



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**  
**FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS**  
**Curso de Graduação Engenharia de Bioprocessos e**  
**Biotecnologia**

**André Luís Rosário Alves**

**Extração de limoneno empregando técnicas sustentáveis**

**ARARAQUARA**  
**2022**

ANDRÉ LUÍS ROSÁRIO ALVES

## EXTRAÇÃO DE LIMONENO EMPREGANDO TÉCNICAS SUSTENTÁVEIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do grau de Engenheiro de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Valéria de Carvalho Santos Ebinuma

ARARAQUARA  
2022

---

**A474e** Alves, André Luís Rosário.  
Extração de limoneno empregando técnicas sustentáveis / André  
Luís Rosário Alves. – Araraquara: [S.n.], 2022.  
50 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação - Engenharia de  
Bioprocessos e Biotecnologia) – Universidade Estadual Paulista. "Júlio de  
Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Área de  
Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientadora: Valéria de Carvalho Santos Ebinuma.

1. Limoneno. 2. Química verde. 3. Extração de óleos essenciais. 4.  
Solventes verdes. I. Ebinuma, Valéria de Carvalho Santos. II. Título.

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus familiares, mãe, padrinhos e namorada, por toda a ajuda e apoio para realização desse trabalho.

Agradeço também a minha orientadora Valéria e o grupo de estudos bioppul por toda ajuda na realização desse trabalho, por todas as correções, dicas e sugestões para que esse trabalho fosse feito.

## RESUMO

O limoneno ( $C_{10}H_{16}$ ) é uma molécula da classe dos monoterpenos que apresenta grande interesse comercial devido as suas inúmeras aplicações, principalmente, no mercado de fragrâncias e, mais recentemente, como um bio-solvente. Sua principal fonte de obtenção são os resíduos cítricos gerados pelo processamento de frutas, especialmente, a laranja. Para a extração dessa biomolécula de frutas, são empregadas diversas técnicas, a saber: prensagem a frio, hidrodestilação, extração com solventes e extração em condições supercríticas. Nesse trabalho foi feita uma revisão bibliográfica de extração de limoneno a partir de resíduos da indústria cítrica, analisando aspectos positivos e negativos de cada técnica. Ainda, cada técnica foi avaliada pela análise FOFA e se constatou que a extração com solventes possui a vantagem de ser um processo barato, com possibilidade de reuso do solvente e de baixo consumo de energia.

### **Palavras-chave:**

Limoneno; química verde; extração de óleos essenciais; solventes verdes

## **ABSTRACT**

Limonene (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) is a monoterpene that presents a big commercial interest due to its applicability mainly in the fragrance market and recently as a biosolvent. Its main source is the residue of citric industry especially orange processing. For limonene extraction from citric residue a variety of techniques is employed such as cold pressing, hydro distillation, solvent extraction and supercritical extraction. In this work, a review of limonene extraction from citric waste was made with analysis of each technique's positive and negative aspects. Thus, each technique was assessed by SWOT analysis. It was observed that solvent extraction has the advantage of being a cheap process with the possibility of solvent reused and low energy consumption.

### **Keywords:**

Limonene; green chemistry; essential oils extraction; green solvents

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -Fórmula estrutural do D-Limoneno .....	11
<b>Figura 2</b> -R-carvona e óxido de Limoneno .....	14
<b>Figura 3</b> -Via Diels-Alder para produção sintética do limoneno .....	15
<b>Figura 4</b> -Pirólise da borracha e formação de mistura racêmica do limoneno. ....	16
<b>Figura 5</b> -Composição do resíduo de laranja .....	17
<b>Figura 6</b> -Resumo de um processo tradicional da prensagem a frio .....	20
<b>Figura 7</b> -Fluxograma de extração de limoneno .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Figura 8</b> -Fluxograma do processo de hidrodestilação .....	24
<b>Figura 9</b> -Esquema de extração do limoneno por meio da explosão a vapor .....	26
<b>Figura 10</b> -Aplicação da economia circular no processo de produção de suco de laranja .....	27
<b>Figura 11</b> -Extração de limoneno empregando solvente orgânico em equipamento Soxhlet.....	30
<b>Figura 12</b> -Sistemas de extração de limoneno de resíduo de laranja empregando solventes orgânicos .....	32
<b>Figura 13</b> -Fluxograma de operações unitárias envolvidas na extração de limoneno e linanol por solvente supercrítico .....	35
<b>Figura 14</b> -Análise FOFA para diferentes processos de obtenção de limoneno. <b>Error! Bookmark not defined.</b>	

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -Características físico-químicas do D-Limoneno .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Tabela 2</b> -Resumo das técnicas de extração de limoneno da casca da laranja .....	19
<b>Tabela 3</b> -Desvantagens dos métodos de hidrodestilação convencionais .....	23
<b>Tabela 4</b> -Extrações de limoneno da toranja por duas metodologias explosão a vapor e prensagem a frio .....	28
<b>Tabela 5</b> -Quantidade extração de óleo e pureza de limoneno para o C <sub>2</sub> e C <sub>4</sub> 33	<b>SUMÁRIO</b>

Introdução.....	7
Objetivos gerais .....	8
Objetivos específicos .....	9
Revisão bibliográfica .....	9
Limoneno .....	9
Síntese de limoneno .....	14
Resíduo agroindustrial (citar os demais resíduos cítricos com tabela) .....	17
Extração do limoneno a partir de resíduos agroindustriais .....	19
Prensagem a frio .....	20
Hidrodestilação .....	22
Extração com explosão a vapor .....	25
Solventes.....	29
Extração com solvente supercrítico. ....	34
Softwares de simulação COSMO-RS .....	37
Análise FOFA.....	39
Conclusão.....	43
Referências.....	44

## Introdução

O limoneno, 4-isoprenil-1-metil-ciclo-hexeno, é uma molécula da classe dos monoterpenos com atividade óptica, que possui dois isômeros o D-limoneno e L-limoneno, sendo o primeiro encontrado predominante na laranja e o segundo mais presente no limão (OZTURK;WINTERBURN;GONZALES-MIGUEL; 2019, CIRIMINA,R *et al*; 2014, SANTIAGO;B *et al* 2020).

O limoneno é uma molécula considerada como GRAS (do inglês *Generally Recognize as Safe*), com aplicação no mercado de fragrância e sabor. O valor total movimentado pelo mercado de aromas ficou em torno de 18,6 bilhões de dólares em 2019, no mercado de bio solventes o limoneno pode atingir 13.6 bilhões de dólares até o ano de 2024 (OZTURK;WINTERBURN;GONZALES-MIGUEL; 2019). De acordo com Battista *et al* (2020), em 2020, 5ml de limoneno chegou a ser vendido no mercado europeu por 19 euros para a indústria cosmética.

A obtenção do limoneno pode ocorrer a partir de dois processos: síntese química e por bioprocessos, especificamente a biorrefinaria. A biorrefinaria pode ser compreendida como um conjunto de processos que irão receber matérias primas de baixo valor agregado como biomassa vegetal e/ou resíduos agroindustriais que serão convertidos em produtos de maior valor agregado, isto é, em produtos químicos diversos, não divergindo muito do que se observa em uma refinaria de petróleo em que um óleo cru de baixo valor agregado passa por diversos processos que agregam valor e geram diversos produtos (CLARK; DESWART;2014).

A síntese química do limoneno pode ser feita pelas vias de Friedel-Crafts, da pirólise de fragmentos de pneus, como descrita por Hanson et al (2000) e pela via Diels-Alder. Porém, essas vias não são empregadas em larga escala, dada a alta temperatura exigida, o baixo rendimento e por serem processos de escala laboratorial (LANGE B.M 2015; DANON *et al*; 2015; MODENA *et al*;1965).

Assim, para obtenção em larga escala, o limoneno vem sendo obtido a partir de sua extração de resíduos da indústria cítrica empregando, principalmente, solvente orgânico ou hidrodestilação, o que o insere no contexto de biorrefinaria (OZTURK;WINTERBURN;GONZALES-MIGUEL; 2019; Jongedijk; E *et al* 2016).

O processo de extração do limoneno a partir dos resíduos, utiliza em torno de 60-70 mil toneladas por ano de resíduo provenientes da indústria cítrica (LANGE;2015; JONGEDIJK; 2016; OZTURK; B *et al*; 2019). Atualmente, os processos

de extração são focados não apenas em uma maior eficiência, mas também consideram um menor impacto ambiental (SÁNCHEZ-CAMARGO *et al*; 2019). Por isso, buscam -se técnicas chamadas sustentáveis ou verdes, isto é, técnicas que visem diminuição da energia consumida, dos insumos laboratoriais como plástico e do uso de solventes orgânicos, uma vez que tais solventes podem causar danos ambientais (ARMENTA *et al*; 2019). Além disso, Armenta *et al* (2019) aponta a necessidade de minimizar a quantidade de amostras, automatizar os processos como a cromatografia líquida de alta performance diminuindo o consumo de solventes e produtos químicos empregados nesta técnica (ARMENTA *et al*;2019).

Há também a necessidade do emprego de técnicas de análise com menor consumo de produtos, através da ausência de pré-tratamento das amostras, e aponta como uma possível saída a miniaturização dos processos (ARMENTA *et al*;2019). Outras técnicas classificadas como verdes são: hidrodestilação com ultrassom, uso de solventes críticos e extração com microondas (SÁNCHEZ-CAMARGO *et al*; 2019).

Em um contexto de biorrefinaria, segundo Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miguel (2019) da casca de laranja que tem em torno de 4% (m/m) de limoneno, poderia ser obtida uma massa total de 2400-2800 toneladas desse composto anualmente, utilizando as técnicas descritas acima.

Desse modo, o presente trabalho tem como objetivo abordar os métodos principais para o processo de obtenção do limoneno a partir de sua extração da casca da laranja.

### **Justificativa**

Considerando a importância econômica que o D-Limoneno possui faz-se necessária a compreensão sobre a obtenção dessa biomolécula, explicitando quais as causas que tornam a síntese química inviável e, simultaneamente, quais razões tornam a extração dessa biomolécula interessante por meio de um bioprocessos. Além disso, considerando suas aplicações, um estudo de revisão sobre a toxicologia do D-Limoneno e o uso do óleo cítrico pode ser viável como uma fonte de consulta.

Outro fator importante é que muitos dos artigos que foram analisados nesse trabalho acabam resumindo alguns processos de maneira a expor apenas alguns pontos positivos e negativos, o que torna o conhecimento sobre os métodos parciais. Também alguns artigos acabam não informando dados como logP, ponto de ebulição

e ponto de fulgor da molécula o que acaba comprometendo a análise crítica do processo.

Vale ressaltar ainda que poucos artigos fornecem aos leitores resumos em fluxograma o que acaba dificultando em alguns casos a visualização do processo. Desse modo, pensou-se em se realizar diversos fluxogramas que resumam os processos e forneçam ao leitor um guia visual ao que se lê

Por fim, não foi encontrado em artigos análises comparativas entre os processos. Desse modo, o presente trabalho irá fornecer uma análise FOFA das diversas metodologias que compõem a extração de Limoneno. A análise FOFA consiste em uma figura que resume pontos fortes e fracos de um dado projeto, separando-os entre fatores internos e externos. Desse modo, pretende realizar uma comparação geral dos métodos de extração por meio de textos com guias visuais, isto é, por meio do FOFA.

### **Objetivos gerais**

Revisão bibliográfica sobre o D-Limoneno, revisão de metodologias para se obter o D-limoneno.

### **Objetivos específicos**

Revisão bibliográfica sobre a toxicologia do D-Limoneno, revisão sobre métodos para produzir essa biomolécula, análise, comparar as metodologias de extração, determinar a melhor metodologia ser usada e estudada.

### **Revisão bibliográfica**

#### **Limoneno**

A molécula do limoneno é composta por duas unidades de isoprenos, de fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$  (**Figura 1**). Trata-se de um líquido incolor, hidrofóbico, com leve odor e reconhecido como seguro pelas agências de fiscalização, podendo ser encontrado em alimentos e em fragrâncias (NIKKFAR;BEHBOUDI;2005;SUN,J;2007). Seu leve odor pode ser diferenciado pelas formas de D-Limoneno e L-Limoneno sendo a forma dextrógira (D) a mais comum, representando entre 70-98% da produção de limoneno (LANGE;2015). Somado a essas características físico-químicas há outras características físico-químicas do limoneno que serão resumidas

na **Tabela 1**, bem como alguns desses parâmetros físico-químicos serão ressaltados para melhor caracterização dessa biomolécula.

**Tabela 1**-Características físico-químicas do D-Limoneno

Características	Valores
Massa molar (g/mol)	136,23
Ponto de ebulição	178°C
Ponto de fusão	-74°C
logP	4.2
Ponto de fulgor	48°C
Densidade relativa *	0,84
Temperatura de autoignição	237°C
Pressão de vapor	199,98Pa
Solubilidade (mg/l) <sup>a</sup>	7,57

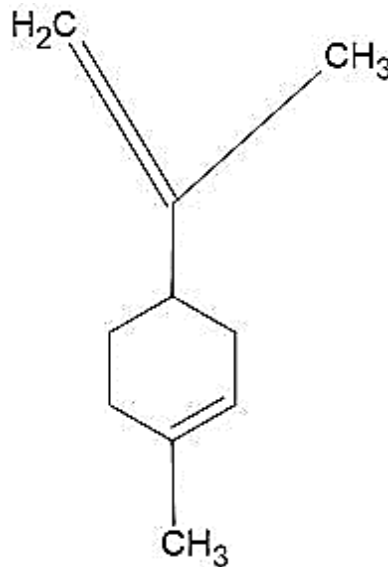
\*densidade relativa à água (1), solubilidade a 25°C.

Fonte:ICSC adaptado.(2021)

As características físico-químicas do D-limoneno que serão ressaltadas são: massa molecular, ponto de ebulição, ponto de fulgor, ponto de congelamento, logP e densidade. A massa molecular é um ponto inicial para caracterização dessa biomolécula, possuindo um valor de 136,23 g/mol(ILO-ICSC).

Outro fator importante é ponto de ebulição, visto que muitos processos que serão descritos abaixo utilizam-se de altas temperaturas e da vaporização desse composto. Desse modo, o ponto de ebulição é de 178°C.O ponto de fusão de -74°C, ponto de fulgor 48°C e logP de 4,2. Isto é, o logP indica o grau de hidrofobicidade de uma molécula, o valor do logP se dá por meio da relação octanol/água e a partir disso quanto maior o logP mais hidrofóbica é a molécula (ILO-ICSC).

**Figura 1**-Fórmula estrutural do D-Limoneno



Fonte: Próprio autor (2002) baseado em PUBCHEM;2002

Esse monoterpene possui diversas aplicações, tais como: biossolvente removendo compostos apolares e na extração de compostos naturais como óleos de sementes (CIRIMINNA *et al.*, 2014), componente de formulações de repelentes e pesticidas, sendo seguro para peixes, abelhas e pássaros, repelindo de maneira seletiva alguns insetos e não repelindo peixes ou pássaros (CIRIMINNA *et al.*; 2014;KIM *et al.*;2013). Além disso, o limoneno pode atuar como agente antimicrobiano o que o torna promissor para ser usado pela indústria alimentícia e farmacêutica, como por exemplo, o uso de nanoencapsulação da biomolécula (SANTIGAGO *et al.*;2020; CIRIMINNA *et al.*;2014) e na indústria de aroma sendo o precursor de uma série de terpenos. Essa última aplicação tem a possibilidade de grande expansão visto que a indústria de aromas movimentou 18.6 bilhões de dólares em 2019 (NIKFAR;BEHBOUDI; 2014;BATTISTA *et al.*;2020).

Em adição aos usos dessa molécula, estudos mostraram que o limoneno tem a capacidade de dissolver colesterol, cálculos biliares, e pode atuar como agente contra a azia e um quimioprotetor contra diversos tipos de câncer (SUN 2007;KIM *et al.*; 2013). Ainda segundo SUN (2007) o limoneno é considerado uma molécula de baixa toxicidade para humanos, visto que mesmo com altas dosagens por até um ano não foi observado formação de neoplasias ou anormalidades no tecido gastrointestinal. Outra propriedade clínica do limoneno é sua possível ação

proliferativa de linfócitos B, decorrentes do inchaço de nódulos (EVANS *et al.*, 1987) o que poderia ser segundo Ravicharad *et al* (2018) um indicio de imunomodulação.

De acordo com o apresentado acima, há diversas aplicações para o limoneno, porém, é necessário compreender o consumo diário dessa molécula por animais e humanos, se ela pode ser danosa ao meio ambiente, limite de consumo e tempo de exposição a ela.

Em relação a aplicação do limoneno como biossolvente, não foram encontrados riscos de contaminação ambiental graves, uma vez que essa molécula não é absorvida bem no solo, com tempo de meia vida de 3.4h (NIK FAR; BEHBOUDI; 2014; RAVICHARAD *et al*; 2018). Segundo Kim *et al* (2013) a principal via de dispersão do limoneno não é pelo solo, mas sim pelo ar e nesse meio, o limoneno pode gerar substâncias como ozônio, radicais hidroxila e nitratos. Contudo, tais compostos possuem um tempo de meia vida curto, sendo de 156 minutos para o ozônio, 9 minutos para hidroxila e 37 minutos para nitratos. Outra propriedade do limoneno é que este pode sofrer auto oxidação se exposto ao ar, após um longo período, segundo Ravicharad *et al* (2018) de 36 semanas.

Por fim, foi identificado apenas que para minhocas a exposição aguda ao limoneno pode causar diminuição nos movimentos desses anelídeos (NIK FAR; BEHBOUDI; 2014). Porém, ao cessar a exposição ao limoneno, os movimentos das minhocas podem retornar. No caso de exposições crônicas foi percebida a perda de massa desses animais, contudo outros danos ambientais não foram percebidos nesses estudos (NIK FAR; BEHBOUDI; 2014). Já em ratos com nefropatia foi possível perceber o acúmulo do 1,2-epóxido um produto proveniente da biotransformação do limoneno, e em ratos saudáveis não foi percebida bioacumulação do epóxido, sendo esse o maior efeito tóxico da biomolécula (NIK FAR; BEHBOUDI; 2005).

Além disso, para animais de corte e de criação a Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos (EFSA do inglês *European food safety Authority*) em 2013 avaliou diferentes tipos de óleos da laranja obtidos por prensagem a frio, hidrodestilação e de óleo desterpenado, isto é, um óleo destilado novamente em baixa pressão (SWAINE; FURIA; 1973). O estudo avaliou o consumo máximo desses diferentes óleos na alimentação desses animais. Os resultados obtidos no óleo com prensagem não apresentaram toxicidade para consumo animal e foram observadas concentrações muito baixas de alguns pesticidas, vitaminas, micotoxinas e metais

pesados. Além disso, EFSA determinou que o consumo diário do óleo na água para beber deve ser 20 mg/kg de massa corporal (EFSA *et al*;2013).

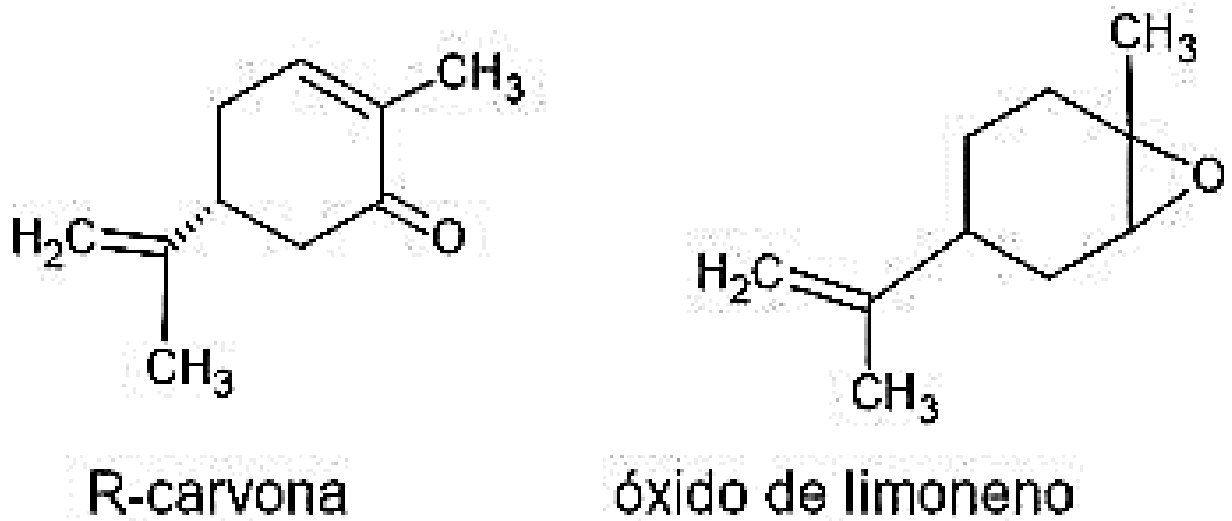
No óleo obtido pela hidrodestilação, processo mais empregado para a obtenção de limoneno, foi observada a liberação de alguns contaminantes, que foram detectados em alimentos de animais e a dose máxima determinada de consumo do óleo para engorda de frango foi de até 80 mg/kg de peso do animal (EFSA *et al*;2013).

O outro óleo testado foi o desterpenado, do qual se obteve uso seguro de consumo animal, porém, a quantidade máxima é variável, uma vez que esses óleos analisados tiveram doses máximas muito variadas desde 5,5 mg/kg até 50 mg/kg(EFSA *et al*;2013).

Ademais, foi identificado a presença de óxidos do limoneno em dois óleos após a desterpenação, cuja presença é irritante para pessoas com pele e sistema respiratório sensíveis (KIM *et al*;2013). Diante disso, a EFSA pediu a adição de um rótulo de aviso sobre o caráter irritante desses óleos. A irritação também foi observada nos trabalhos de Ravichandran *et al* (2018) e KIM *et al* (2013) que revisaram dados que indicavam a irritação de pele era causada pela presença de formas oxidadas do limoneno, isto é, pela presença de R-carvona e óxidos de limoneno, cujas estruturas moleculares estão descritas na **Figura 2**. Somado a isso, Ravichandran *et al* (2018) avaliou que o limoneno acaba se acumulando nos pulmões, bem como a dose letal calculada para essa substância de 4400mg/kg.

Por fim, segundo Nikfar e Behboudi (2014), a concentração segura dessa molécula em ambiente de trabalho é de 30 ppm e com um tempo de exposição de até 8h. Outros fatores como genotoxicidade e ser uma substância nefrotóxica não foram observados, uma vez que nos estudos de Kim *et al* (2013) não há evidências do limoneno ser mutagênico, no caso dos rins humanos não há formação da substância 1,2-epóxido o que o torna não tóxico. Outro caso estudado foi a neurotoxicidade do limoneno, nos estudos de Kim *et al* (2013) e Nøjgaard;Christensen; Wolkoff (2005) um efeito adverso no olho cego em humanos, porém não se sabe se há relevância nesse achado.

**Figura 2-R-carvona e óxido de Limoneno**



Fonte: Próprio autor (2022)

Desse modo, conclui-se que o limoneno apresenta-se como uma molécula de baixa toxicidade para humanos e animais. Além disso, a exposição do limoneno ao ambiente não é perigosa, uma vez que é gerado substâncias de curto tempo de meia-vida e a degradação dessa molécula é rápida na presença de luz. Assim sendo, é necessário agora compreender a síntese química dessa biomolécula e o porquê ela acaba não sendo a via principal de obtenção industrial, o que será discutido nos próximos tópicos.

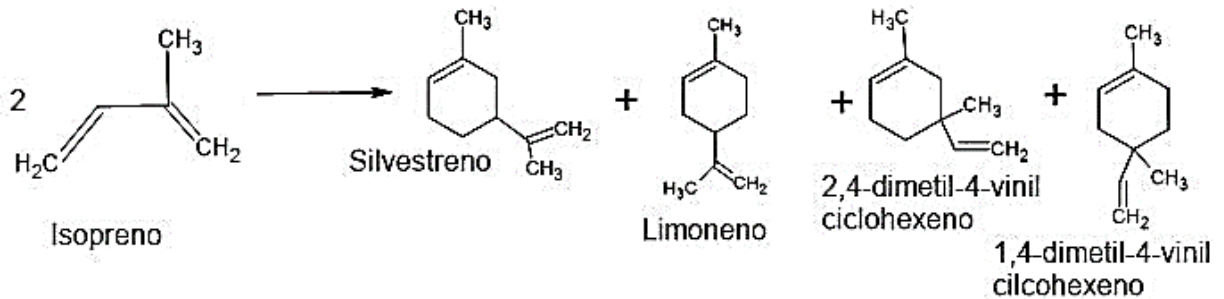
### Síntese de limoneno

Como citado anteriormente, o limoneno pode ser sintetizado por via química. A síntese química do limoneno pode ser feita pela via Friedel-Crafts, adição de dois isoprenos pela via Diels-Alder e pirólise de pneus gastos. Pela via de Friedel-Crafts o processo exige uma atmosfera rica em nitrogênio (98%), como determinada por Modena *et al* (1965), contudo essa via gera inúmeros subprodutos com produção de misturas racêmicas e poli- $\alpha$ -pinene, poli-d-limoneno. Outras vias descritas por Cankaya *et al* (2019) envolvem a coprodução de limoneno com anidrido maleico.

Na via de Diels-Alder, representada na **Figura 3**, é possível obter limoneno e outros 4 produtos distintos a partir de duas moléculas de isopreno. O principal produto dessa reação é o silvestreno, pois esse é mais estável e possui menor energia de ativação do que o limoneno(WANG *et al*;2013). Assim, para obtenção do limoneno por

essa via é necessário trabalhar com temperaturas próximas a 56,85°C, de forma a favorecer a formação do limoneno (WANG *et al.*, 2013).

**Figura 3**-Via Diels-Alder para produção sintética do limoneno

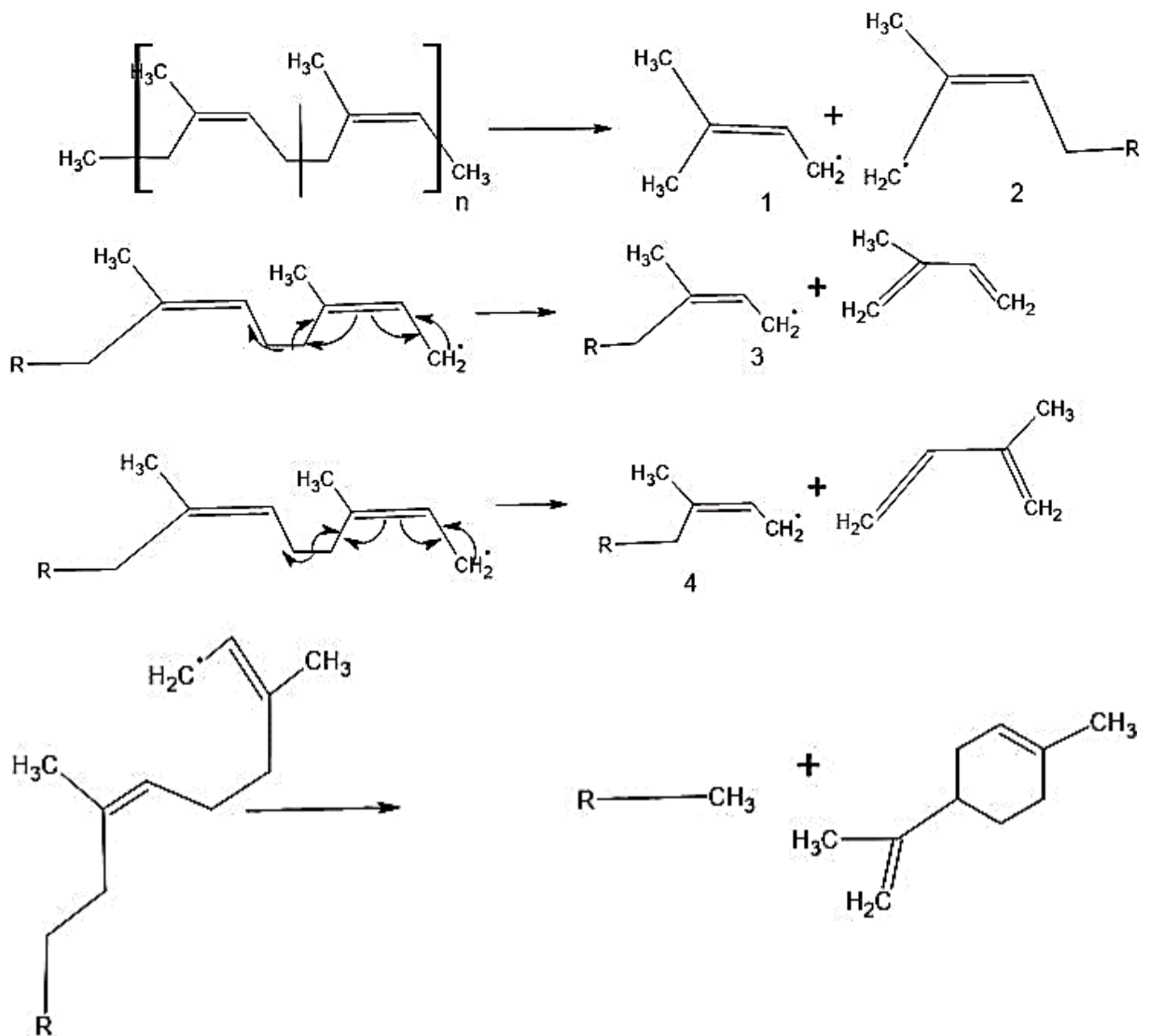


Fonte: Próprio autor (2022)

O limoneno também pode ser produzido a partir da pirólise de pneus, onde ocorre por meio de reações com radicais rompendo as ligações  $\beta$  da cadeia polimérica da borracha, formam-se dois radicais distintos denotados pelos radicais 3 e 4 que irão passar pelo processo de ciclização da molécula formando o anel da molécula de limoneno, essa etapa é chamada de reação de despropagação. Após essa reação, o radical 3 acaba sofrendo a ciclização como mostrado na **Figura 4** (DANON *et al*;2015). Desse modo, a borracha natural pode ser convertida em limoneno por um processo de pirólise, isto é, um processo de degradação térmica na ausência de oxigênio (DANON *et al*;2015).

Esse processo de síntese do limoneno ocorre, segundo Danon *et al* (2015), na faixa de temperatura de 400-430°C. A formação de limoneno por essa via produz uma mistura racêmica, isto é, formam-se as duas formas enantioméricas do limoneno, D-limoneno e L-limoneno que devem ser separadas por uma destilação com gradiente de temperatura. Desse modo, de acordo com Danon *et al* (2015) essa via é pouco rentável, uma vez que apenas 2,5% da massa seca é convertida na mistura racêmica e a separação desta mistura não é viável em larga escala.

**Figura 4-** Pirólise da borracha e formação de mistura racêmica do limoneno.



Fonte: Adaptado de Danon *et al* (2015).

Em contrapartida à síntese química, existe a via de biorrefinaria, que ocorre por meio da extração desse composto de resíduos como a casca de laranja, o que segundo Thomas e Bessièrre (1989) permite uma obtenção de óleo com 95% de pureza o que justifica o não uso da síntese química. Além disso, de acordo com Ren *et al* (2020), a via de síntese química possui alto consumo energético, danos ambientais, toxicidade associada aos produtos e baixa eficiência o que restringe a aplicação em larga escala da síntese química do limoneno LANGE (2015).

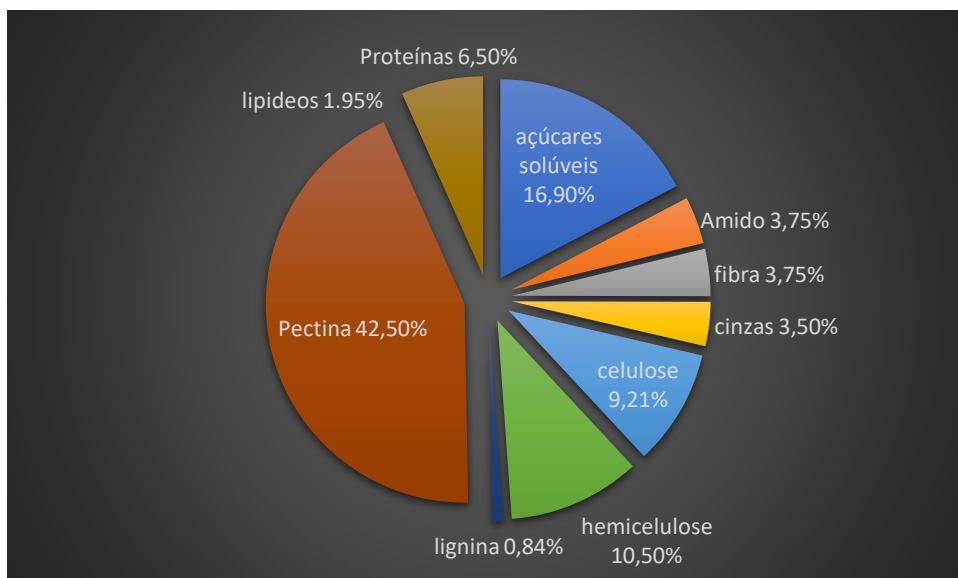
Desse modo, os estudos acima mostram que a extração por resíduos agroindustriais acaba possuindo maior importância como fonte de obtenção do limoneno do que a via de síntese química.

### Resíduo agroindustrial (citar os demais resíduos cítricos com tabela)

O processamento da laranja para produção de suco gera um resíduo, denominado bagaço composto por: casca, semente e polpa (CYPRIANO;2016). Em geral esse bagaço é peletizado e enviado para alimentação animal pela sua quantidade de fibras, contudo essa saída acaba desperdiçando uma quantidade considerável de compostos de valor agregado que compõem esse resíduo.

Segundo RIVAS *et al.* (2008) esse resíduo possui 76-86% de umidade, açúcares solúveis como glicose, sacarose e frutose, açúcares insolúveis como a celulose, hemicelulose e pectina. Somado a isso há ainda os componentes minoritários como os terpenóides. A composição do resíduo de laranja seco, pode ser vista na **Figura 5** com as porcentagens obtidas por Rivas *et al.* (2018). Contudo, em outros trabalhos como de Cypriano (2016) observou-se uma composição diferente das observadas por Rivas *et al.* (2018), que, segundo Cypriano (2016) essas variações provêm do cultivo, período do ano, solo e clima.

**Figura 5**-Composição do resíduo de laranja



Fonte: Cypriano (2016) adaptado

Dada a composição da laranja podemos observar a quantidade de subprodutos perdidos com o descarte inadequado do resíduo cítrico, pois a produção de laranja no mundo fica em torno de 75,4 milhões de toneladas por ano, sendo o Brasil responsável por 16,7 milhões de toneladas (FAO;2020). Dessa produção, segundo Siddiqui *et al.* (2022) 30% da laranja é usada para produção de suco.

Após o processamento do suco é gerado o resíduo da laranja que, segundo Ozturk;Winterburn;Gonzales-Miguel; (2019) , é cerca de 60% (m/m) da laranja processada. Assim sendo, há uma geração de resíduo e este necessita de um tratamento adequado. Por meio dessa abordagem que visa agregar valor ao resíduo de laranja se criam: uma busca para tornar o cultivo de laranja mais sustentável, bem como, um destino melhor para a casca da laranja (CAMACHO-OTERO,BOKS e PETERSEN; 2018).

Além da laranja há outros resíduos cítricos, a saber, limão e toranja. Desse modo, no trabalho de Pauletti;Silvestre (2018) o óleo cítrico obtido a partir da casca de limão fica em torno de 50% (m/m) de D-limoneno .Além do D-limoneno de acordo com Rafiq *et al* (2018) é uma fonte rica de melaço, pectina, fibras para dietas, compostos fenólicos e flavonoides. No caso da toranja a concentração final, em massa/massa para o D-limoneno fica em torno de 95%(SILVA;2021). Além do óleo essencial, a toranja possui casca e semente ricas em compostos pectina, flavonoides, minerais e carotenoides ( NUNES *et al*; 2009 WANG *et al*; 2016; KEFFORD;1960;SCURIA *et al*;2021;).

Dessa maneira, a proposição de processos que valorizem os resíduos estão contidos no conceito de biorrefinaria, compreendida como um conjunto de operações que visam agregar valor à biomassa, isto é, análogo à refinaria de petróleo em que há geração de inúmeros produtos que podem variar de produtos com alto volume e baixo valor agregado como etanol e biodiesel a produtos de alto valor agregado e baixo volume (CLARK;DESWART;2014). Além disso, a biorrefinaria pode ser definida como uma abordagem sustentável de transformar um resíduo em energia, commodities do cotidiano dentro de uma economia e de um modo sustentável (TORRES *et al*;2020).

A abordagem sustentável defendida por Torres *et al* (2020) é também citada como consequência do uso da química verde, isto é, o uso de solventes menos danosos ao meio ambiente, de solventes sem origem petroquímica. A adoção desses solventes está ainda, em consonância com os 17 Objetivos de Desenvolvimento sustentável (ODS) da ONU. Dentre os objetivos pode-se citar o 12º que trata do

consumo e produção responsáveis, e o item 12.4 que visa o manejo sustentável de resíduos. Esse manejo ainda pode gerar, segundo Clark e Deswart (2014), múltiplos produtos, para isso a biorrefinaria deve estar em um estágio mais avançado, isto é, uma biorrefinaria de segunda fase.

Considerando a composição da casca e a grande geração desse resíduo entender os diversos processos de extração dos seus compostos é de grande importância, principalmente, o limoneno, dado o valor do mercado de aromas e solventes como avaliado por Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miguel (2019), isto é, um mercado de 18.6 bilhões de dólares.

### **Extração do limoneno a partir de resíduos agroindustriais**

O processo de extração de biocompostos, tais como o limoneno, da casca da laranja pode ocorrer de diferentes formas, por hidrodestilação, extração por solventes orgânicos; prensagem a frio e extração com solvente supercrítico (SANTIAGO *et al*; 2020; JÓKIC *et al*; 2020). A técnica mais utilizada atualmente é hidrodestilação, contudo ela possui um alto custo energético (OZTURK; WINTERBURN; GONZALES-MIQUEL ; 2019). Os processos de extração de maneira geral possuem diversas vantagens e desvantagens entre si, tal como está resumido na **Tabela 2**. Uma descrição de cada um dos métodos será apresentada nos tópicos a seguir.

**Tabela 2**-Resumo das técnicas de extração de limoneno da casca da laranja

<b>Processo</b>	<b>Vantagem</b>	<b>Desvantagem</b>	<b>Referência</b>
Prensagem a frio	Baixo custo	Geração de resíduo	Gavanhian;Chu; Khaneghan (2019)
Hidrodestilação (HD)	Alta remoção de óleo	Consumo elevado de energia, alteração do óleo	Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miquel (2019)
Hidrodestilação assistida por microondas	Alta remoção do óleo, por baixo custo energético	Alto custo para implementar	Gavanhian;Chu; Khaneghan (2019)
Solventes	Baixo custo energético, elevada recuperação	Uso de solventes não verdes, geração de resíduos danosos ao meio ambiente	Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miquel (2019)

Fonte: Próprio autor (2022)

### Prensagem a frio

O processo de prensagem a frio ocorre quando qualquer processo físico rompe ou esmaga as glândulas de óleo presentes na biomassa liberando o óleo, o qual é coletado com a adição de água para auxiliar a extração do óleo e então a mistura água-óleo é separada por ação da centrifugação (FORD *et al*;2014). O processo de prensagem a frio está resumido no fluxograma baseado nos processos descritos do Ford *et al* (2014) e de Santiago *et al* (2020), apresentado na **Figura 6**.

**Figura 6**-Resumo de um processo tradicional da prensagem a frio



Fonte: Adaptado Ford et al (2014)

No processo de prensagem a frio, usa-se uma prensa que irá retirar o óleo da casca da laranja e o óleo resultante é conservado em gelo e depois a  $-25^{\circ}\text{C}$  para análise (TU *et al*; 2002; SAWAMURA *et al*; 2014). O processo em si é simples e obtém uma mistura de óleos com valores de D-limoneno de 70 % (m/m) para os estudos de Tu *et al* (2002) e de até 80% (m/m) nos estudos de Sawamura *et al* (2014).

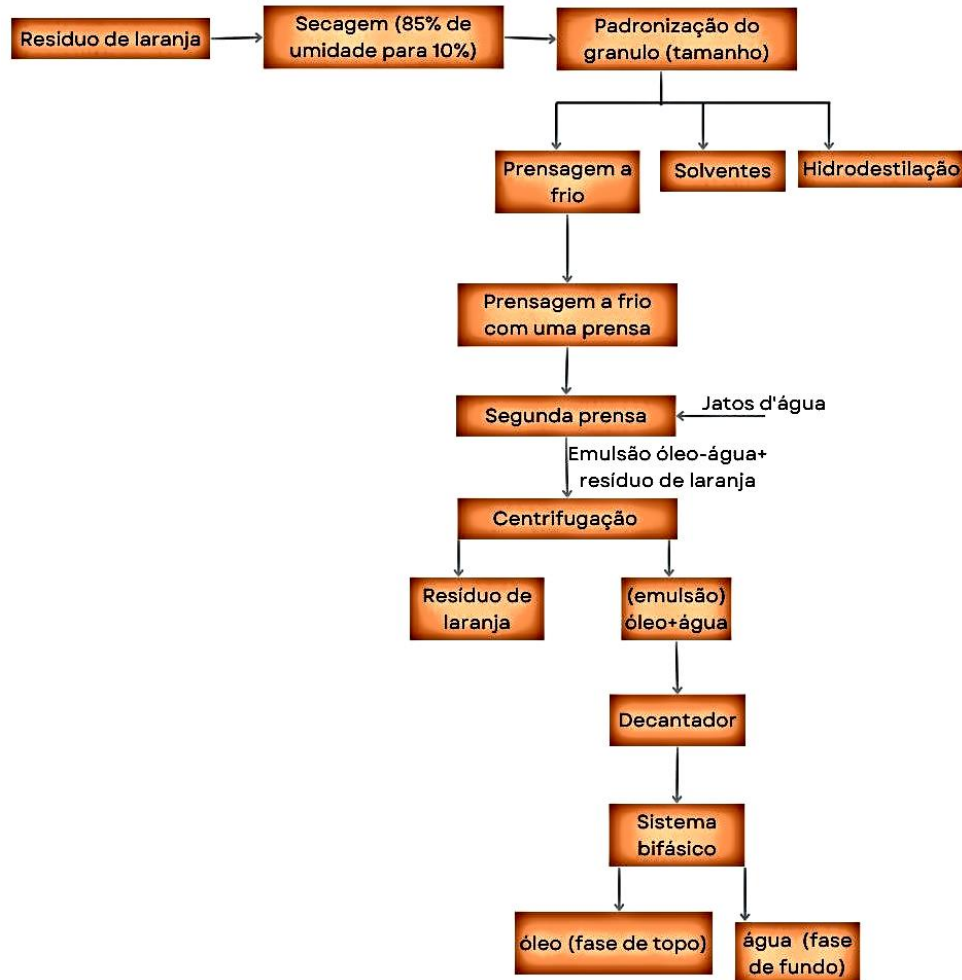
No trabalho de Ferhat *et al* (2007) foram feitos três processos de extração de óleo essencial do limão, a saber, a prensagem a frio, a hidrodestilação e a hidrodestilação com microondas. Desse modo, a prensagem a frio do limão foi feita e o óleo que era extraído caía em um recipiente com água sobre forte agitação o que levou a formação de uma emulsão a qual foi centrifugada para separação do óleo da água (formação de duas fases) e o sobrenadante foi recuperado. Os resultados obtidos nesse processo foram de 0.05% m/m (0.05 g de óleo de essencial/massa de 100 g de limão). Ao comparar a prensagem a frio com as hidrodestilações, observa-se que foi obtido menor rendimento para a prensagem a frio, pois nessas obtêm-se recuperação de 0,21% e 0,24% para a hidrodestilação convencional e hidrodestilação com microondas, respectivamente (FERHAT *et al*; 2007).

No trabalho de SANTIAGO *et al* (2020) foi feita uma análise de diversos métodos de extração do D-limoneno do resíduo de laranja, isto é, a prensagem a frio, a extração com solventes orgânicos e a hidrodestilação. O processo de tratamento do resíduo iniciou-se, como observado na **Figura 7**, pela secagem do material, a umidade do resíduo foi diminuída de 85% para 10% e se padronizou o tamanho do grânulo (SANTIAGO *et al*; 2020). A seguir, foram feitas as extrações, no caso da prensa a frio o sistema foi composto por 2 prensas, a primeira rompeu as bolsas de óleo presente na casca e liberou óleo (SANTIAGO *et al*; 2020). Então, as cascas foram enviadas para uma segunda prensa a fim de se retirar mais óleo residual e iniciar a separação da mistura formada pela emulsão e cascas; para isso junto à segunda prensa foram injetados jatos d'água que auxiliaram no escoamento da emulsão água-óleo essencial, e em seguida o sistema bifásico composto por emulsão óleo essencial- água e o bagaço passou pelo processo de centrifugação que separou a emulsão das cascas (SANTIAGO *et al*; 2020).

Na etapa de purificação, a emulsão foi submetida a um processo de separação por meio de um decantador que separou o óleo essencial e a água. O rendimento desse processo foi 3,3% (m/m), menor se comparado a extração de limoneno por

hidrodestilação e extração com solventes, que geram rendimentos (m/m) de 4,5% para a hidrodestilação, para o hexano 4,3% e 4,4% para o etanol, respectivamente.

**Figura 7.** Fluxograma de extração de limoneno feito por Santiago et al (2020)



Fonte: Adaptado Santiago *et al.*(2020)

## Hidrodestilação

A hidrodestilação é uma técnica que usa a água como extrator de moléculas, nesse método é possível usar distintas metodologias para extração, como a hidrodestilação comum, com microondas e explosões a vapor (BUSTAMANTE *et al.*;2016; GOLMOHAMMADI; *et al.*; 2018). A hidrodestilação convencional é feita do seguinte modo: cascas de laranja previamente secas são adicionadas em água destilada dentro de um alambique e colocadas para aquecimento até a ebulição, isto é a 100°C, e a mistura resultante é uma solução azeotrópica que permite que a água

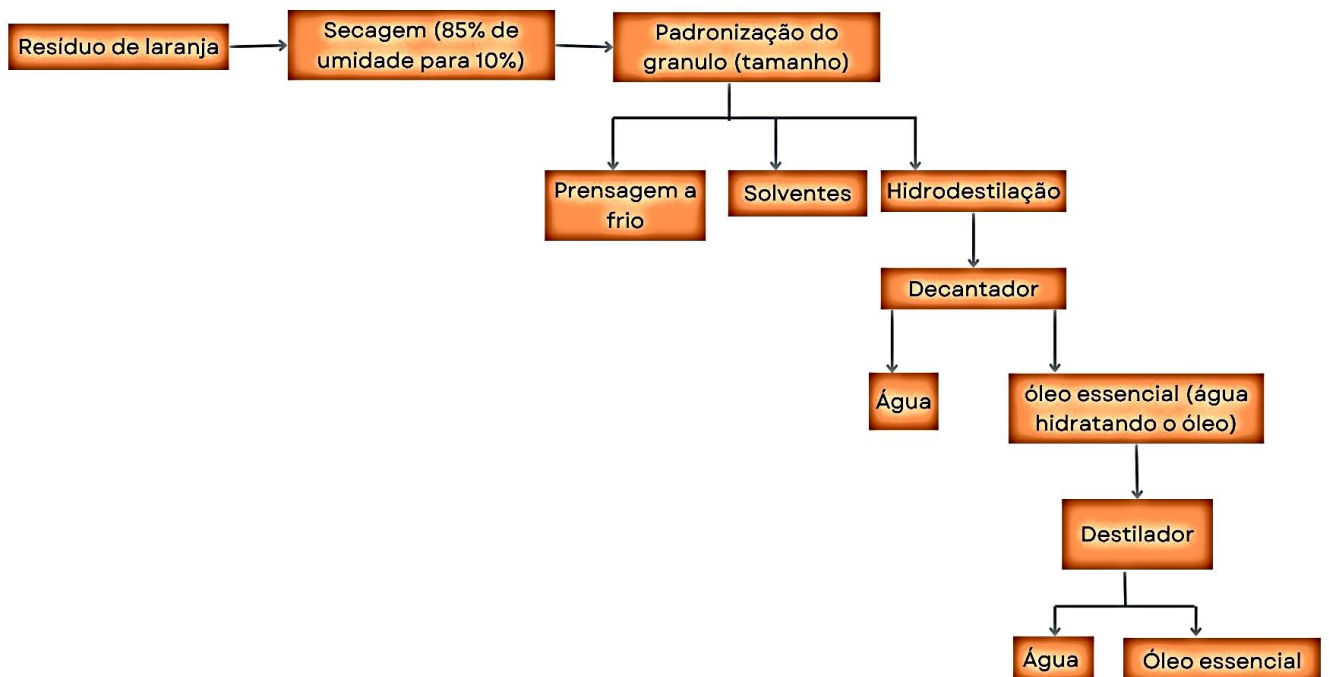
e o limoneno sejam evaporados juntos. A seguir, no destilador a água e o limoneno são separados pela imiscibilidade dele em água (GOLMOHAMMADI; *et al*; 2018).

No trabalho de Santiago *et al* (2020) o processo de hidrodestilação foi dividido em diferentes metodologias com vantagens e desvantagens em cada metodologia como apresentado na **Tabela 2**. Segundo Santiago *et al* (2020) podem ser considerados hidrodestilação: a injeção de vapor d'água em uma unidade de destilação, a destilação envolvendo apenas água em ebulição em contato com o material e, por fim, a mistura desses métodos em que água e vapor atuam na extração. Ainda de acordo com Santiago *et al* (2020) o processo mais usado é o processo com liquido em ebulição atuando na extração, uma vez que a extração nesse método é completa e é a mais utilizada.

**Tabela 3-**Desvantagens dos métodos de hidrodestilação convencionais

<b>Processo</b>	<b>Descrição do processo</b>	<b>Desvantagem</b>
Vapor	Vapor injetado na unidade de destilação irá extrair os compostos	Substâncias muito voláteis são perdidas nesse processo
Água	Água em contato com a amostra em ebulição extrai os compostos e o vapor é condensado	Queima do óleo por super aquecimento e perda da qualidade do óleo
Água+ vapor	Mistura ambos os processos	Extração incompleta pode ocorrer

Fonte: Santiago *et al* (2020) adaptado.

**Figura 7.** Fluxograma do processo de hidrodestilação

Fonte: Próprio autor (2022)

O método de hidrodestilação apesar de simples, exige um tempo de extração longo o que leva a um consumo maior de energia e por consequência um processo com maior custo (BUSTAMANTE *et al*;2016; GOLMOHAMMADI; *et al*; 2018). Desse modo, métodos alternativos à hidrodestilação visam diminuir os custos do processo.

Uma forma alternativa à hidrodestilação tradicional é a destilação a vapor com microondas, segundo Bustamante *et al* (2016) essa técnica diverge da forma de aquecimento que é feito pela destilação comum, uma vez que o tempo de aquecimento é menor e esse método ainda promove o rompimento celular pela cavitação do tecido vegetal, o que promove a melhor transferência de massa do óleo para o gás (GAVAHIAN *et al*;2018).Somado a isso, no trabalho de Bustamante *et al* (2016) foi obtido, com os parâmetros otimizados, os seguintes valores de massa de óleo próximos a 1,8g (m/m) e consumo de energia de 0.5 kWh enquanto método tradicional extraiu aproximadamente 1,7g de massa de óleo (m/m) com 3,2 kWh de consumo de energia.

Em outro estudo feito por Kusuma *et al* (2016) foi comparado os métodos de hidrodestilação convencional e o método de hidrodestilação com microondas, concluindo este último não alterou a composição do óleo cítrico, realizou a extração em um tempo menor e com alto potencial de sustentabilidade. Esses resultados

também foram observados nos estudos de Boukroufa *et al* (2015) que observou uma extração de óleo cítrico com os mesmos métodos, isto é, método de hidrodestilação e pela hidrodestilação com microondas. Boukroufa *et al* (2015) obteve massas próximas 4,22% (g de óleo essencial/100g de casca de laranja fresca) para microondas e 4,16% (g de óleo essencial/100 g de casca de laranja fresca) para a hidrodestilação, contudo o tempo de extração foi muito distinto sendo 15 minutos para extração total usando microondas e 240 minutos para a extração por hidrodestilação comum.

Em outro estudo, realizado por Fehrat *et al* (2007), os autores obtiveram uma recuperação de óleo em torno de 0,24%, isto é 0,48g de óleo cítrico/g de resíduo; o rendimento ficou acima do obtido pela prensa a frio de 0,05%. Contudo, esse método apresentou um tempo longo de extração de 180 min e uma quantidade de monoterpenos de 93,23% e destes 72,9% foram de limoneno.

Ao comparar os rendimentos da hidrodestilação assistida por microondas com o processo de hidrodestilação tradicional, observa-se que os rendimentos ficaram próximos. Porém, ao comparar o tempo de extração observa-se uma grande diferença, uma vez que o tempo de extração foi de 30min em microondas e 180min para o processo tradicional, impactando na demanda energética (FERHAT *et al*;2007).

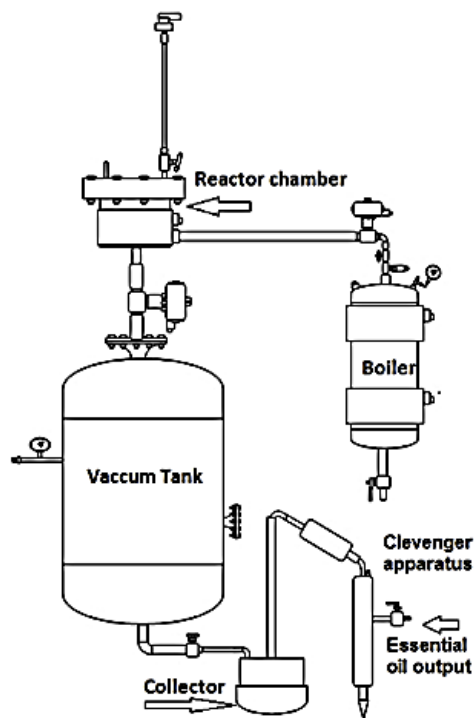
Desse modo, fica evidente que a hidrodestilação possui uma capacidade alta de remoção de limoneno das cascas de laranja, contudo o método tradicional possui a limitação do longo tempo de extração. Entretanto, parte da solução pode vir do uso de microondas para aquecimento, visto que essa técnica reduz o tempo de extração sem afetar a quantidade de óleo recuperada. Entretanto esse método ainda possui a desvantagem de necessitar da água a 100°C o que acaba degradando o limoneno, uma vez que a temperatura máxima que essa molécula suporta sem degradar fica em torno de 90°C (OZTURK;WINTERBURN;GONZALES-MIQUEL ; 2019).

### **Extração com explosão a vapor**

A extração com explosão a vapor também pode ser empregada para a obtenção de limoneno a partir de bagaço de laranja. Para execução dessa técnica usa-se um reator que trabalhe a alta pressão (15 bar). O processo acontece pela adição de resíduo de laranja desidratado e injeção de vapor saturado em um tanque a alta pressão por alguns segundos. Na literatura, esse tempo varia entre 15s a 480s. Posteriormente, abre-se a válvula reduzindo a pressão, o que gera uma emulsão estável de óleo-água. A mistura então é levada para a destilação em um *clevenger*

que irá separar o óleo essencial e a água, sendo, a saída de óleo por cima e a água em um duto inferior conforme **Figura 9**. No estudo conduzido por Golmohammadi *et al* (2018) foram comparados os processos de hidrodestilação e explosão a vapor, obtendo em média de 1,3 ml de óleo por 1g de massa seca em 240s e, se comparado a hidrodestilação comum, os resultados são próximos, porém o processo levou 480s, o que é o dobro do tempo do método com explosão a vapor.

**Figura 8**-Esquema de extração do limoneno por meio da explosão a vapor



Fonte: Golmohammadi (2018).

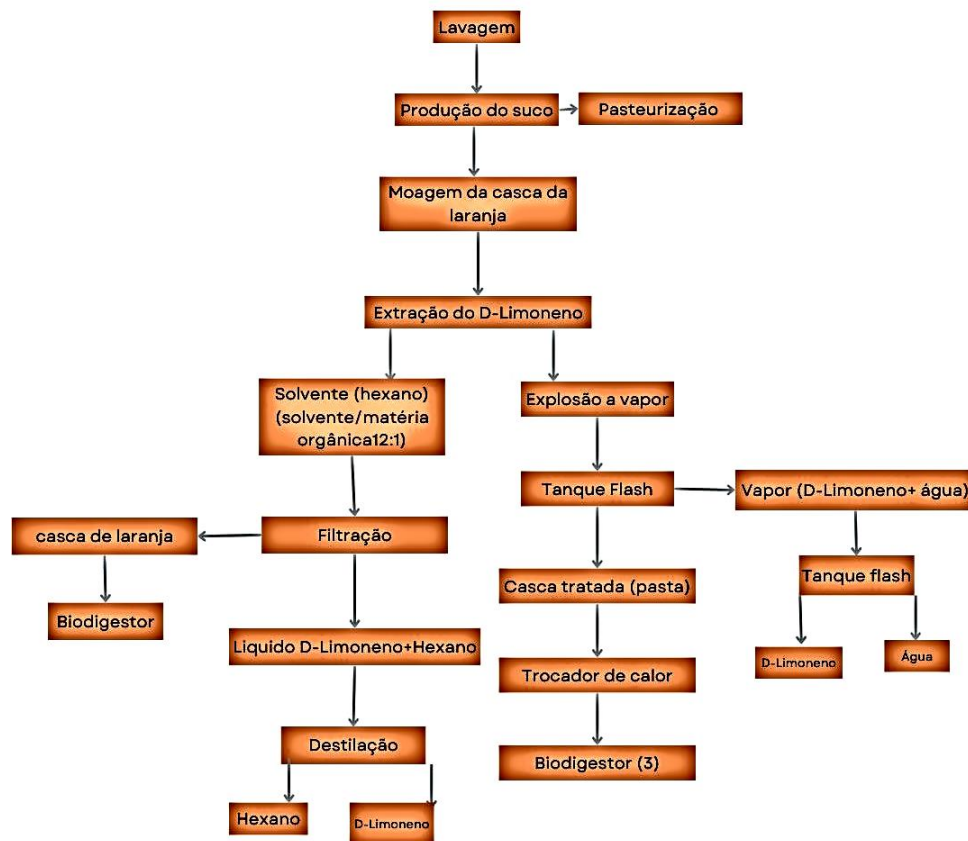
Nos artigos de Zema *et al* (2018) e Siddiqui *et al* (2022) a explosão a vapor possibilita que o limoneno seja recuperado dentro do condensador por meio de um processo rápido em relação ao tempo e com poucas etapas. Desse modo, essa técnica ainda tem a possibilidade de ser usado em larga escala, com alto rendimento de extração, contudo possui alto custo de implementação e alta demanda energética como descrito por Zema *et al* (2018) e Siddiqui *et al* (2022).

No estudo de Criado; Martin (2020) foi feita a comparação da extração de limoneno utilizando explosão a vapor e extração com solvente orgânico (hexano). Nesse caso, foram feitos o processo de pré-tratamento constituído por lavagem da

laranja, produção do suco e pasteurização do mesmo; em seguida a casca da laranja foi moída para então se iniciar o processo de extração.

Na etapa de extração do artigo de Criado; Martin (2020) foi empregada a explosão a vapor, para isso foi adicionado 10% do volume do reator de massa de laranja em pressão de 15 bar, temperatura de 150°C, com vazão mássica do vapor de 1,125 kg/s e a extração foi de 0,023 kg de limoneno para cada 1kg de casca de laranja. No caso da extração de hexano foi usado ainda uma nova etapa para moer a casca novamente aumentando a área de contato, conforme o fluxograma na **Figura 10** que resume o processo feito por Criado; Martin (2020).

**Figura 9.**Aplicação da economia circular no processo de produção de suco de laranja



Fonte: CRIADO;MARTIN (2020) adaptado.

Ainda no trabalho de Criado; Martin (2020) foi feito o balanço de energia de ambos os processos, sendo obtido 3 MW no processo de explosão a vapor, e no hexano foram necessários 11MW no processo de recuperação do solvente, pois é necessário recuperá-lo no final do processo para o reuso (CRIADO; MARTIN;2020).

Outro fator estudado por Criado; Martin (2020) foram os custos do processo, com um maior custo inicial sendo para a explosão a vapor, 47 milhões de euros, e para o hexano, 26 milhões de euros. Os custos iniciais maiores para a explosão a vapor são consequências da necessidade de mais um biodigestor usado para inserir o processo na economia circular. Contudo, os custos operacionais para o processo de explosão a vapor são bem menores que para o hexano, uma vez que o processo de recuperação do hexano exige alta demanda energética, enquanto o processo de explosão a vapor acaba integrando a energia usada na extração para a biodigestão.

No estudo de Dorado *et al* (2021) ao realizar a extração usando a explosão a vapor foi obtido uma extração no intervalo de 87,06%-93,73% do óleo a partir de resíduos cítricos, no caso toranja. A emulsão água-óleo então foi separada por meio de um funil de separação, e a mistura era agitada de tempos em tempos para romper a emulsão formada. Contudo, o valor de limoneno extraído com a explosão a vapor foi inferior em relação aos valores obtidos na literatura usando a técnica de prensagem a frio (DORADO *et al*;2021). A explicação dada por Dorado *et al* (2021) para o menor rendimento da extração foi o longo tempo do processo associado a elevada temperatura e pressão, isto é, tempo de extração entre 60-180s, temperatura de 140-145°C e pressão de 3,44 bar que, segundo Dorado *et al* (2021) poderia ter degradado o limoneno.

A **Tabela 4** mostra a porcentagem de limoneno extraído a partir de toranja por diferentes metodologias.. Nela observa-se que a quantidade de limoneno extraída foi baixa em proporção ao óleo, sendo inferior ao relatado pela literatura, pois os valores da literatura para prensagem a frio oscilavam entre 76,6% e 96,06% enquanto os valores de Dorado *et al* (2021) 87,06% e 93,73%.

**Tabela 4**-Extrações de limoneno da toranja por duas metodologias explosão a vapor e prensagem a frio

Fruta	Porcentagem do limoneno no óleo	Processo
Toranja (Star ruby)	87,06	Explosão a vapor
Toranja (Star Ruby)	91,83	Prensagem a frio

Fonte: DORADO *et al* (2021).

A quantidade obtida de limoneno foi avaliada de duas formas: a densidade do óleo e cromatografia gasosa (DORADO *et al*;2021). Os valores da densidade obtidos

pela hidrodestilação oscilou entre 0,8431-0,8477 g/ml enquanto para hidrodestilação convencional e prensagem a frio a densidade foi superior, entre 0,853-0,883 g/ml que, de acordo Dorado *et al* (2021), era um indicativo de um óleo com baixa porcentagem de limoneno. Essa hipótese foi confirmada pelos valores obtidos pela cromatografia gasosa, pois os resultados para limoneno foram 87,06% na explosão a vapor e 91,83% para a prensagem a frio.

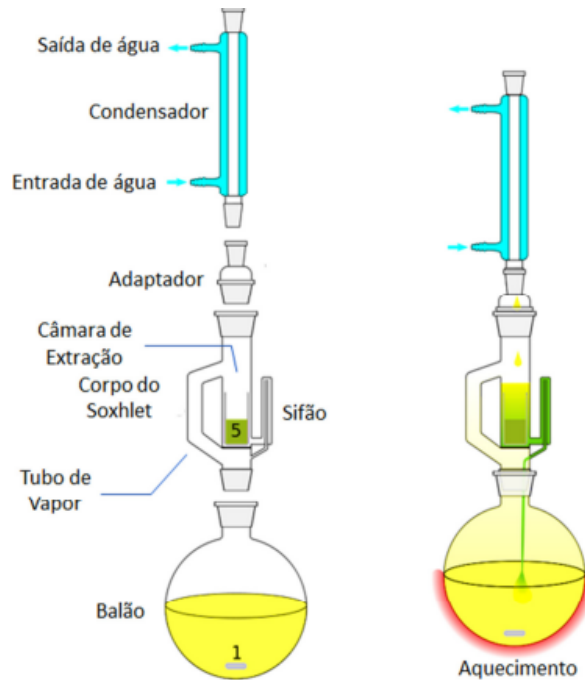
Desse modo, pode-se entender que a explosão a vapor corrige parte dos problemas da hidrodestilação tradicional, uma vez que há uma extração por um tempo muito curto, além disso trata-se de um processo de pré-tratamento o que torna sua integração em biorrefinarias mais fácil e viável. Contudo, o emprego de altas temperaturas pode afetar a qualidade do óleo final e uma menor presença de D-Limoneno e os custos iniciais de implementação acabam também sendo mais altos.

## **Solventes**

A extração por solventes ocorre por meio do uso do Soxhlet (**Figura 11**), para realizar a extração o solvente, puro, é adicionado em um balão de fundo chato que é encaixado no corpo do Soxhlet. No corpo do Soxhlet é adicionado o material que sofrerá a extração (UFRGS;2019). Por meio de um adaptador, o corpo do soxhlet se encaixa em um condensador. O balão de fundo chato é, então, colocado em uma manta térmica que aquecerá o solvente. Uma vez aquecido o solvente sobe pela tubulação e é resfriado no condensador, o solvente é resfriado se tornando líquido e goteja na amostra. O solvente irá se acumular formando um sistema bifásico composto por: solvente e amostra. Em decorrência disso, a altura de solvente irá aumentando até atingir o sifão, então o solvente irá escorrer para o balão de fundo chato (UFRGS;2019). O solvente, por ser mais volátil que a molécula alvo irá continuar sendo evaporado e realizando inúmeras extrações lixiviando o material (UFRGS;2019).

O método de extração por solventes como avaliado por Siddiqui *et al* (2022) e Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miguel (2019) é um método com menor custo energético e uma eficácia semelhante à hidrodestilação ou extração a vapor.

**Figura 10.** Extração de limoneno empregando solvente orgânico em equipamento Soxhlet.



Fonte: UFRGS (2019)

Os solventes mais empregados na extração de limoneno são hexano, etanol, solventes eutéticos naturais, como os obtidos a partir do cloreto de colina e baseados em glicerol, além de outros solventes como clorofórmio, acetona e os solventes verdes, a saber, acetato de etila, metiltetrahidrofurano anidro e líquidos iônicos, como os da família do Imidazolium, e por fim, o CO<sub>2</sub> como solvente supercrítico (SANCHÉZ-CAMARGO *et al*; 2019 OZTURK; WINTERBURN; GONZALES-MIGUEL; 2019; MA *et al*; 2019; OZTURK; ESTEBAN; GONZALES-MIGUEL; 2018).

Os solventes eutéticos são misturas binárias, ternárias, formadas por misturas de sais ou compostos orgânicos que se ligam por ligações de hidrogênio e possuem ponto de fusão próximo do componente de menor ponto de fusão e que permitem a solubilização de moléculas em concentrações superiores à solubilidade em água (ACHKAR; GRELGE-GERGES; FOURMENTIN; 2021; CHOI *et al*; 2011).

Dentre os solventes eutéticos há os solventes naturais que são caracterizados como compostos provenientes do metabolismo dos seres vivos como analisado por Choi *et al* (2011). No estudo de Choi *et al* (2011) foi identificada a presença de concentrações maiores de antocianinas, açúcares e lipídios que a água solubilizaria, indicando que haveria uma solução eutética natural. Além disso, outra evidência que dá suporte a esse achado é a manutenção do metabolismo de seres vivos em

condições desfavoráveis com alta concentração salina. Por fim, os solventes eutéticos naturais podem provir de fontes naturais, como a mistura succinato: ácido málico (1 mol:1 mol).

Em relação ao uso de outros solventes, em estudos de Battista *et al* (2020) o etanol não foi bem na extração de limoneno opondo-se ao que foi observado por Santiago *et al* (2019). Segundo Battista *et al* (2020), parte da explicação é que o etanol removeu açúcares, outro fator é que no estudo de Battista *et al* (2020) o etanol performou em uma mistura sólido líquido e no estudo de Santiago *et al* (2020) o processo ocorreu em meio líquido. Outro fator a ser considerado foi que Santiago *et al* (2020) utilizou uma proporção soluto solvente de 1:10 para o etanol, enquanto no trabalho de Battista *et al* (2020) a relação era 1:6 no etanol e não foi informado a concentração de etanol usada.

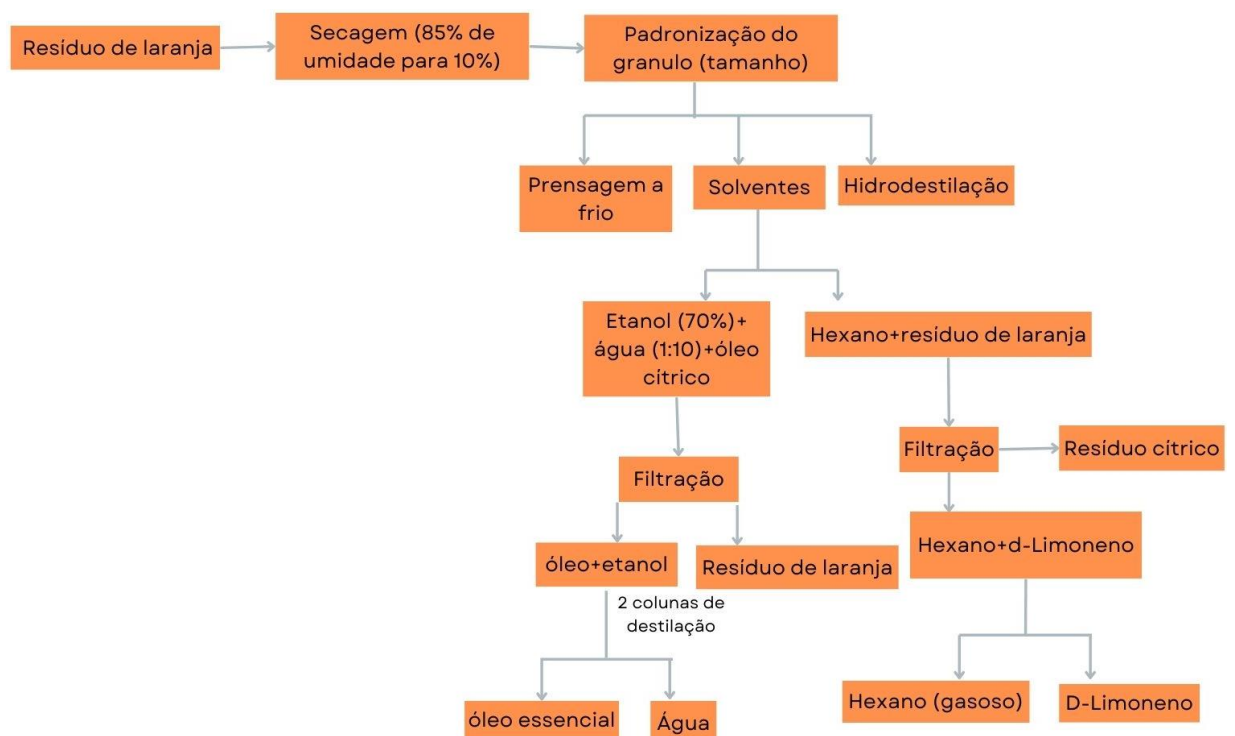
Os solventes clássicos como o hexano têm sido muito criticados pelas suas características danosas a saúde humana e ao meio ambiente. Contudo, o uso deles permanece pelas suas características hidrofóbicas e sua reutilização. Estudo realizado por Ozturk; WINTERBURN; GONZALEZ-MIGUEL (2019), permitiu avaliar que o reuso do hexano pode ser feito até três vezes, contudo o hexano obteve o pior resultado no reuso em comparação a dois solventes verdes, a saber, metiltetrahidrofurano anidro e ciclopentilmetiléter (OZTURK;WINTERBURN;GONZALES-MIGUEL; 2019;Battista et al;2020).

De acordo com Battista *et al* (2020) o uso de hexano se justifica pela similaridade dos valores de coeficiente de partição n-octanol-água (logP ou Kow) do hexano e do limoneno. O Kow consiste na medida da divisão entre a concentração de um analito na solução de octanol e a concentração desse analito na água (CUMMING; RÜCKER;2017). Esse índice mede a lipofilicidade das moléculas, desse modo os valores dos solventes que sejam similares ao da molécula alvo indicam uma melhor extração da mesma. Somado a isso houve ainda uma melhor seletividade por parte do hexano, uma vez que o solvente removeu apenas essa molécula e não retirou os açúcares presentes no resíduo de laranja. Battista *et al* (2020) ainda testou o uso de solvente verdes, a saber etanol, acetona, dietil éter e acetato de etila. No caso do etanol, percebeu-se um alto índice de extração de 24,18%, porém foi percebido que esse retirou açúcares e não extraiu o limoneno, como anteriormente citado (BATTISTA et al; 2020).

No trabalho de Santiago *et al* (2020) foi feito um estudo comparativo das eficiências na extração da hidrodestilação, extração tradicional por prensa e extração por solventes com etanol e hexano, sendo o esquema representado na **Figura 11** relativo apenas às etapas que envolveram a extração por solventes.

Nesse sistema de extração tinha-se um sistema com etanol (70%) e óleo cítrico com cascas, no outro sistema havia hexano e cascas de laranja. Santiago *et al* (2020) avaliou que o etanol obteve extração de 4,3 kg de limoneno e para o hexano 4,4 kg.

**Figura 11.** Sistemas de extração de limoneno de resíduo de laranja empregando solventes orgânicos



Fonte: Próprio autor (2022)

No artigo de Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miguel (2019) foi testado o uso de solventes orgânicos em comparação com o hexano e otimizado fatores de extração como temperatura, proporção de sólido: líquido e tempo de extração. O estudo identificou como condições ótimas de extração 70°C, proporção sólido-líquido 1:10 e 150 min de tempo de extração e obteve como resultados extração de hexano em torno de 0,99%, 1,78% para ciclopentilmetil éter (CPME), 1,34% para metiltetrahydrofurano (MTHF) anidro, isto é, houve um aumento de 80% para o CPME e 40% MTHF (Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miguel; 2019).

Por fim, há ainda os líquidos iônicos (LIs), sais com baixo ponto de fusão, que, segundo Motlag (2019), são considerados solventes verdes por sua estabilidade térmica, baixa pressão de vapor e alta condutividade iônica. Em outro estudo de Lago et al (2014) os LIs desterpenam o óleo cítrico, isto é, eliminam os componentes mais voláteis dos óleos, um dos processos avaliou a desterpenou o óleo com dois líquidos iônicos feitos a partir de acetato (FEEDAP *et al*; 2021). Ao desterpenar o óleo cítrico busca-se garantir estabilidade, solubilidade e permitir a estocagem do óleo após o processamento da indústria (OZTURK; ESTEBAN; GONZALEZ-MIGUEL; 2018).

Em outro estudo de Franco-Veiga *et al* (2021) foi avaliado o uso de LIs somados a extração com microondas. Esse sistema misto funcionou do seguinte modo: utilizou-se água destilada, casca da laranja (sem a presença do bagaço) e líquidos iônicos na seguinte concentração (massa-massa) 0%,5% e 10%. Os líquidos iônicos eram imidazólicos com ânions de acetato (C<sub>2</sub>) e butil (C<sub>4</sub>).

A extração feita por Franco-Veiga *et al* (2021) em microondas utilizou uma potência otimizada de 540W e tempo de extração de 18-20 min. Nesse caso, foram usados 250g de cascas de laranja e 700 ml de solução composta pela água destilada e líquidos iônicos. Os dados da extração podem ser resumidos na **Tabela 5** abaixo com a porcentagem de óleo recuperado e a porcentagem de limoneno no óleo. Os resultados obtidos com a presença de líquidos iônicos foram superiores aos que utilizaram apenas água. É possível ainda, observar que a concentração de 5% teve os melhores resultados para ambos os sistemas, com C<sub>2</sub> e C<sub>4</sub>.

**Tabela 5**-Quantidade extração de óleo e pureza de limoneno para o C2 e C4

Concentração De líquido iônico	%Recuperação* (C <sub>4</sub> )	% D-Limoneno no óleo (C <sub>4</sub> )	%Recuperação* (C <sub>2</sub> )	%D- Limoneno (C <sub>2</sub> )
0%	1,33	84,48	1,33	84,84
5%	1,4	88,10	1,42	95,77
10%	1,2	87,55	2,13	84,56

Recuperação (C<sub>4</sub>)\*: média de óleo recuperada em 250g de casca de laranja

Recuperação\* (C<sub>2</sub>)\*: média de óleo recuperada em 250g de casca de laranja.

Fonte: Próprio autor (2022).

Desse modo, a extração por solventes possui vantagens em relação a outros métodos citados anteriormente, a saber, o rendimento alto, baixo consumo energético

para extração, a possibilidade do uso de solventes verdes, petroquímicos e alternativos, nesses últimos o seu uso pode ser ainda somado a outras metodologias já empregadas e tornar o processo de extração mais eficiente. Assim, a extração por solventes mostra-se um processo dinâmico, eficiente e economicamente viável.

### **Extração com solvente supercrítico.**

O solvente supercrítico é uma substância pura que sobre certas condições de pressão e temperatura gera não mais um líquido ou gás, mas um fluido em condições supercríticas com propriedades mistas entre gás e líquido, isto é, densidade próxima de líquidos, viscosidade similar aos gases e difusividade intermediária entre eles (RAMSEY *et al*; 2011). A substância mais empregada como fluido supercrítico é o CO<sub>2</sub>, pois se trata de uma substância que é barata com baixas temperatura e pressão críticas, o que facilita seu preparo, sendo ainda, segura para o meio ambiente, também não é inflamável e corrosiva (RAMSEY *et al*; 2011).

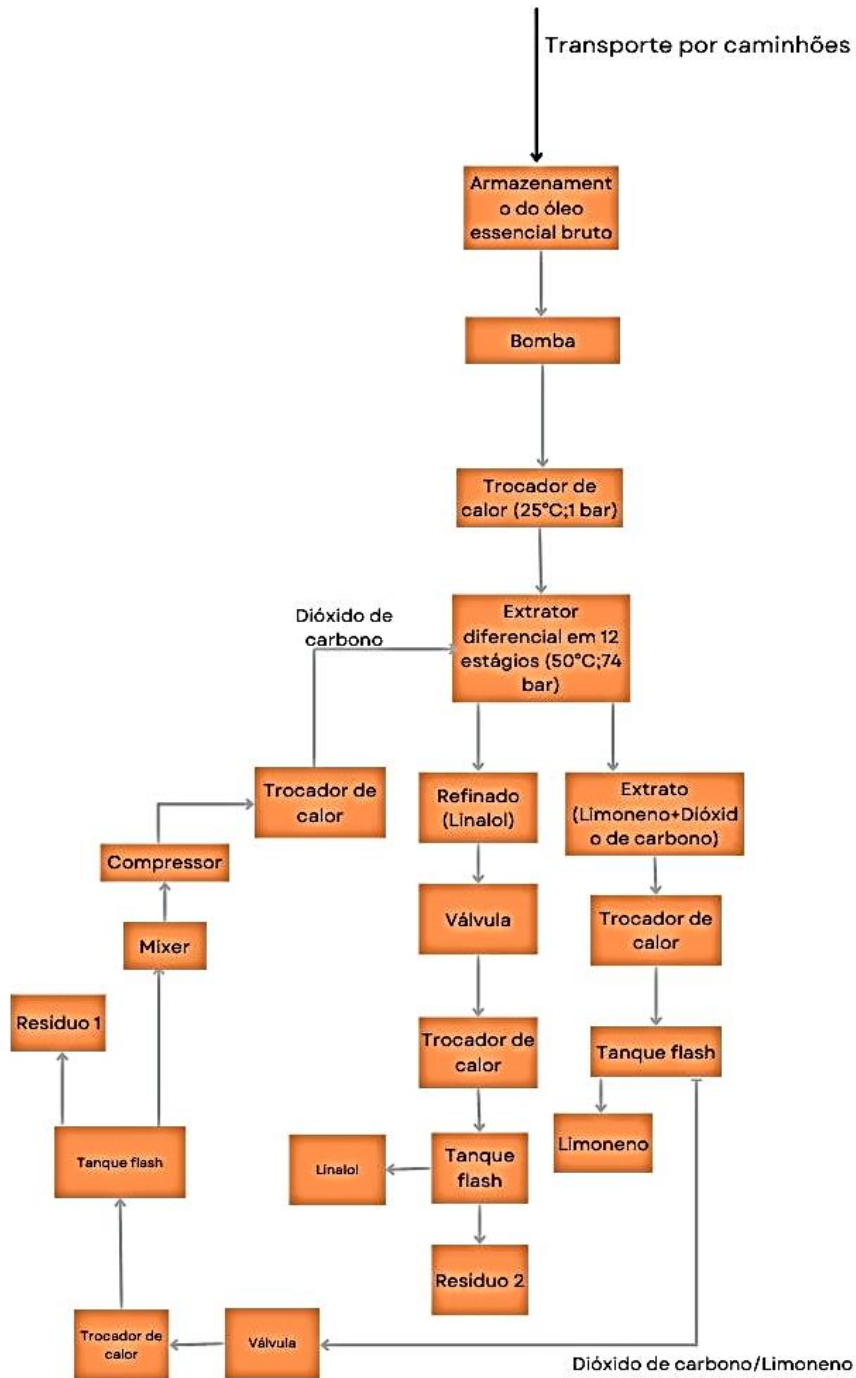
Os equipamentos usados são, segundo Ramsey *et al* (2011), em geral um reservatório de CO<sub>2</sub> líquido, bombas que irão bombear o líquido para então ser aquecido em um trocador de calor até a temperatura de 258K e então levado por tubos ao extrator. Após o extrator, o fluido passa por um descompressor que ao diminuir a pressão leva o dióxido de carbono ao estado sólido (RAMSEY *et al*;2011). No trabalho de Penedo e Coelho (1997) há descrição de diferentes circuitos industriais com bombas, aquecedor, condições de extração supercrítica, extração subcrítica e esfriamento do gás.

A extração do limoneno por solvente supercrítico, CO<sub>2</sub>, possui inúmeras vantagens uma vez que é uma substância inerte, não inflamável, não propensa a contaminação e apresentar poder extrator do solvente (SIDDIQUI *et al*; 2022). Somado a isso, de acordo com Gavahian *et al* (2018) essa técnica consegue recuperar mais óleo cítrico do que a hidrodestilação com microondas, uma vez que de acordo com Xaxhiou *et al* (2015) os resultados foram 0,23% de extração do óleo cítrico com fluido supercrítico e 0,21% para extração com microondas o que levou o estudo a identificar uma superioridade do sistema com CO<sub>2</sub> em relação ao sistema tradicional.

Em outro trabalho de Santos; Calado; Bojorge (2022) foi feita uma simulação para a extração em larga escala de D-Limoneno e linalol a partir de cascas de laranja. O esquema proposto por eles pode ser visto na **Figura 12** abaixo em que há descrição dos processos desde a chegada, no caso por caminhões até os tratamentos e reciclos

do CO<sub>2</sub>. Nesse processo vê-se válvulas que atuam controlando o fluxo do fluido supercrítico e tanques flash que atuam na separação do CO<sub>2</sub> e do D-Limoneno pela diminuição da pressão.

**Figura 12.** Fluxograma de operações unitárias envolvidas na extração de limoneno e linalol por solvente supercrítico



Fonte: SANTOS; CALADO; BOJORGE (2022) adaptado

Para o estudo do processo como um todo, foi considerado os efeitos da temperatura, pressão e vazão de CO<sub>2</sub>. Determinou-se a influência dessas variáveis com uso de ANOVA, além do uso do diagrama de Pareto que utilizou uma linha vertical com a significância de 0,05% e, por fim, um gráfico de superfície com análise do efeito de vazão mássica do CO<sub>2</sub>. Desse modo, concluiu-se que a temperatura apresentou um efeito negativo na extração, isto é, diminuiu o rendimento da extração com o aumento da temperatura (SANTOS;CALADO;BOJORGE;2022). O comportamento da pressão é inverso; ela tem efeito positivo sobre a extração, aumentando o rendimento ao aumentar o valor da pressão (SANTOS;CALADO;BOJORGE;2022).O comportamento da vazão de CO<sub>2</sub> não influenciou no rendimento do processo (SANTOS;CALADO;BOJORGE;2022).

Ao analisar a viabilidade econômica do processo de extração por fluido super crítico, os autores obtiveram resultados próximos ao preço comercial, a saber, preço de venda de US\$171,95 com pureza de 97,5% de limoneno no óleo (SANTOS;CALADO;BOJORGE;2022).

Somado a isso, segundo Ramsey *et al* (2011) o uso em escala piloto e industrial dessa técnica é possível, com uso aquecimento com água quente para autoclave e recirculação de CO<sub>2</sub>. Porém possui uma limitação no caso de matérias primas sólidas, como as cascas de laranja, uma vez que o modo de operação nesse caso é o modo batelada e não pode ser usado modo contínuo, isto é, não é possível que o solvente supercrítico realize diversas extrações seguidamente, o que faz com que o processo de tornar o CO<sub>2</sub> supercrítico deva ser feito diversas vezes, gerando altos custos operacionais. Uma solução para esse problema é o uso de um modo semicontínuo, com reguladores de pressão e o uso de desenhos industriais que permitam a descarga de um reator enquanto outro reator é carregado iniciando um novo processo de extração (RAMSEY *et al*; 2011).

Por fim, pode-se entender o potencial que o uso de fluido supercrítico possui, uma vez que se trata de um fluido com características mistas entre líquido e gás, além do uso de um gás seguro, o CO<sub>2</sub>. Apesar dessas vantagens os custos operacionais para esse processo ainda são altos o que torna o preço final do Limoneno elevado, também pode-se citar que as demais técnicas possuem um custo operacional bem menor o que torna o preço final do D-limoneno mais acessível por outros métodos.

### **Softwares de simulação, parâmetros de solubilidade de Hansen COSMO-RS**

As metodologias descritas acima tiveram como elemento para suas análises a sustentabilidade que, conforme Armenta *et al* (2019) essa análise sustentável perpassa pelo uso racional de solventes, ou seja, solvente de baixo impacto ambiental, bem como um volume baixo de solventes nos estudos. Desse modo, para realizar esses testes de performance dos solventes e ainda atender aos critérios da química verde é possível utilizar *softwares* que irão realizar uma pré-seleção dos solventes, entre os métodos podemos citar os de parâmetros de solubilidade de Hansen e o sistema COSMO-RS (SÁNCHEZ-CAMARGO *et al*; 2019).

Os parâmetros de Hansen utiliza-se das forças fracas de Van der Waals, ligações polares e de hidrogênio (SÁNCHEZ-CAMARGO *et al*; 2019). Porém o maior foco das equações propostas pelos parâmetros de Hansen é auxiliar na seleção de solventes, caracterizando os solventes como seguros ou perigosos, uso desses reagentes e a segurança desse (SÁNCHEZ-CAMARGO *et al*; 2019).

O sistema COSMO-RS é um método que estima as propriedades termodinâmicas e fases de equilíbrio para solventes puros e misturas baseado nas propriedades químicas de cada composto (OZTURK; WINTERBBURN; GONZALES-MIQUEL;2019). A sigla COSMO é a parte do software que usa equações e sistemas quânticos na construção do perfil molecular dos compostos. A parte RS envolve a termodinâmica-estatística, sendo que esses dois sistemas funcionam em dois passos. Segundo Camargo *et al* (2019), o COSMO coloca a molécula de interesse em um condutor virtual e isso gerará um perfil elétrico da superfície da molécula.

A porção estatística e termodinâmica por sua vez considera os resultados armazenados das interações das moléculas por meio dos valores fornecidos pelo perfil  $\sigma$  das moléculas, isto é, as suas cargas (SÁNCHEZ-CAMARGO *et al*; 2019).

Portanto, o COSMO-RS é um programa computacional que permite estudar a partir da termodinâmica, de estatística e das cargas superficiais das moléculas as suas formas, bem como determinar equilíbrios termodinâmicos entre líquidos em diferentes temperaturas (KLAMT;2018). Para isso, o sistema computacional considera que os líquidos possuem polaridade homogênea o que Klamt (2018) explica ser uma limitação importante de se compreender, uma vez que ligações de hidrogênio tornam os cálculos sobre rearranjos moleculares 10 vezes menores do que são realmente.

Outro fator a ser considerado é que o COSMO utiliza, para construir a superfície das moléculas, o perfil-sigma (WARNAU *et al*; 2021). Contudo, de acordo com Warnau

et al (2021) há desvios no modelo do COSMO em relação às zonas isoelétricas que podem ser diferentes do calculado pelo sistema computacional gerando desvios em alguns casos, como na determinação do logP de algumas moléculas (WARNAU et al;2021). Entretanto, Warnau *et al* (2021) não determinou as causas para os desvios entre valores experimentais e os valores do COSMO-RS.

Segundo Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miguel (2019), o software COSMO-RS pode ajudar também nas etapas de *downstream*, isto é, na determinação da solubilidade da molécula alvo nas frações líquidas.

Segundo o trabalho de Ozturk; Winterburn; Gonzalez-Miguel (2019) o COSMO-RS ao combinar a área quântica com termodinâmica e estatística permite que se faça a predição dos melhores solventes para a extração, seguindo a equação logaritmica (**eq.1**), sendo:  $X_j$  é a solubilidade do limoneno,  $\mu_j^{puro}$  o potencial químico de um componente puro,  $u_j^{solvente}$  é o potencial químico do solvente em uma diluição infinita e o  $\Delta G_{j,fusão}$  é a energia de fusão do componente j.

Além disso, ainda utiliza-se esse sistema para solventes não clássicos, isto é, solventes com cargas. Entre os solventes com carga há os líquidos iônicos que podem ser utilizados pelo software com algumas adaptações nos cálculos do perfil sigma, os valores dos íons e trabalhando com cada porção iônica de maneira separada. (DIEDENHOFEN; KLAMT;2010).

$$\text{Eq.1: } \log X_j = \log \left[ e^{\left( u_j^{puro} - u_j^{solvente} - \Delta G_{j,fusão} \right) / RT} \right]$$

Fonte: Ozturk;Winterbburn;Gonzales-Miquel;2019 (2019)

Portanto, dado o funcionamento do COSMO-RS, sua aplicação se dá no âmbito de seleção de solvente para a extração do Limoneno, isto é, o D-Limoneno é colocado no software que irá prever a solubilidade do D-Limoneno em um grupo de solventes escolhidos previamente, gerando uma lista teórica do solvente que vai do mais solúvel ao menos solúvel para o D-Limoneno. A partir dessa lista iniciam-se os experimentos com os solventes listados para realizar as extrações bem como as devidas otimizações do processo para o melhor rendimento final (OZTURK; WINTERBURN; GONZALES-MIQUEL; 2019).

Assim, ao compreender o funcionamento geral dos *softwares* alguns resultados puderam ser obtidos com o uso do COSMO-RS na extração de D-Limoneno, o artigo de Ozturk,Winterburn, Gonzales-Miguel (2019) utilizou-se do COSMO-RS para

simular a extração de limoneno e obter uma lista de solventes mais promissores, a saber: . ciclopentilmetil éter, metiltetrahidrofurano anidro e PEG-300 .Essa lista ao ser comparada com os resultados experimentais confirmam os resultados do COSMO-RS.

### **Análise FOFA**

A análise FOFA ou em inglês SWOT é um processo que visa ajudar a entender a situação atual de uma empresa ou de um processo e para isso é feito uma tabela composta por diferentes parâmetros, a saber, força (sigla em inglês é *Strengths*), fraqueza (sigla em inglês *Weaknesses*), oportunidades (sigla em inglês para *Opportunities*) e ameaças (sigla em inglês *Threats*) (FGV). A força são atributos internos positivos do seu projeto, as fraquezas os pontos fracos internos do seu projeto, as oportunidades e ameaças são relativos a fatores externos à organização do projeto (FGV).

Em relação a obtenção do limoneno, as oportunidades são relativas à melhoria do processo através da busca por processos mais verdes e sustentáveis. As ameaças são compostas pela concorrência entre os métodos, bem como os custos iniciais para implementação dos processos.

Nas imagens abaixo da **Figura 12** apresentam uma comparação entre as diferentes técnicas de obtenção do limoneno. No caso da hidrodestilação temos um processo barato, com poucas etapas na recuperação e obtém uma boa extração, contudo é um processo com alto consumo de energia, há possíveis alterações na qualidade do óleo e em algumas metodologias como a explosão a vapor e microondas há um maior custo inicial para serem usadas.

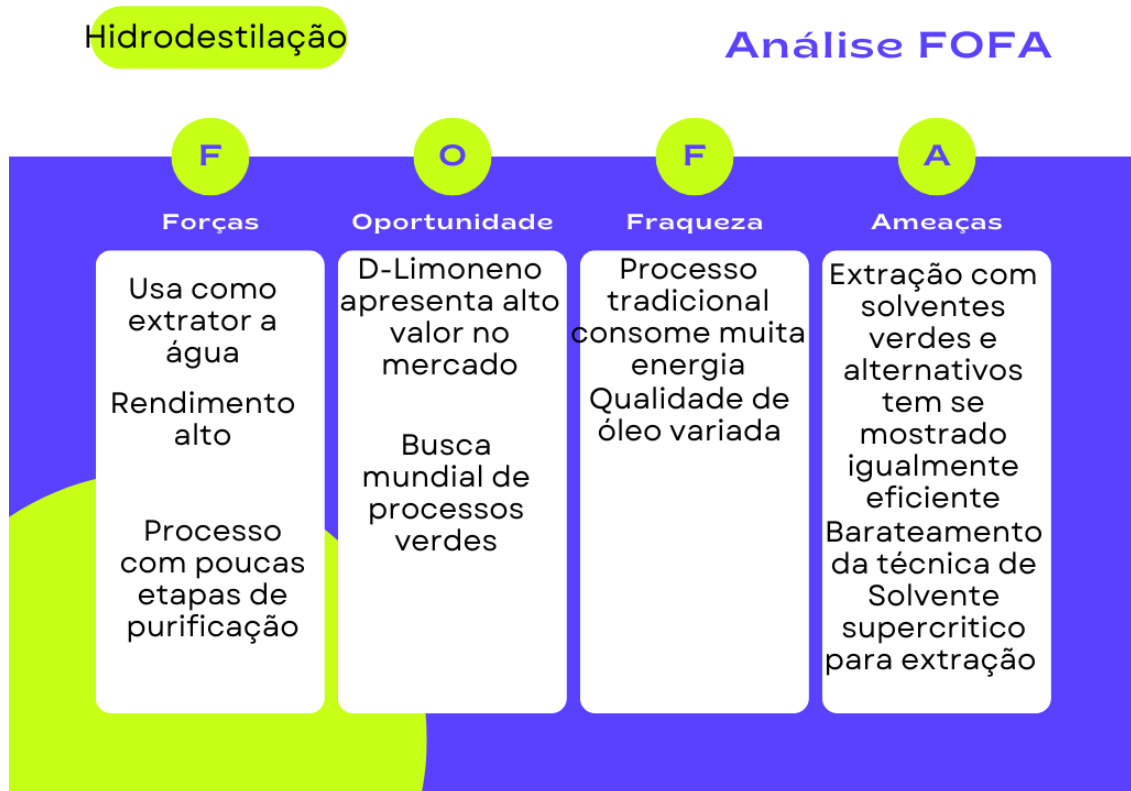
No caso da prensagem a frio o processo é de fácil execução, purificação simples envolvendo normalmente apenas uma centrifugação, baixo custo energético e baixo custo econômico para sua implementação. Contudo, o processo possui o menor rendimento de todos os sistemas, produz um óleo que pode sofrer alterações pela oxidação, pois na extração há o uso de água sobre forte agitação e, conseqüentemente, há diminuição de D-Limoneno e aumento dos óxidos.

No caso do processo de extração com solventes a maior vantagem envolve os baixos custos energéticos, rendimento alto de extração, e reusos dos solventes. Contudo, há desafios relativos à toxicidade dos solventes empregados, problemas com alto custo na recuperação do solvente, uma vez que este necessita de muita energia para ser recuperado e entre as ameaças há: a competição com a

hidrodestilação que já usa um solvente verde, a água, e os solventes supercríticos que são reciclados muito mais vezes que os solventes tradicionais.

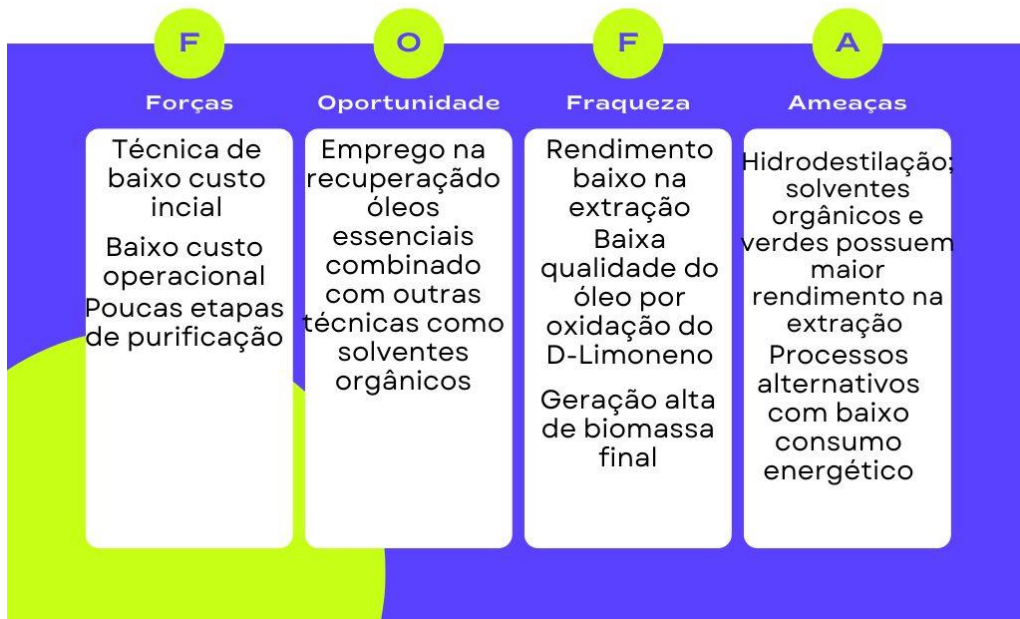
Por fim, quanto à questão dos solventes supercríticos temos um processo limpo, seguro pelas características intrínsecas do CO<sub>2</sub>, rendimento alto do processo e recuperação com poucas etapas da molécula alvo e do solvente. Entretanto, é o processo de maior custo de implementação e a competição com outros processos acaba sendo o item de maior ameaça ao processo, uma vez que os demais apresentam menores custos de implementação e operação.

**Figura 14.** Análise FOFA para diferentes processos de obtenção de limoneno.



## Prensagem a frio

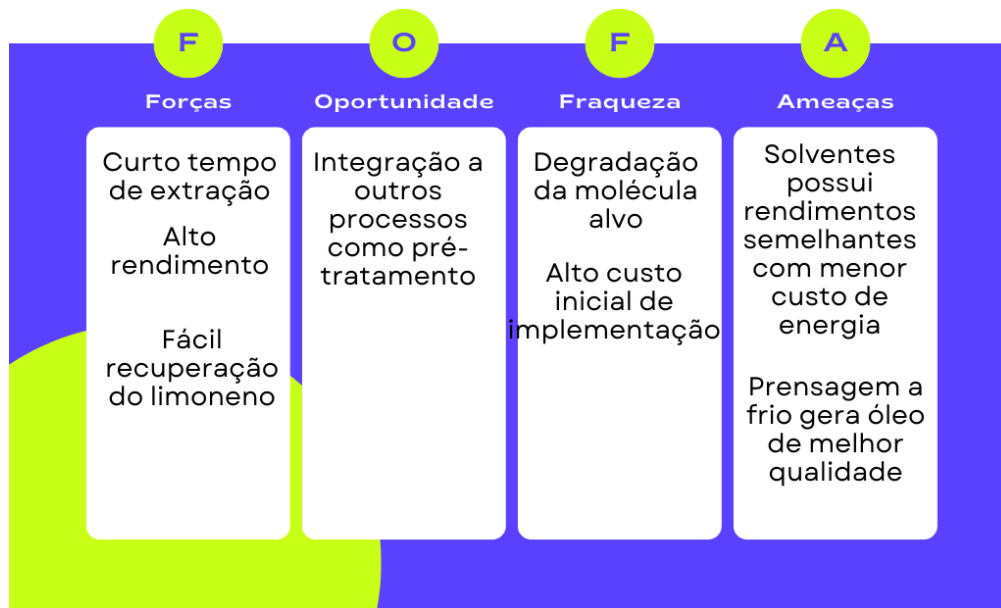
## Análise FOFA



## Extração com solventes supercríticos

## Análise FOFA



**Microondas****Análise FOFA****Explosão a vapor****Análise FOFA**



Fonte: Próprio autor (2022)

## Conclusão

O limoneno é um monoterpeneo com inúmeras aplicações (biossolvente, fragrâncias, pesticida, repelente de mosquitos, conservante em alimentos para humanos, animais e produto farmacêutico), que possui um alto valor agregado o que torna sua produção/obtenção de interesse industrial e pode ser economicamente viável. A extração a partir de resíduos destaca-se como processo de obtenção de limoneno pois apresenta inúmeras vantagens como: baixo custo, alto grau de pureza no óleo. Dentre os processos empregados vale ressaltar o uso de solvente orgânicos, uma vez que se trata de um processo de alto rendimento, baixos custos operacionais e de implementação, além disso possui a vantagem dos valores de logP dos solventes serem próximos ao do D-limoneno, o uso de solventes verdes são promissores e obtiveram resultados superiores aos solventes petroquímicos.

## Referências

ARMENTA, S. *et al.* Green extraction techniques in green analytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 116, p. 248-253, 2019.

BATTISTA, F. *et al.* Valorization of residual orange peels: Limonene recovery, volatile fatty acids, and biogas production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 17, p. 6834-6843, 2020.

BOUKROUFA, M. *et al.* Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 72-79, 2015.

BUSTAMANTE, J. *et al.* Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. **Journal of cleaner production**, v. 137, p. 598-605, 2016.

CLARK, J; DESWARTE, F. The biorefinery concept: an integrated approach. **Introduction to chemicals from biomass**, p. 1-29, 2015.

CUMMING, H; RÜCKER, C. Octanol–water partition coefficient measurement by a simple <sup>1</sup>H NMR method. **ACS omega**, v. 2, n. 9, p. 6244-6249, 2017.

CYPRIANO, D. Z. A Biomassa da Laranja e seus Subprodutos Cypriano, DZ; da Silva, LL; Mariño, M. A; Tasic, L. 2017.

CIRIMINNA, R. *et al.* Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. **Chemical Communications**, v. 50, n. 97, p. 15288-15296, 2014.

CUMMING, H; RÜCKER, C. Octanol–water partition coefficient measurement by a simple <sup>1</sup>H NMR method. **ACS omega**, v. 2, n. 9, p. 6244-6249, 2017.

DANON, B. *et al.* A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 112, p. 1-13, 2015.

DORADO, C. *et al.* Analysis and potential value of compounds extracted from star ruby, rio red, and ruby red grapefruit, and grapefruit juice processing residues via steam explosion. **Frontiers in nutrition**, v. 8, p. 691663, 2021.

DIEDENHOFEN, M.; KLAMT, A.. COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures—a review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 294, n. 1-2, p. 31-38, 2010.

EFSA PANEL ON ADDITIVES AND PRODUCTS OR SUBSTANCES USED IN ANIMAL FEED (FEEDAP) *et al.* Safety and efficacy of feed additives consisting of expressed sweet orange peel oil and its fractions from *Citrus sinensis* (L.) Osbeck for use in all animal species (FEFANA asbl). **EFSA Journal**, v. 19, n. 11, p. e06891, 2021.

EL ACHKAR, T; GREIGE-GERGES, H; FOURMENTIN, S. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 4, p. 3397-3408, 2021.

EVANS, D. L. *et al.* Modulation of immune responses in mice by d-limonene. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues**, v. 20, n. 1-2, p. 51-66, 1987.

FERHAT, M A.; MEKLATI, B. Y.; CHEMAT, F. Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 22, n. 6, p. 494-504, 2007.

FGV;EMPRESA JUNIOR DA FUNDAÇÃO GETULIO VARGAS.MATRIZ SWOT: FORÇAS, FRAQUEZAS, OPORTUNIDADES E AMEAÇAS DA SUA EMPREA.2021. Disponível em:< <https://ejfgv.com/matriz-swot/>>. Acesso em 24 de out. 2022

FURIA, T. E. **CRC handbook of food additives**. CRC press, 1973.

Food and Agriculture Organization of United Organization (FAO). Food Production. 2020. Disponível

Online <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acessado em: Junho de 2022.

GAVAHIAN, M.; CHU, Y.-H.; MOUSAVI KHANEGHAH, A. Recent advances in orange oil extraction: An opportunity for the valorisation of orange peel waste a review. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 54, n. 4, p. 925-932, 2019.

GOLMOHAMMADI, M. *et al.* Optimization of essential oil extraction from orange peels using steam explosion. **Heliyon**, v. 4, n. 11, p. e00893, 2018.

HANSON, C. D. *et al.* **Pyrolysis method for increasing limonene production and novel oven to facilitate such method**. U.S. Patent n. 6,149,881, 21 nov. 2000.

KEFFORD, Jack Frederick *et al.* The chemical constituents of citrus fruits. **The Chemical Constituents of Citrus Fruits.**, 1970.

KLAMT, A. The COSMO and COSMO-RS solvation models. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1338, 2018.

KIM, Young Woo *et al.* Safety evaluation and risk assessment of d-limonene. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 16, n. 1, p. 17-38, 2013.

KUSUMA, H. S. *et al.* Comparison of two isolation methods for essential oils from orange peel (*Citrus auranticum* L.) as a growth promoter for fish: Microwave steam distillation and conventional steam distillation. **J. Aquac. Res. Dev**, v. 7, p. 409, 2016.

NIKFAR, S.; BEHBOUDI, A. F. Limonene. 2014.

NUNES, P. M. P. *et al.* A importância do aproveitamento dos resíduos industriais da semente de Citrus. **Visão Acadêmica**, v. 10, n. 1, 2009.

OZTURK, B.; ESTEBAN, J.; GONZALEZ-MIQUEL, M. Deterpenation of citrus essential oils using glycerol-based deep eutectic solvents. **Journal of Chemical &**

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, 2019.

PANIĆ, M. et al. Natural deep eutectic solvent as a unique solvent for valorisation of orange peel waste by the integrated biorefinery approach. **Waste Management**, v. 120, p. 340-350, 2021.

PAULETTI, G. F.; SILVESTRE, W. P. 15. Óleo essencial cítrico: produção, composição e fracionamento. 2018.

PENEDO, P. L. M. e COELHO, G. L. VDESENVOLVIMENTO E PROJETO DE UMA UNIDADE DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA PARA PURIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS. *Food Science and Technology* [online]. 1997, v. 17, n. 4.

PIRES, T.; RIBEIRO, M. G. TC; MACHADO, A. ASC. Extração do R-(+)-limoneno a partir das cascas de laranja: avaliação e otimização da verduza dos processos de extração tradicionais. **Química Nova**, v. 41, p. 355-365, 2018.

REN, Y. *et al.* Microbial production of limonene and its derivatives: Achievements and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 44, p. 107628, 2020.

REZAEI MOTLAGH, S. *et al.* Screening of suitable ionic liquids as green solvents for extraction of eicosapentaenoic acid (EPA) from microalgae biomass using COSMO-RS model. **Molecules**, v. 24, n. 4, p. 713, 2019.

RIVAS, B. et al. Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 2380-2387, 2008.

SANTIAGO, B. *et al.* Identification of environmental aspects of citrus waste valorization into D-limonene from a biorefinery approach. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, p. 105844, 2020.

SIDDIQUI, S. A. *et al.* Extraction and purification of d-limonene from orange peel wastes: Recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 177, p. 114484, 2022.

SILVA;E.S. ÓLEOS ESSENCIAIS E NANOTECNOLOGIA NA INDÚSTRIA COSMÉTICA. Tese de conclusão de curso. 2021.-Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

SCURRIA, Antonino *et al.* Flavonoids in lemon and grapefruit IntegroPectin. **ChemistryOpen**, v. 10, n. 10, p. 1055-1058, 2021.

SUN, J. D-Limonene: safety and clinical applications. **Alternative medicine review**, v. 12, n. 3, p. 259, 2007.

UFRGS; Química orgânica experimental I-B-Manual de experimentos.2019.Disponível em:< <http://www.iq.ufrgs.br/dqo/images/apostilas/Apostila-QUI02023---Prof.a.-Jessie.pdf>>. Acesso em: 24 de out.2022.

WANG, C.-M. *et al.* An ab initio analysis of the Diels–Alder reaction between two isoprenes. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1017, p. 174-181, 2013.

WARNAU, J; WICHMANN, K; REINISCH, J. COSMO-RS predictions of logP in the SAMPL7 blind challenge. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v. 35, n. 7, p. 813-818, 2021.

ZEMA, D. A. *et al.* Valorisation of citrus processing waste: A review. **Waste management**, v. 80, p. 252-273, 2018.