysis of oil extracted from pineapple (*Ananas comosus*) peels. **Modern Physical Chemistry Research**, v. 1: 1-8, 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.23977/mpcr.2021.010101>. Acesso em: 5 abr 2024.

OZTURK, B.; WINTERBURN, J.; GONZALEZ-MIQUEL, M. Orange peel waste valorisation through limonene extraction using bio-based solvents. **Biochemical Engineering Journal**, v. 151, p. 107298, nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107298>. Acesso em: 17 abr 2024.

PANDIT, S. S. *et al.* Cultivar relationships in mango based on fruit volatile profiles. **Food Chemistry**, v. 114, n. 1, p. 363–372, maio 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.09.107>. Acesso em: 21 abr 2024.

PARANÁ (Estado). Departamento de Economia Rural - DERAL. **Fruticultura**. Paraná, Departamento de Economia Rural, 2020. Disponível em: https://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-01/fruticultura_2020.pdf. Acesso em: 13 mar 2024.

Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2022. Disponível em: <https://repository.ufrpe.br/handle/123456789/3195#:~:text=Para%20extra%C3%A7%C3%A3o%20do%20limoneno%20a,entre%20as%20c%C3%A9lulas%20da%20planta>. Acesso em: 15 abr 2024.

PINTO, B. R. **Otimização da destilação por arraste a vapor do limoneno de *Citrus Sinensis* (L.) Osbeck e as suas aplicações**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo, 2022. Disponível em: https://cenh.ufabc.edu.br/arquivos/CENTRAL/4.Ensino/TCC/Beatriz_Rodrigues_Pinto_verso_final_TCC_BacQui-2022.3.pdf. Acesso em: 17 abr. 2024.

PIRES, T.; RIBEIRO, M. G.; MACHADO, A. EXTRAÇÃO DO R-(+)-LIMONENO A PARTIR DAS CASCAS DE LARANJA: AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA VERDURA DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO TRADICIONAIS. **Química Nova**, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170139>. Acesso em: 14 abr 2024.

PRADO, H. R. *et al.* Aplicabilidade do Método de enfleurage para Extração de Óleos Essenciais de Espécies Vegetais / Applicability of the enfleurage Method for Extraction of Essential Oils from Plant Species. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 12, p. 117457–117479, 29 dez. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n12-482>. Acesso em: 3 abr 2024.

RANDOLPHO, G. A. *et al.* Resíduos de frutas transformados em novos produtos alimentícios: uma revisão sistemática. **Multitemas**, p. 297–311, 30 mar. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.20435/multi.v25i61.2363>. Acesso em: 2 mai 2024.

RIO GRANDE DO SUL (Estado). Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos - sbCTA. **Extração e composição do óleo essencial de cascas de citrus de diferentes estádios de maturação**. Rio Grande do Sul, Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (sbCTA), 2020. Disponível em:

<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1132999/1/trabalho3-295.pdf>. Acesso em: 14 mar 2024.

Rodrigues, J. A. R.. (2011). Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química Nova**, 34(7), 1242–1254. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700024>

SANTOS, A. S. *et al.* Descrição de Sistema e de Métodos de Extração de Óleos Essenciais e Determinação de Umidade de Biomassa em Laboratório. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, Belém, Pará, nov. 2004. ISSN 1517-2244. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/402448/1/com.tec.99.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2024.

SANTOS, L. H. *et al.* Desenvolvimento de processo integrado utilizando resíduos de frutas para produção de D-limoneno. **Jornada de Iniciação Científica - JIC**, Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, Rio Grande do Sul, 2022. Disponível em: <https://portaleventos.ufrs.edu.br/index.php/JORNADA/article/view/18292/12564>. Acesso em: 14 mar 2024.

SANTOS, J. C. **Extração com fluido supercrítico e suas aplicações na obtenção de produtos naturais**. 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Farmácia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/70133/000821942.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2024.

SIDDIQUI, S. A. *et al.* Extraction and purification of d-limonene from orange peel wastes: Recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 177, 114484, ISSN 0926-6690, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114484>. Acesso em: 11 abr 2024.

SILVA FILHO, J. B. da. **Montagem de uma aparelhagem com materiais alternativos para a extração do limoneno das cascas de laranja**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2022. Disponível em: <https://repository.ufrpe.br/handle/123456789/3195>. Acesso em: 22 mar 2024.

SILVA, C. F. da. **Extração do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis L.*): Obtenção mediante arraste a vapor de água e uso na produção de velas aromáticas**. 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Pampa, Bagé, Rio Grande do Sul, 2023. Disponível em: <https://repositorio.unipampa.edu.br/bitstream/rii/8853/1/TCC%20Carolina%20Silva%202023.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2024.

SILVA, F. S *et al.* Extraction of Volatile Compounds-VCs from mixed fruit and vegetables refreshment by HS-SPME/GC-MS. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 6, n. 2, p. 1573–1584, 2 jun. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.34188/bjaerv6n2-050>. Acesso em: 17 abr 2024.

SOUZA, F. G. *et al.* EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DA CASCA DE LARANJA “PERA” (*Citrus sinensis L. Osbeck*) POR HIDRODESTILAÇÃO: AVALIAÇÃO DE RENDIMENTO E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE. Em: **Produção Animal e Vegetal:**

Inovações e Atualidades - Volume 2. [s.l.] Agron Food Academy, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.53934/9786585062039-60>. Acesso em: 12 abr 2024.

SOUZA, M. T. DE; SILVA, M. D. DA; CARVALHO, R. DE. Integrative review: what is it? How to do it? **Einstein (São Paulo)**, v. 8, n. 1, p. 102–106, mar. 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1679-45082010RW1134>. Acesso em: 21 abr 2024.

TEIXEIRA, J. P. F.; MARQUES, M. O. M.; PIO, R. M. Characterization of essential oils of nine mandarin genotypes. **Citrus Research & Technology**, v. 35, n. 1, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/2236-3122.20140001>. Acesso em: 17 abr 2024.

VIECCELLI, J. C. *et al.* CHARACTERIZATION OF LEAVES AND FRUITS OF MANGO (*Mangifera indica* L.) CV. IMBU. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 38, n. 3, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0100-29452016193>. Acesso em: 14 abr 2024.

WANI, A. K. *et al.* Limonene extraction from the zest of *Citrus sinensis*, *Citrus limon*, *Vitis vinifera* and evaluation of its antimicrobial activity. **Journal of Horticultural Sciences**, v. 16, n. 2, p. 309–314, 19 set. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.24154/jhs.v16i2.840>. Acesso em: 17 abr 2024.