

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Laura Martins Pina de Almeida



A INDÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA E A
VALORIZAÇÃO DE SEUS RESÍDUOS

RIO DE JANEIRO

2023

CIP - Catalogação na Publicação

M386i Martins Pina de Almeida , Laura
A INDÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA E A VALORIZAÇÃO DE SEUS RESÍDUOS / Laura Martins Pina de Almeida . -- Rio de Janeiro, 2023.
68 f.

Orientador: Bernardo Dias Ribeiro .
Trabalho de conclusão de curso (especialização) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Gestão Empresarial para Indústria Química, 2023.

1. Laranja . 2. Biomassa. 3. Biorrefinaria. 4. Resíduos . I. Dias Ribeiro , Bernardo , orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

Laura Martins Pina de Almeida

A INDÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA E A VALORIZAÇÃO DE SEUS
RESÍDUOS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Escola de Química da
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Dias Ribeiro
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Avaliadora: Prof^ª. Dr^ª. Gizele Cardoso Fontes Santana
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Avaliador: Prof. Dr. Ailton Cesar Lemes
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Avaliador: Prof. Dr. Armando Lucas Cherem da Cunha (suplente)
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Rio de Janeiro

2023

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Simone Martins, pela incansável ajuda na elaboração deste trabalho, pelas revisões, sugestões e formatação. Sem você, este TCC não teria nascido. Além disso, obrigada pelo apoio incondicional, desde sempre, por acreditar em mim e me dizer, dia após dia, que eu iria conseguir.

Ao meu pai, Alex Pina, pela parceria de anos, pelos incentivos, por me guiar e me mostrar caminhos que, às vezes, eu não conseguia enxergar. Obrigada por estar sempre ao meu lado e demonstrar tanto orgulho na minha trajetória.

Ao meu orientador, Bernardo Dias, por todo suporte, material e por ser tão disponível para tirar qualquer dúvida, durante esse processo de pesquisa e escrita do TCC. Agradeço, também, pelas aulas na disciplina Microbiologia Industrial, nos mostrando que o ensino e a avaliação na Engenharia Química podem ser interessantes e práticos.

À minha família, em especial às minhas irmãs, Natália e Roberta, por dividirem comigo as angústias e belezas da nossa história. Obrigada pelos desabafos, carinhos e comemorações. Tenho muito orgulho em dizer que sou irmã de vocês duas. Agradeço à minha avó, Sônia, por todas as rezas, horas no telefone, afagos e, também, pela saudade que a distância trouxe, que me impulsiona a crescer cada dia mais e poder encurtá-la. E ao meu avô, Guilherme, por um dia ter me dito para nunca desistir, e acreditar fielmente que eu iria conseguir a minha vaga na Engenharia Química da UFRJ.

Aos meus amigos da faculdade, que estiveram comigo desde o início dessa trajetória, e ao universo, que nos colocou sentados tão próximos, a ponto de criarmos um grupo. Beatriz, Gabriel, João, Pedro, Renan e Thayná, com menção honrosa a Ísis e ao Lucas, que foram cursar Medicina, mas nunca deixaram de participar do grupo e dos encontros. Obrigada, pessoal, pelas muitas horas na biblioteca ou na sala de estudos do DAEQ, antes das provas. Pelas “choppadas”, churrascos, jantares, almoços, caronas e todos os desabafos possíveis e imagináveis. Vocês foram essenciais para que eu completasse essa estrada. Sem esquecer a época da quarentena, quando, mesmo online, vocês se fizeram presentes. Obrigada!

À Juliana, que vem me acompanhando na trajetória acadêmica desde o IFRJ, e me ajudou demais durante a faculdade. Obrigada pela amizade e por sempre estar ao

meu lado para me ensinar tudo e qualquer coisa. Sou grata, também, à Stephanie e à Bianka, que vieram do IFRJ, mas se aproximaram na reta final da faculdade.

Ao Multibloco, oficina de percussão da qual faço parte desde 2022, que me ajudou a espairecer e me alegrar, muitas vezes. Às pessoas que fazem parte do bloco, muito obrigada pelo apoio, nos últimos meses, e por me ouvirem falar do TCC 24 horas por dia. O incentivo de vocês foi fundamental.

A todo o corpo docente da Escola de Química da UFRJ, que faz um trabalho incrível em receber os calouros do primeiro período e transformá-los em Engenheiros Químicos, com muita excelência. Sou grata e tenho muito orgulho de ter ocupado um lugar nessa instituição.

Agradeço a Deus, aos meus anjos da guarda, ao universo e a tudo aquilo que é misterioso, mas que me permitiu chegar até aqui. Obrigada!

RESUMO

A indústria de cítricos possui importância consolidada na economia mundial, uma vez que são o tipo de frutas mais produzidas no mundo, com uma safra de 161 milhões de toneladas, em 2021. No Brasil, esse setor também está bem desenvolvido, sendo o segundo maior produtor mundial, atrás apenas da China, com destaque para a produção de laranjas e seu suco. Porém, em torno de 50% do peso da fruta se torna rejeito ao final do processo, sendo um desafio para as empresas, que precisam de maneiras adequadas de destiná-lo ou reaproveitá-lo, transformando-o em produtos de alto valor agregado. O presente trabalho teve como objetivos apresentar a história da citricultura, atualizar os dados de produção mundial e brasileira, e descrever seus subprodutos, os possíveis usos dos resíduos e as formas de produção dos mesmos. Dessa forma, foram explorados os produtos, como suco e óleos essenciais, e as alternativas para seus rejeitos, como farelo cítrico peletizado, que é utilizado como ração para animais, e pectina, que possui diversos usos devido às suas propriedades gelificantes. A extração de flavonoides também foi explorada, em especial, a hesperidina, que é utilizada na indústria farmacêutica para tratamento de doenças crônicas de insuficiência venosa. Além disso, há a possibilidade de produzir etanol, com a hidrólise enzimática dos materiais lignocelulósicos presentes na biomassa e posterior fermentação. Por fim, foi apresentada a produção de metano a partir dos rejeitos da laranja, via digestão anaeróbia. A utilização da biomassa proveniente da fruta é uma opção rentável para os produtores e, também, constitui uma via sustentável para o processo. Atualmente, a agenda ambiental procura soluções para problemas como o uso de combustíveis fósseis e o aquecimento global. Então, é possível que o aproveitamento dos resíduos da indústria de suco de laranja contribua para esse processo, podendo ser o ponto de partida de biorrefinarias.

Palavras-chave: Laranja; Resíduos; Biorrefinaria; Indústria de Cítricos; Citricultura; Biomassa; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The citrus industry holds a consolidated importance in the global economy, since they are the most produced type of fruit in the world, with a harvest of 161 million tons in 2021. In Brazil, this sector is also well-developed, with a significant emphasis on orange production and its juice, making the country the second largest producer in the world, behind only China.. However, approximately 50% of the fruit's weight becomes waste at the end of the process, posing a challenge for companies that need to find ways to dispose of or reuse it by transforming it into high-value-added products. This study aimed to present the history of citriculture, provide updated data on global and Brazilian production, describe its by-products, explore potential uses for the waste, and discuss the production methods for these by-products. Various products, such as juice and essential oils, were explored, as well as alternatives for their waste, such as pelleted citrus bran, which is used as animal feed, and pectin, with multiple uses due to its gelling properties. The extraction of flavonoids, particularly hesperidin, was also explored, as it is used in the pharmaceutical industry for the treatment of chronic diseases related to venous insufficiency. Additionally, the possibility of producing ethanol through enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials present in the biomass and subsequent fermentation was discussed. Furthermore, the production of methane from orange waste through anaerobic digestion was presented. The utilization of fruit biomass offers a profitable option for producers and constitutes a sustainable pathway for the process. Currently, the environmental agenda seeks solutions to issues such as the use of fossil fuels and global warming. So, the utilization of orange juice industry waste could contribute to this process and serve as a starting point for biorefineries.

Keywords: Orange; Waste; Biorefinery; Citrus Industry; Citriculture; Biomass; Sustainability.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Produção de laranjas por estados brasileiros (1974 e 1986).....	18
Tabela 2: Produção brasileira de frutas cítricas no ano de 1986 (*Safrade 1987).....	18
Tabela 3: Produção de laranjas por ano no Brasil (2017-2022).....	19
Tabela 4: Produção de laranjas por região em toneladas (2017-2022).....	19
Tabela 5: Produção de laranjas por estado em toneladas (2017-2022).....	20

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Óleo extraído de casca de laranja.....	22
Figura 2: Composição química da laranja.....	24
Figura 3: Estrutura da laranja.....	26
Figura 4: Produção de farelo cítrico.....	27
Figura 5: Estrutura do D-limoneno.....	29
Figura 6: Estrutura fundamental dos flavonoides.....	30
Figura 7: Fórmula do etanol.....	32
Figura 8: Colheita semimecanizada da laranja.....	36
Figura 9: Fluxograma de processo industrial de produção do suco de laranja.....	38
Figura 10: Silo tipo Bin.....	39
Figura 11: Armazenagem de laranjas em silos.....	40
Figura 12: Lavadora industrial de laranjas (vista interna)	40
Figura 13: Processo de seleção das laranjas.....	41
Figura 14: Sistema de roletes.....	41
Figura 15: Espremedor JBT.....	42
Figura 16: Extração do suco JBT e Brown.....	42
Figura 17: Tipos de <i>finisher</i> – parafuso (à esquerda) e pá (à direita).....	44
Figura 18: Tipos de pasteurizadores – placas (à esquerda) e tubular (à direita).....	45
Figura 19: Diversos tipos de embalagens para sucos.....	46
Figura 20: Fluxograma de produção de farelo cítrico.....	47
Figura 21: Centrífuga hermeticamente fechada.....	49
Figura 22: Fluxograma de produção de óleos essenciais.....	49
Figura 23: Fluxograma de produção de pectina.....	52
Figura 24: Fluxograma de extração de hesperidina.....	54
Figura 25: Fluxograma de produção de etanol.....	56
Figura 26: Fluxograma de produção de metano.....	58
Figura 27: Fluxograma de processos integrados.....	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	14
3. CITRICULTURA: HISTÓRIA E PRODUÇÃO	15
3.1. Histórico	15
3.1.1. A citricultura no Brasil	16
3.2. Mercado	20
3.3. Processamento de cítricos.....	21
4. LARANJA: PRODUTOS, SUBPRODUTOS E POSSÍVEIS USOS DE SEUS REJEITOS	23
4.1. Obtenção e descrição de produtos e subprodutos da laranja	25
4.1.1. Suco de laranja	25
4.1.2. Farelo cítrico	26
4.1.3. Óleos essenciais	27
4.1.4. Pectina	29
4.1.5. Flavonoides	30
4.1.6. Etanol.....	31
4.1.7. Metano.....	33
5. OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO	35
5.1. O processo de produção de suco de laranja	37
5.2. O processo de produção de farelo cítrico	46
5.3. O processo de produção de óleos essenciais.....	48
5.4. O processo de produção de pectina.....	50
5.5. O processo de produção de flavonoides	52
5.6. O processo de produção de etanol.....	54
5.7. O processo de produção de metano.....	57
5.8. Processos integrados	59
6. CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

As frutas cítricas são conhecidas pelo seu sabor mais ácido, entre as quais podemos citar a laranja, o limão, a lima, a tangerina, a toranja e o pomelo. A produção mundial desse tipo de fruta na safra de 2021 excedeu 161 milhões de toneladas, sendo maior do que qualquer outra fruta. Entre os tipos, sua produção está dividida em: laranjas (47%), tangerinas (26%), limões e limas (13%), pomelos e toranjas (6%) e outras frutas cítricas (8%). Em relação a 2021, 27,5% da produção de frutas cítricas era proveniente da China, seguida do Brasil, com 13%, Índia apresentando 10%, México, com 6%, e, finalmente, Espanha e Estados Unidos, representando 4,5% da produção mundial cada. O Brasil lidera a produção de laranjas, totalizando 21,5%, na safra de 2021, seguido da Índia (13,5%), China (10%), México (6%), EUA (5%) e Espanha (4%). O maior produtor de tangerinas é a China, com 25 milhões de toneladas, ou 60% do total mundial, enquanto limas e limões são liderados pela Índia, com 17% (FAOSTAT, 2023).

No passado, frutas cítricas eram consumidas apenas como frutas frescas. Até em países que não eram produtores, isso era possível, por sua extrema estabilidade pós-colheita, o que facilitava sua comercialização internacional. Porém, com o aumento das áreas de plantação, a industrialização desse segmento foi se tornando uma necessidade (BERK, 2016). O primeiro produto industrial de larga escala foi o suco enlatado a quente. Antes, produziam-se, em pequena escala industrial, compotas, geleias e marmeladas. A produção de sucos começou nos estados da Califórnia e Flórida (EUA), no início do século XX, e os 40 anos seguintes foram marcados por importantes avanços na indústria de cítricos.

Os cítricos são muito populares devido ao seu paladar refrescante, à facilidade de descascar e consumir, bem como ao seu aroma agradável. Eles também ficaram conhecidos por sua grande quantidade de vitamina C, que fica em torno de 60 mg a cada 100 g da fruta, mas pode chegar até 90 mg, o que melhora a imunidade e previne algumas doenças. Apesar disso, a geração de rejeitos pós-consumo é grande, uma vez que suas cascas, caroços e albedos (parte interna) são de elevada massa. A robustez econômica da indústria de cítricos continua dependendo da evolução da tecnologia para melhor aproveitamento de resíduos e subprodutos (BERK, 2016).

A produção industrial de cítricos engloba a maior quantidade de frutas, como laranjas, limões, entre outros, gerando maior número de subprodutos, e sua transformação em algo rentável é uma necessidade industrial. Podem ser produzidos óleos essenciais, limoneno e pectinas ou, se aplicados em uma planta integrada de recuperação, etanol e metano (LOHRASBI *et al.*, 2010). As frutas cítricas têm potencial para produção de medicamentos e cosméticos, entre outros, uma vez que possuem flavonoides e demais substâncias fenólicas com propriedades antioxidantes (YE, 2017).

Como citado anteriormente, essa grande quantidade de laranjas terá uma quantidade enorme de rejeitos, como cascas, caroços e albedos. Devido ao seu baixo pH e alto nível de água e matéria orgânica, os rejeitos não podem ser descartados em aterros em toda a União Europeia (SIDDIQUI *et al.*, 2022). Onde houve o descarte em terras adjacentes à área de produção, ocorreu uma contaminação da terra com grandes quantidades de lixo em putrefação, sendo um alto risco para os cursos d'água locais e podendo gerar grandes quantidades de metano, um gás de efeitos estufa indesejado. Esse problema tem estimulado o interesse em uma destinação melhor e mais adequada para tal rejeito, sendo possível, por exemplo, beneficiá-lo, aumentando seu valor agregado, para obter maior interesse das indústrias (LÓPEZ; LI; THOMPSON, 2010).

Os rejeitos da produção de cítricos podem ser empregados para alimentar o gado, porém, quando ingeridos em altas quantidades, podem causar doenças no trato digestivo dos animais. Outra saída é a compostagem, onde seria aplicado como adubo para essa e outras plantações. A incineração é uma das opções para tratamento desse rejeito, porém os gases produzidos não são desejados, a não ser que haja um aproveitamento posterior dos mesmos, o que já é uma possibilidade. A digestão anaeróbia também é um caminho (SIDDIQUI *et al.*, 2022).

A biorrefinaria é uma boa perspectiva para solucionar a questão da destinação, uma vez que utiliza os rejeitos da laranja para produção de subprodutos, como etanol, metano, pectina, limoneno, entre outros. Cabe ressaltar que uma biorrefinaria é definida como uma instalação industrial que integra processos de conversão de biomassa para produzir combustíveis, energia e produtos químicos de alto valor agregado. Dessa forma, podemos dizer que contribui para a química verde e a diminuição de emissão de gases de efeito estufa. Ao gerar vários produtos, a biorrefinaria pode aproveitar os diferentes componentes de uma biomassa e intermediários, maximizando seu valor e

diminuindo, significativamente, a quantidade de rejeito produzido (OLIVEIRA, 2016). Ao longo deste trabalho, veremos as aplicações e os processos ligados às biorrefinarias.

Grande constituinte das frutas cítricas, as fibras são essenciais para uma alimentação balanceada, pois suas características trazem benefícios fisiológicos. Os consumidores estão cada vez mais interessados em uma dieta rica em fibras, o que gera maior produção de formulações com seus compostos entre os produtos industrializados. Os cítricos são considerados uma das melhores fontes de fibras, e seu consumo ajuda na melhoria da saúde e, também, tem efeitos funcionais no organismo (LUNDBERG *et al.* 2014). A *American Association of Cereal Chemists*, em 2001, definiu as fibras alimentares como: “[...] partes comestíveis das plantas que são resistentes à digestão e à absorção no intestino delgado humano, com fermentação completa ou parcial no intestino grosso”. As fibras podem ser divididas em duas partes: solúveis e insolúveis. As primeiras são a pectina, a inulina, os alginatos, algumas hemiceluloses e várias gomas; as insolúveis são a celulose, a maioria das hemiceluloses, a lignina e a quitina. Fisiologicamente, são ótimos probióticos e produzem substâncias saudáveis ao fermentarem no intestino grosso. Também reduzem o colesterol no sangue, bem como ajudam a reduzir a quantidade de glicose no sangue. E seu mais conhecido benefício é melhorar o trânsito intestinal.

Outro constituinte importante dos cítricos são os óleos essenciais, destacando-se o limoneno, que podem ser produzidos com a extração do suco, sendo chamados de *cold pressed oils*, ou óleos prensados a frio, em tradução livre. Limas e limões produzem o óleo mais caro, representando uma parte considerável da receita, já os provenientes de laranjas são menos valorizados, provavelmente devido à sua grande oferta. Geralmente, os óleos essenciais são encapsulados, para evitar a oxidação e a perda por evaporação, bem como facilitar a sua manipulação. O D-limoneno é o maior constituinte dentre os óleos essenciais, representando mais de 90% em massa do óleo da laranja. O limoneno possuía baixo valor, porém o interesse nesse produto tem crescido ao longo dos anos. Ele pode ser utilizado como solvente biodegradável e para limpeza, substituindo derivados de petróleo, além de ter aplicação como cosmético e para acentuar fragrâncias (BERK, 2016).

Em relação à laranja, sua produção estimada no Brasil, em 2019, foi de 17.720.305 toneladas (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE), sendo 30% destas destinadas ao próprio país. 74% da produção é concentrada no estado de São

Paulo, o que representa 53% da produção mundial, sendo 95% da produção do estado destinada à exportação, principalmente para a Europa. Isso se deve ao fato de São Paulo possuir clima favorável para a plantação da laranja, bem como portos equipados e navios próprios; sua indústria, então, é equipada para a produção de laranja e suco de laranja. Em 2018, exportaram-se 7.410.042 toneladas de suco concentrado, congelado, somando 1,3 bilhão de reais (FEITOZA *et al.*, 2020). No site do IBGE, os dados de 2020 indicam que, nesse ano, foram produzidas 16.707.897 toneladas de laranja, utilizando 572.698 hectares, no valor de 10.898.251 mil reais.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos fazer uma revisão bibliográfica sobre a história da citricultura, a indústria de suco de laranja e subprodutos e o aproveitamento de seus resíduos. Além disso, levantar e atualizar dados de produção, tanto mundiais, como nacionais, dividindo por região e maiores estados produtores da fruta.

3. CITRICULTURA: HISTÓRIA E PRODUÇÃO

3.1. Histórico

Frutas cítricas são fontes essenciais de energia e têm um papel fundamental em uma dieta de qualidade. Constituídas, em grande parte, por carboidratos, como sacarose, glucose e frutose, são ricas em fibras, que auxiliam na prevenção de doenças gastrointestinais, promovem uma boa circulação sanguínea e a melhora do colesterol. Além disso, essas frutas são fontes significativas de vitamina C e outros biocompostos importantes para a saúde humana, por suas propriedades antioxidantes (AHMED; SAEID. 2021).

Quando falamos de frutas cítricas, estamos nos referindo a uma grande gama, que inclui laranja doce, tangerina, limão, lima e toranjas. Consideradas um dos produtos mais importantes da agricultura mundial, são produzidas em mais de 90 países e regiões, em grande escala, desde os anos 1980. De 1999 até 2000, a produção anual de laranjas, tangerinas, limas e limões atingiu mais de 90 milhões de toneladas, ultrapassando a de uvas e bananas (YE, 2017)

Acredita-se que o cultivo de frutas cítricas é praticado há, pelo menos, quatro mil anos, nas áreas tropicais e subtropicais do continente asiático e no arquipélago da Malásia. Porém, ainda existem incertezas sobre o início da chamada citricultura. Aparentemente, diferentes tipos dessas frutas foram originados e eram predominantes em diferentes partes do mundo. A origem do limão e da laranja é chinesa, enquanto a toranja não é original da China ou do sudeste da Ásia, e sim de Barbados, no Caribe. No entanto, há uma vertente que acredita que as laranjas foram originadas na Índia. De qualquer forma, a China possui grande produção de frutas cítricas até os dias de hoje (BERK, 2016).

Com a imigração, as guerras e o comércio exterior, aliados à atrativa fragrância e ao sabor das frutas, houve uma rápida difusão pelo Oriente Médio, norte da África e sul da Europa. Do continente europeu, a laranja, por exemplo, foi introduzida no Brasil pelos portugueses, no início da colonização, em meados do século XVI. Cabe destacar que as frutas cítricas tiveram um papel importante nas grandes navegações dos séculos XVI e XIX para exploração de terras além-mar pelos europeus. Na época, uma doença chamada escorbuto, causada pela deficiência de vitamina C no organismo, acometia e

dizimava tripulações inteiras, que não se alimentavam de frutas e verduras, devido aos longos períodos das viagens marítimas. Sintomas como exaustão, fraqueza, inchaço nas articulações, equimoses, perda de dentes, hemorragias nasais e bucais, entre outros, eram causados pela doença. A introdução de frutas com vitamina C na alimentação dos marinheiros fez com que os índices de escorbuto diminuíssem até a doença ser eliminada. Desde então, o consumo dessas frutas aumentou consideravelmente.

Segundo documentos greco-romanos sobre a região do Mediterrâneo, o mais antigo vestígio medieval de escritos sobre árvores de frutas cítricas é encontrado na escola agrônômica árabe-andaluza do século X em diante. Eles mostram que a árvore de citrino (*Citrus medica*) foi introduzida e vinha sendo cultivada na Península Ibérica desde, pelo menos, o século VII, na época da conquista árabe (LANGGUT *et al.*, 2013). A árvore de laranja azeda aparece desde o século X, e o limoeiro, desde o século X ou XI. Dos séculos XII-XIII, o conteúdo das listas mostra que as frutas cítricas eram vendidas para áreas mais ao norte, em particular para a França. A sua integração aos pratos aristocráticos da Europa está registrada nos tratados culinários dos séculos XIII-XV (RUAS *et al.*, 2017).

Na Europa, a primeira menção à laranja doce foi encontrada em um livro histórico escrito por Hugo Falcano, que viveu na Sicília (Itália), entre 1154 e 1169, onde ele diz que a laranja está cheia de um suco doce. Documentos que mostram a presença de árvores de laranja e cidra são dos séculos XII, XIII e XIV, e foram encontrados na área da Toscana, Riviera Italiana e Marche, na Itália central (CALABRESE, 2002).

Desde então, o cultivo de frutas cítricas se espalhou por todo o continente europeu, sendo levado para os Estados Unidos da América, onde teve um crescimento notável na Flórida e na Califórnia. Depois, as frutas cítricas foram introduzidas na América do Sul, e a laranja teve um ótimo desenvolvimento no Brasil, país que, atualmente, possui a maior parte do mercado mundial de produção de laranja e suco de laranja, junto com a África do Sul e algumas partes da Austrália. Também há mercados na área do Mediterrâneo, incluindo Israel, Sicília (limão) e Espanha.

3.1.1. A citricultura no Brasil

As frutas cítricas foram trazidas ao Brasil logo após a chegada dos portugueses, no século XVI. Por volta de 1530, foram introduzidas as primeiras sementes de laranja

doce, nos estados da Bahia e de São Paulo. O cultivo de tais frutas se adapta facilmente a diversos tipos de solo, mas apresentam melhor colheita em solos de textura média, ou seja, que apresentam um equilíbrio entre os teores de areia, silte e argila, areados, com boa drenagem e retenção de nutrientes, fertilidade e pouca acidez. A temperatura requerida é entre 13-40°C, possuindo uma faixa ótima entre 23-32°C. Tais características foram encontradas no Brasil, bem como condições climáticas favoráveis, e as plantas se desenvolveram muito bem, de tal forma que o país se tornou um dos maiores produtores do segmento (PASSOS, 1990). O estado de São Paulo e o Triângulo Mineiro/Sudoeste, chamado cinturão citrícola, formam a principal região brasileira produtora de laranja. A região possui solo adequado e fértil, o clima na maior parte do ano se mantém na faixa ótima e há mão de obra qualificada, além de contar com vários institutos de pesquisa que buscam soluções para prevenção de doenças da fruta, bem como melhorar a qualidade das mesmas (GUERREIRO NETO, 2019).

O impulso da citricultura no país, principalmente em São Paulo, ocorreu devido à instalação de indústrias de suco de laranja concentrado, na década de 1960, um movimento que contribuiu para o desenvolvimento do maior parque citrícola do mundo. O destino de grande parte da produção era o mercado internacional, porém, na década de 1990, houve significativas modificações no cenário mundial da citricultura e de produção de suco de laranja. A Flórida teve um aumento de seus pomares, e os Estados Unidos passaram a diminuir o consumo do suco brasileiro. Dessa forma, houve uma baixa na cotação internacional desses produtos, ocasionando redução nos preços de venda, o que impactou os produtores brasileiros. A solução, então, foi redirecionar a produção para o mercado interno, escoando os excedentes. Os produtos foram muito bem aceitos pela população e a produção aumentou, consideravelmente, indo de 44 milhões de caixas de suco, em 1989, para 100 milhões, no final da década de 1990 (BOTEON, 1999). Em 1974, as frutas cítricas correspondiam a uma produção de, aproximadamente, 4,8 milhões de toneladas, saltando, em 1986, para 11,6 milhões de toneladas o que significa um crescimento de 143,2% na produção, conforme listado na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Produção de laranjas por estados brasileiros (1974 e 1986)

Estados	1974	1986	1974-1986
	(x1000) Toneladas	(x1000) Toneladas	Varição %
São Paulo	3.264	9.123	179,5
Sergipe	75	528	604
Rio Grande do Sul	187	392	109,6
Rio de Janeiro	441	333	-24,4
Minas Gerais	310	432	39,3
Bahia	73	307	320,5
Outros	422	497	17,7
Total	4.772	11.608	143,2

Fonte: Adaptação da autora, com base no trabalho de Passos, 1990.

A citricultura está presente em todos os estados do país, porém é mais forte na região Sudeste e, em seguida, no Nordeste. A produção se concentra nos estados de São Paulo, Sergipe, Rio Grande do Sul, Rio de Janeiro, Minas Gerais e Bahia, que, juntos, representam 96% da produção brasileira. São Paulo é o maior produtor com, aproximadamente, 79% do total no país. Já o Centro-Oeste possui a menor produção entre todas as regiões (PASSOS, 1990), conforme os dados reunidos na Tabela 2.

Tabela 2: Produção brasileira de frutas cítricas no ano de 1986 (*Safrade 1987)

Região	Laranja*	Tangerina	Limão
	(x1000) Toneladas	(x1000) Toneladas	(x1000) Toneladas
Norte	88	10	24
Nordeste	827	33	23
Centro-Oeste	52	3	8
Sudeste	10.465	374	265
Sul	392	154	14
Total	11.824	574	334

Fonte: Adaptação da autora, com base no trabalho de Passos, 1990.

Atualmente, a produção de laranjas no Brasil segue sendo enorme, de acordo com os dados obtidos no banco de tabelas estatísticas do Sistema IBGE de Recuperação Automática (SIDRA). Nos últimos seis anos (2017 a 2022), por exemplo, foram produzidas entre 15 e 18 milhões de toneladas por ano, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Produção de laranjas por ano no Brasil (2017-2022)

Brasil	Ano	Produção (Toneladas)
	2017	18.666.928
2018	16.677.091	
2019	17.614.270	
2020	15.745.940	
2021	16.019.990	
2022	16.722.488	

Fonte: Elaboração própria, com base no Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (IBGE).

Ao avaliar por região, é possível verificar (Tabela 4) que as tendências do final dos anos 1980 continuam: a região Sudeste possui maior produção, seguida do Nordeste e, então, do Sul. As regiões Norte e Centro-Oeste possuem produções bem menores.

Tabela 4: Produção de laranjas por região em toneladas (2017-2022)

Região	Produção de Laranjas por região em toneladas					
	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Norte	354.697	280.383	354.997	350.305	346.091	379.786
Nordeste	1.609.058	1.368.693	1.175.771	1.157.501	1.170.301	1.251.948
Sudeste	15.269.718	13.596.998	14.716.984	12.919.514	13.139.320	13.699.660
Sul	1.257.008	1.255.822	1.196.927	1.153.598	1.181.222	1.188.309
Centro-Oeste	176.447	175.195	169.591	165.022	183.056	202.785
Brasil (Total)	18.666.928	16.677.091	17.614.270	15.745.940	16.019.990	16.722.488

Fonte: Adaptação própria, com base no Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (IBGE).

Entretanto, também se observa que a relação dos estados que mais produzem laranjas mudou – enquanto nos anos apresentados por Passos (1974 e 1986), São Paulo era o maior produtor, seguido de Sergipe e do Rio Grande do Sul, nos últimos seis anos (2017 a 2022), São Paulo segue como o maior produtor, porém seguido da Bahia e, então, de Minas Gerais. O Rio de Janeiro aparecia na lista dos anos 1980, mas, atualmente, perdeu espaço, e o Paraná se destacou. Tais dados são mostrados na Tabela 5, a seguir.

Tabela 5: Produção de laranjas por estado em toneladas (2017-2022)

Estados	Produção de Laranjas por estado em toneladas					
	2017	2018	2019	2020	2021	2022
São Paulo	14.300.000	12.584.895	13.650.000	11.835.328	12.074.000	12.519.500
Minas Gerais	1.007.000	830.000	637.500	633.000	634.301	653.549
Paraná	899.602	944.511	985.406	994.356	980.606	1.091.402
Bahia	850.000	851.000	812.000	804.492	807.684	800.000
Sergipe	453.933	355.019	377.590	359.961	377.685	445.361
Rio Grande do Sul	357.911	367.785	352.451	319.971	346.002	357.301
Outros	798.482	743.881	799.323	798.832	799.712	855.375

Fonte: Adaptação própria, com base no Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (IBGE).

3.2. Mercado

Por ter uma estrutura complexa, as frutas cítricas são as mais difíceis de serem processadas. Antes do avanço da tecnologia para produção de suco de fruta, nos anos 1950, não havia muito processamento dos cítricos. Entretanto, depois dessa década, houve um rápido aumento na produção de sucos e, assim, os de frutas cítricas se tornaram os mais bem considerados para integrar a dieta diária.

Cabe destacar que os Estados Unidos e o Brasil são os grandes produtores mundiais de sucos cítricos. Na década de 1960, os Estados Unidos detinham a maior produção de laranjas no mundo, tendo sido pioneiros na produção de suco concentrado. O Brasil começou a produção em massa, em 1960, e, desde então, mantém sua posição como maior produtor mundial (FERNANDES, 2010).

No passado, as frutas cítricas eram comercializadas e consumidas como frutas frescas, até em países que não possuíam produção das mesmas. Isso ocorria uma vez que essas frutas têm uma extraordinária estabilidade pós-colheita, facilitando o comércio internacional. No entanto, quando as plantações aumentaram de tamanho, a industrialização desse segmento se tornou uma necessidade.

A produção de frutas cítricas enfrenta alguns problemas em diferentes regiões do mundo, uma vez que a sua qualidade muda devido à condição climática. Em regiões subtropicais sob condições áridas, de baixa umidade, a qualidade da fruta é excelente, com pouquíssimas manchas em sua casca. Dessa forma, as elegíveis para serem embaladas e distribuídas alcançam 95%, se os seus tamanhos estiverem compatíveis.

Nos climas mais tropicais, com alta umidade, esse aproveitamento cai a 50%, por conta das manchas na superfície da fruta. Isso é explícito na diferença da produção entre a Flórida e a Califórnia, duas regiões bem conhecidas como produtoras de frutas cítricas, bem como em algumas áreas de Israel, Espanha, Itália, África do Sul e Austrália. Em áreas tropicais da Índia e do Sudeste Asiático, e no Brasil, a incidência de manchas é alta, e a cor da fruta permanece verde mesmo quando madura. No clima subtropical, e em condições áridas no nordeste da Índia, a qualidade da fruta é excelente, quando se trata de tamanho, cor e sabor (LADANIYA, 2008).

3.3. Processamento de cítricos

As podas pneumáticas e mecânicas foram desenvolvidas e aplicadas em vários países. A poda pneumática usa um equipamento simples que consiste em um compressor de ar que aciona serras que estão na ponta de uma haste, que é empregada manualmente, reduzindo o esforço e diminuindo o tempo em até 45%. Já a poda mecânica consiste no uso de um equipamento de serras verticais motorizadas, tornando-se um método extremamente rápido, que reduz o tempo de operação em até 90% (CALABRESE, 2002).

Grandes quantidades de tangerinas são processadas na Ásia e na região do Mediterrâneo. A Espanha possui uma forte manufatura de produtos enlatados na Europa. O Japão costumava ser o maior produtor e exportador de frutas cítricas enlatadas, bem como para importações, porém, desde meados dos anos 1980, foi, gradualmente, substituído pela China. Desde a década de 1960, cítricos enlatados como xaropes são um dos principais produtos exportados da agricultura chinesa.

A indústria de processamento de cítricos, primeiramente, foca na produção de sucos, mas acaba gerando vários subprodutos. Durante a remoção do suco, técnicas modernas de processamento são capazes de retirar e separar, simultaneamente, o óleo por abrasão, rompendo as células de óleo existentes na fruta. O óleo (Figura 1) é lavado com água e recuperado por centrifugação. Os materiais residuais como bagaço, casca, pele e sementes são utilizados na produção de pectinas, que compõem a indústria de bebidas.

Figura 1: Óleo extraído de casca de laranja



Fonte: <<https://pt.wikihow.com/Extrair-%C3%93leo-das-Cascas-de-Laranja>>.

4. LARANJA: PRODUTOS, SUBPRODUTOS E POSSÍVEIS USOS DE SEUS REJEITOS

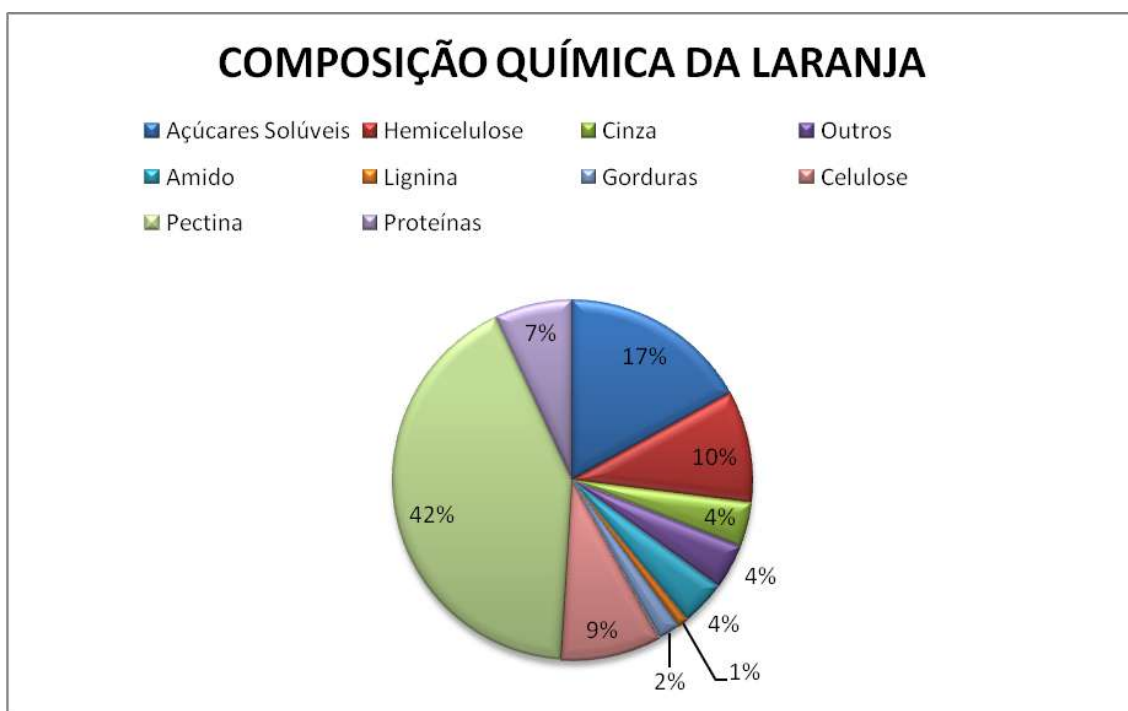
A laranja é a fruta cítrica mais produzida e consumida no mundo, tanto em sua forma natural, quanto na forma de suco (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2010), sendo um dos mais importantes produtos agrícolas mundiais. De acordo com dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division* (FAOSTAT), em 2021, foi o décimo nono cultivo mais produzido mundialmente, com uma estimativa de 76.566.646,65 toneladas. A FAOSTAT também aponta que, no Brasil e nos Estados Unidos, a fruta integrou o ranking de Top 20 commodities de 2021, ocupando, nesses países, respectivamente, o sexto e o décimo sétimo lugar.

Além de ser consumida diretamente, a laranja possui um papel importante na indústria, oferecendo diversos tipos de produtos e subprodutos. Neste capítulo, descreveremos alguns desses tipos, desde o suco natural até os óleos essenciais e a possibilidade de produção de etanol através da biomassa da laranja. Será possível entender as inúmeras potencialidades da fruta, em diversos setores.

Durante o processo de produção de suco, apenas metade do peso da laranja é aproveitado, gerando grandes quantidades de resíduos, como casca, bagaço, polpa, sementes etc. (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2010). Geralmente, esses resíduos são espalhados no solo, em áreas próximas à plantação, e transformados em ração para gado ou queimados (MARTÍN *et al.*, 2010). Os métodos de disposição de resíduos no solo sem tratamento prévio e incineração são prejudiciais, pois podem afetar o solo, a água subterrânea e aumentar os gases tóxicos enviados à atmosfera. Dessa forma, é importante pesquisar e propor métodos para aumentar a recuperação dos resíduos.

É interessante analisar a composição química da laranja. Essa é uma fruta que, além de fibras, possui compostos antioxidantes, como vitamina C, compostos fenólicos e carotenóides. Sabe-se, também, que a laranja oferece diversos benefícios à saúde humana, e esses compostos auxiliam na prevenção de doenças neurológicas e metabólicas. Ela possui entre 72% e 86% de umidade e polissacarídeos, como celulose e hemicelulose, e açúcares solúveis, conforme verificado na Figura 2, a seguir.

Figura 2: Composição química da laranja



Fonte: Adaptado de Cypriano *et.al.*, (2016).

Ao avaliar a composição química da laranja, em matéria seca, já se podem ver alguns compostos que possuem potencial para serem aproveitados ou utilizados com outros fins, como produção de polissacarídeos, em especial a pectina. Além desses componentes, a produção industrial de sucos de laranjas gera subprodutos, como os óleos essenciais (SHAN, 2016), e uma grande quantidade de rejeitos. Seus resíduos, como casca, bagaço e sementes, podem ser utilizados para produção de farelo cítrico, bioetanol, biogás (DOS SANTOS, 2019), fertilizantes orgânicos, pectina, compostos fenólicos e flavonoides, ou até como substrato para produtos de alto valor agregado, como proteínas microbianas, ácidos orgânicos, enzimas, materiais adsorventes, entre outros, diminuindo, assim, a poluição ambiental e valorizando a produção de laranjas (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2010), uma vez que poderão ser comercializados ou utilizados em diversas indústrias.

4.1. Obtenção e descrição de produtos e subprodutos da laranja

4.1.1. Suco de laranja

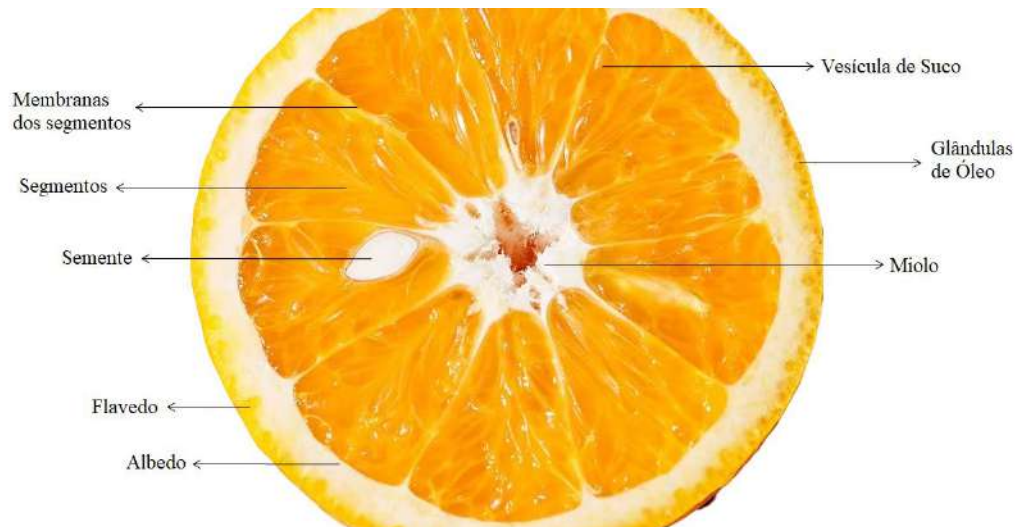
Além do consumo de frutas, o de sucos cítricos vem aumentando ao longo dos anos. Cabe ressaltar que há uma diferença entre os perfis consumidores das populações orientais e ocidentais; enquanto as primeiras preferem tangerina e seu suco, a população do Ocidente consome mais laranjas e suco processado de laranja (RAPPA, 2004). Ainda assim, o suco de laranja é a bebida de frutas mais consumida no mundo, estimando-se que, de cada cinco copos da bebida, três eram produzidos em fábricas brasileiras. Segundo a Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CITRUSBR), o Brasil e os Estados Unidos utilizam 70% de sua produção para a fabricação de sucos, já em países como México e China, a população prefere consumir a fruta *in natura* (NEVES, 2010).

O suco de laranja é o maior resultado da produção de laranjas, além da fruta em si. Seu sabor ácido, mas super refrescante, é consumido em todas as partes do mundo, mas pode variar de acordo com a forma pela qual a extração do suco é feita. É possível variar entre uma extração por alta pressão (*hard squeeze*), que produz maiores quantidades de suco, ou por baixa pressão (*soft squeeze*), que irá produzir menos suco, porém o sabor será mais parecido com o do suco extraído manualmente, o qual os consumidores tendem a gostar mais (PEREZ-CACHO; ROUSEFF, 2008).

A laranja possui a casca, que é uma barreira para a extração do suco, que protege um interior carnudo – chamado de endocarpo, a porção comestível da fruta, que é composta pelos segmentos e membranas dos segmentos –, preenchido de diversas vesículas cheias de líquido: o suco de laranja, como ilustrado na Figura 3. Quando as vesículas são rompidas por extração física, o líquido é liberado. Nessas extrações, a casca também é rompida, liberando certa quantidade de óleo, que será misturado ao suco. O tipo de extração e a quantidade de pressão exercida são fatores determinantes para a quantidade de óleo presente no suco. Nessa etapa, também são determinadas as quantidades de voláteis no suco, que definem seu sabor. A produção com maior pressão apresenta maior concentração de aldeídos, como octanal, nonanal, decanal e terpenos, principalmente o limoneno, mas também mirceno e álcool, como linalol. Dessa forma, o

perfil sensorial do suco será diferente daquele espremido a mão (PEREZ-CACHO; ROUSEFF, 2008).

Figura 3: Estrutura da laranja



Fonte: Elaboração própria, com base em Berk (2016).

Após a produção do suco, são gerados resíduos que podem chegar a 55% do peso da fruta, como casca, sementes, quantidades consideráveis de polpa, entre outros. Esses subprodutos são fontes de biomassa, óleos essenciais e pectina, que podem ser aproveitados para geração de produtos com valor agregado (ANDRADE *et al.*, 2018). O farelo cítrico, que é utilizado para alimentação animal, é a saída mais comum, porém, há muito potencial nos resíduos da laranja.

4.1.2. Farelo cítrico

Na fabricação de suco de laranja, para cada 100 kg da fruta, são produzidos cerca de 55 kg de suco e 45 kg de resíduos. Tais resíduos são: laranjas descartadas, cascas, sementes e polpa, um material frequentemente utilizado para a produção de farelo de polpa cítrica, rico em fibras e nutrientes, que é destinado à alimentação animal (CHAVICHIOLO, 2010). Devido à sua quantidade e à sua natureza perecível, os resíduos cítricos costumam ser problemáticos. Constituídos 80% de umidade,

apodrecem rapidamente, podendo mofar, liberar líquidos, atrair moscas, criar micotoxinas etc. Nesse sentido, é necessário realizar o gerenciamento de tais resíduos de forma rápida, podendo ou não monetizar em cima deles.

Considera-se rentável vender os resíduos sem tratamento aos produtores de localidades próximas, para que sejam aproveitados na alimentação direta de ruminantes. Embora possuam alto teor energético e boa digestibilidade, sendo bons substitutos de cereais, eles contêm pouca proteína e sua maior desvantagem é a deficiência de nitrogênio, que pode ser manejado com adição de amônia, ureia ou sais de amônio (BERK, 2016).

Uma alternativa, caso os produtores não estejam tão próximos, é fazer a secagem e a peletização, gerando o farelo cítrico, classificado como um alimento concentrado energético, que possui 80% de nutrientes digestíveis totais (NDT). Ele pode substituir o milho na alimentação de diversos animais. Grande parte dessa energia vem da pectina, um carboidrato altamente digestível e de menor impacto sobre o pH ruminal, o que minimiza problemas como acidose. Além disso, a polpa cítrica é rica em cálcio (CUTRALE, s/d).

Figura 4: Produção de farelo cítrico



Fonte: Cutrale (s/d).

4.1.3. Óleos essenciais

Óleos essenciais são substâncias orgânicas (em sua maioria, voláteis) extremamente concentradas, extraídas de folhas, frutas, sementes, caules e raízes. Conhecidos por ter uma fragrância intensa e propriedades terapêuticas, são compostos, majoritariamente, de mono e sesquiterpenos e de fenilpropanoides, os quais conferem

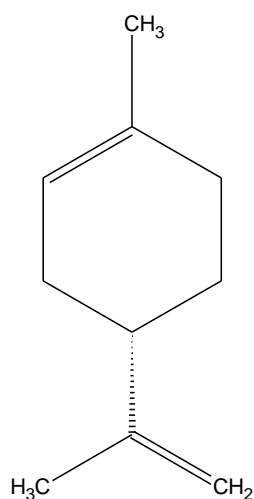
suas características sensoriais (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009). Geralmente, são extraídos das plantas por arraste a vapor, extração por solvente ou prensagem a frio, como no caso dos frutos cítricos (ANDRADE *et al.*, 2016).

Entre os mais conhecidos, estão os óleos essenciais de lavanda, alecrim, bergamota, hortelã e laranja. Eles possuem diversas funções, sendo utilizados nas indústrias para produzir perfumes, loções, sabonetes, cosméticos ou produtos de limpeza doméstica, como desinfetantes e aromatizantes de ambientes, bem como na aromaterapia.

O óleo essencial da laranja é extraído de seu pericarpo, principalmente da casca e do bagaço, e é um subproduto importante da indústria do suco. Seus derivados são utilizados em perfumaria, materiais de limpeza, balas, bebidas e na área farmacêutica (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

Os monoterpenos são os principais compostos dos óleos essenciais derivados de frutas cítricas. O D-limoneno é o mais importante e maior constituinte dessa classe, sendo sua fração mássica entre 90-95% (p/p) no óleo essencial de laranja. Isolado e purificado, pode ser utilizado como solvente para remover graxas e gorduras, bem como em substituição a detergentes alcalinos corrosivos em aparelhos mecânicos. Também possui propriedades na área da saúde, como na inibição da excitação excessiva do sistema nervoso e no controle do estresse. Suas propriedades anticarcinogênicas têm se mostrado eficazes na inibição de tumores; dessa forma, fazem parte de pesquisas para a prevenção e o tratamento de câncer (SHAN, 2016). Cabe acrescentar que o limoneno é uma opção de solvente ecológico, com aplicação nos laboratórios para remoção de gorduras de Soxhlet (VIROT *et al.*, 2008). A estrutura do D-limoneno está representada na Figura 5, a seguir.

Figura 5: Estrutura do D-limoneno



Fonte: Elaboração própria.

4.1.4. Pectina

Pectinas são uma classe de polissacarídeos complexos encontrados nas paredes celulares de plantas e frutas, que funcionam como agente hidratante e material de adesão para a rede celulósica, contribuindo para a firmeza e a resistência mecânica do tecido. Costumam estar associadas à celulose, à hemicelulose e à lignina, podendo ser extraídas em grandes quantidades de frutos cítricos (PAIVA, 2009). Elas estão presentes em abundância nas cascas de frutas cítricas e no bagaço de maçã.

As pectinas são um componente de alta relevância nas frutas cítricas. Elas possuem papel muito importante na fisiologia vegetal, unindo as células do tecido do albedo e favorecendo a extensão e o crescimento da parede celular. Sua produção industrial também é bastante interessante por suas propriedades gelificantes, dando textura e firmeza através da formação de um gel, sendo, assim, utilizadas como ingredientes em geleias, conservas, iogurtes, molhos e artigos de confeitaria. A interação das pectinas com certos componentes alimentares leva à classificação das mesmas como hidrocoloides, sendo aplicadas como aditivos com propriedades espessantes e estabilizantes. No suco de frutas cítricas, auxiliam na estabilidade da turbidez e, na nutrição humana, mostraram resultados na diminuição do nível de

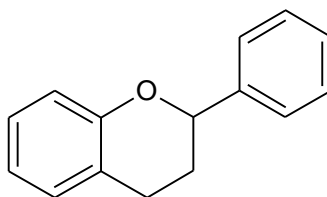
colesterol no sangue. Na digestão, servem como substrato para a microflora intestinal benéfica, agindo como fibras alimentares solúveis e probióticos (BERK, 2016).

Em frutos menos maduros, a pectina aparece mais como proctopectina, sua fração insolúvel, e, durante o amadurecimento, ocorre a suavização de frutos carnosos, como a laranja. Esse processo é atribuído à ação de enzimas, como a protopectinase, que solubilizam e degradam a proctopectina em pectinas solúveis. Na laranja, a presença das pectinas varia em uma porcentagem de 3,5 a 5,5. Ao se apresentarem como substâncias solúveis, é possível extraí-las com água; sendo a água quente utilizada para amolecer as fibras e facilitar a remoção das pectinas (THAKUR; SINGH; HANDA, 1997).

4.1.5. Flavonoides

Os flavonoides são um grupo de compostos fenólicos com grande importância e diversidade entre os produtos de origem natural. Eles são amplamente encontrados no reino vegetal, existindo mais de 4.200 tipos de flavonoides diferentes, divididos em seis classes: flavonas, flavanonas, isoflavonas, flavonóis, flavanóis e antocianinas. A maioria possui a mesma estrutura fundamental, com dois anéis benzênicos, ligados por uma cadeia de três carbonos e um oxigênio como heteroátomo (SANTOS; RODRIGUES, 2017). A Figura 6, a seguir, representa essa estrutura.

Figura 6: Estrutura fundamental dos flavonoides



Fonte: Elaboração própria.

Os flavonoides possuem inúmeras funções nas plantas, protegendo-as contra raios ultravioleta, insetos, fungos, bactérias e vírus. Cabe destacar, também, suas importantes propriedades farmacológicas, como antiviral, antioxidante, antitumoral e

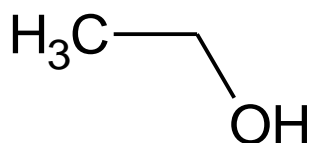
antimicrobiana, por exemplo (SANTOS; RODRIGUES, 2017). Os flavonoides são compostos encontrados nas frutas cítricas, que, além de atuarem como pigmentos, possuem as propriedades farmacológicas citadas, entre outras, como antiúlcera, e a capacidade de diminuir certos lipídeos no sangue (propriedade hipolipemiante). Dentre os encontrados no suco de laranja, os principais são as flavononas glicosiladas hesperidina, narirutina e naringina e as flavonas polimetoxiladas nobiletina, sinensetina e tangeritina (ALEGRE, 2015).

Nas frutas cítricas, os flavonoides predominantes são a hesperidina e a naringina. A naringina é o principal flavonoide existente na laranja azeda e na toranja, sendo responsável pelo gosto amargo da fruta. Já a hesperidina é encontrada, em maiores quantidades, em limas, laranjas doces e tangerinas, e pesquisas científicas como a realizada por Tripoli *et al.* (2007) indicam suas funções anti-inflamatórias e antioxidantes, pela eliminação de radicais livres. Apesar de vários flavonoides possuírem diversas propriedades farmacológicas, apenas a hesperidina é comercializada em larga escala no mercado farmacêutico brasileiro. Os medicamentos que a contêm são utilizados em casos de doenças crônicas de insuficiência venosa (ANDRADE, 2019).

4.1.6. Etanol

O etanol, álcool de dois carbonos, ilustrado na Figura 7, é um produto versátil e de grande importância em nosso dia a dia e na indústria. Como álcool anidro, é muito utilizado como matéria-prima de tintas, solventes, aerossóis etc. Também tem papel importante na área de combustíveis, sendo misturado na gasolina, onde a quantidade deve ser de 27,5%, o que é obrigatório no Brasil; mas, no diesel, a adição é opcional, e a proporção chega a 12%. O etanol hidratado, com cerca de 5% de água, tem aplicação na produção de bebidas, alimentos, cosméticos, produtos de limpeza, vacinas, aromatizantes, e sem estar misturado com outras substâncias, é utilizado como combustível de veículos (PORTAL NOVACANA, s/d).

Figura 7: Fórmula do etanol



Fonte: Elaboração própria.

No Brasil, o etanol é consumido como combustível em larga escala, há mais de quatro décadas, sendo produzido, principalmente, a partir da sacarose da cana-de-açúcar – chamado etanol de primeira geração. O país é pioneiro na implementação de programas que estimulam a produção e a utilização de bicomcombustíveis, como o Proálcool, lançado em 1975. Em 1973, ocorreu o primeiro choque do petróleo, devido a conflitos internacionais, entre Egito, Israel e Síria. Por serem países próximos a áreas produtoras de petróleo de alcance mundial, houve a elevação do preço do mesmo. O Brasil, que importava 80% do petróleo utilizado na época, foi impactado com aumento na inflação. Assim, o governo precisou diminuir a dependência do país em relação ao combustível (CRUZ; GUERREIRO; RAIHER, 2011).

A busca por combustíveis de fontes renováveis é uma realidade no mundo inteiro, uma vez que são importantes alternativas aos combustíveis de origem fóssil. São alternativas sustentáveis, em substituição aos recursos não renováveis. As demandas por esses recursos aumentaram, significativamente, nos últimos anos, devido à flutuação do preço do petróleo e à necessidade de diminuição da produção dos gases de efeito estufa. A dependência de fontes estrangeiras de energia nos Estados Unidos e na Europa também acelera esse processo (LI; THOMPSON; LOPEZ, 2010).

O etanol de segunda geração é proveniente da celulose, uma vez que é disponível em alta quantidade, inclusive nos resíduos da produção de açúcar e etanol de primeira geração, baixo custo e produção sustentável e benigna para o meio ambiente. Muitos ciclos de produção de energia baseados em biomassa celulósica possuem emissões quase nulas de efeito estufa, com base em seus ciclos de vida. Entre as fontes do etanol de segunda geração, estão os resíduos agrícolas, como palha de milho, cascas e bagaços materiais lenhosos, resíduos da indústria de papel etc. A casca e o bagaço de laranja são fontes de celulose e podem ser utilizados para a produção de etanol, com um

processo que inicia via hidrólise enzimática, levando a celulose a açúcares, como a glicose, e a então fermentação por *Saccharomyces cerevisiae* (MELO; PEREIRA, 2020).

4.1.7. Metano

O metano é um hidrocarboneto apolar de um carbono. É um gás incolor, inodoro, inflamável e explosivo, que pode ser obtido a partir do gás natural, extraído junto do petróleo de forma associada ou não associada. É comercializado como um gás comprimido e liquefeito em cilindros. Pode ser matéria-prima para a indústria química e petroquímica e como fonte energética. O metano é um dos componentes do gás natural, sendo 70% do mesmo, junto com o etano, propano, butano e outros gases (CETESB, 2012).

Além da extração associada ao petróleo, o metano é produzido em atividades agrícolas e de pecuária, em aterros de resíduos e estações de tratamento de esgoto. Não se acumula no solo nem em água, logo, não contamina esses meios, mas é um dos gases causadores do efeito estufa, que leva ao aumento da temperatura da Terra. Apesar de ser um gás de ocorrência natural no meio ambiente, seu potencial para o aquecimento global é dezenas de vezes maior do que o gás carbônico, e sua produção tem aumentado com a ação do homem (CETESB, 2012).

Entretanto, o metano pode ser utilizado como combustível, e se não for retirado de fontes fósseis, é uma fonte renovável de energia. É possível aproveitar resíduos contendo biomassa para a produção de metano via digestão anaeróbia. O bagaço da laranja possui certas desvantagens para esse processo, como o pH ácido, entre 3-4, e a grande quantidade de material polissacarídico presente. A presença dos óleos essenciais, como o D-limoneno, na casca da laranja também dificulta o seu tratamento, por ocorrer inibição de processos biológicos; mas o uso dos rejeitos da laranja é viável, contanto que seja por meio de um inóculo anaeróbio viável (DOS SANTOS *et al.*, 2018). Além do biogás, o biofertilizante é o produto sólido da digestão anaeróbia, que também pode ser aproveitado.

A digestão anaeróbia é a degradação da fração biodegradável da matéria orgânica por diversos micro-organismos na ausência de oxigênio molecular. Várias vantagens são associadas a esse processo, como baixo consumo de energia, baixa

produção de lodo, menor área necessária e, é claro, uso do biogás para fins energéticos, a partir do metano produzido (DOS SANTOS, 2019).

O biogás produzido pode ser utilizado para gerar eletricidade em motores a gás, para aquecimento ou mesmo produção de biometano, que possui qualidade semelhante ao gás natural e pode ser injetado na rede de gás natural ou utilizado como combustível veicular (CABRAL *et al.*, 2015). O metano produzido através do resíduo da laranja é uma fonte de energia renovável e sustentável, contribuindo para a diversificação da matriz energética e diminuindo a dependência de combustíveis fósseis.

5. OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO

O cultivo de laranja é feito tanto para a utilização da fruta fresca para consumo, quanto para o processamento da mesma e a sua transformação em outros produtos. A fruta para consumo direto necessita de alta qualidade interna e externa, mas a que será utilizada para outros fins pode ter qualidade externa menor, preservando a qualidade interna, essas, possivelmente seriam descartadas. O processo de cultivo, incluindo irrigação, fertilização, transporte etc., afeta diretamente essas propriedades (BERK, 2016).

As frutas cítricas em geral podem crescer em uma enorme variedade de solos, desde a areia grossa até no solo agreste, que é mais pedregoso. O fator importante desses solos é a sua drenagem, uma vez que essa cultura demanda alta irrigação, ao mesmo tempo em que suas raízes não podem ficar inundadas, pois há diminuição do rendimento e até morte das árvores. O clima é outro parâmetro relevante, sendo o que mais influencia no crescimento e na produção de frutas cítricas. Os citros não gostam de climas frios, pois as temperaturas abaixo de 10°C não permitem o crescimento das árvores. A exposição à temperatura de congelamento (-3°C) tem efeitos muito negativos sobre a planta, desde gerar frutos de baixa qualidade até a morte das árvores como um todo. Nas áreas subtropicais ou nas tropicais de alta altitude, o congelamento e a geada são preocupações presentes na produção (BERK, 2016).

Outra necessidade na colheita de laranja é a adubação do solo. As culturas costumam causar o esgotamento do solo, por conta da lixiviação e remoção das mesmas. As folhas demonstram a deficiência dos nutrientes essenciais, e a análise foliar virou, então, um procedimento de rotina para avaliação da nutrição adequada da planta. Há a necessidade tanto de macronutrientes – nitrogênio (N), potássio (K), fósforo (P), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S) –, quanto de micronutrientes – ferro (Fe), Zinco (Zn), manganês (Mn), boro (B), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), entre outros, sendo a laranjeira uma planta exigente em nutrientes. Cada tonelada de laranja pêra produzida retira do solo: 2,080 kg de N, 0,185 kg de P, 1,505 kg de K, 0,456 kg de Ca, 0,114 kg de Mg, 0,137 kg de S, 2,4 g de B, 0,6 g de Cu, 0,9 g de Mn, 0,7 g de Zn e 5 mg de Mo. Se o solo não possuir quantidades suficientes para suprir essa demanda, será necessário proceder com a adubação. Como citado, a determinação da quantidade

de fertilizante necessária para uma boa colheita é feita através da análise da folha da laranjeira e, também, do solo (SOBRAL; ANJOS, 2015).

A colheita é o principal procedimento na produção de laranjas *in natura*, sendo uma das operações mais caras e, provavelmente, a mais crítica, podendo ser feita manual ou mecanicamente. A colheita manual ainda é o principal método empregado para as laranjas que serão vendidas *in natura*, já as frutas destinadas ao processamento industrial costumam ser colhidas mecanicamente, uma vez que ocorre grande falta de seletividade nesse modo. Há, também, o uso de robôs (SARIG, 1993), porém o custo ainda é o maior impeditivo (BERK, 2016).

A colheita mecanizada teve início na Flórida (EUA), onde as pesquisas foram incentivadas pelo alto custo de mão de obra na produção de laranjas. As primeiras colhedoras foram desenvolvidas no início dos anos 1950, em um esforço do Departamento de Citricultura de Flórida e do *United States Department of Agriculture* (USDA). Esse tipo de colheita consiste na derriça, ou seja, movimentação vigorosa da planta, e no recolhimento, ambas as etapas sendo realizadas por máquinas automotrizes. Também existe o método semimecanizado, no qual a derriça é mecanizada e o recolhimento é manual (COLAÇO, 2008).

Há quatro técnicas principais, chamadas *shakers*, que utilizam máquinas para o processo de retirada dos frutos das árvores. Cada uma delas apresenta uma forma de derriça: *air shaking* (agitação pelo ar), *trunk shaking* (agitação do tronco), *limb shaking* (agitação dos galhos) ou *canopy shaking* (agitação da copa), sendo esta última a mais utilizada. Na colheita semimecanizada, são usadas multiplataformas elevatórias, consideradas apenas um dispositivo de ajuda ao colhedor, que auxiliam na manutenção do nível de seleção dos frutos, além de aumentarem a produtividade. Após a colheita, esteiras podem ser empregadas para o deslocamento das frutas (COSTA, 2013).

Figura 8: Colheita semimecanizada da laranja



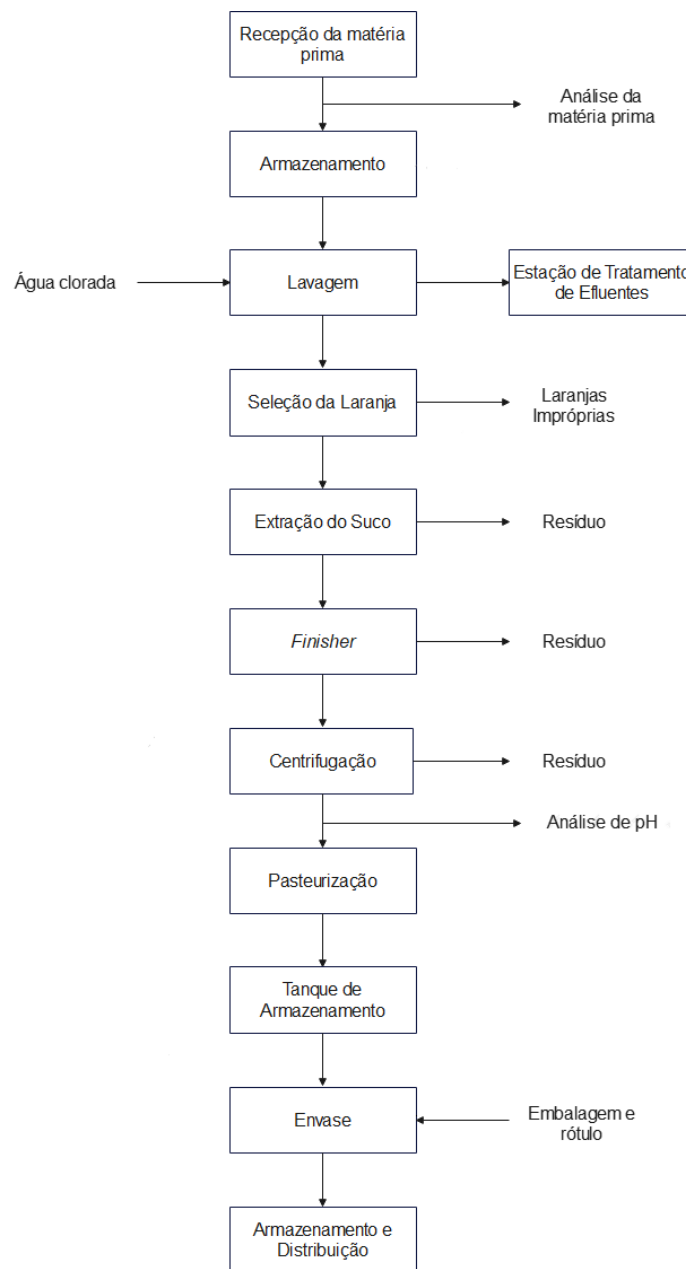
Fonte: Fabricante Schülter.

O transporte da laranja até a empacotadora deve ser feito no mesmo dia, para evitar a exposição dos frutos às intempéries, como sol e chuva. É necessário que, após a recepção, seja feita a lavagem com produtos neutros e específicos para cada tipo de cultura. Assim, a qualidade da água deve ser analisada e, após a lavagem, a água utilizada precisa ser tratada antes de retorno ao uso ou ao leito dos rios. Depois, deverá ser feita a seleção das frutas a serem comercializadas e/ou empregadas em outros processos. Cabe ressaltar que os frutos mais verdes e os mais maduros são descartados: os mais verdes geram fraca coloração e gosto estranho no suco; os mais maduros são suscetíveis a danos mecânicos e a doenças, o que pode afetar toda a carga, além de deixar um gosto ruim no suco. O armazenamento também é etapa importante da produção de laranjas, e suas condições dependem do tipo do fruto, local de cultivo etc. Em geral, as laranjas são armazenadas a 5°C, com umidade relativa de 90 a 95%, durando por cerca de dois meses. A utilização de cera, filmes plásticos e tratamentos fungicidas auxilia no aumento da vida útil das safras (AZEVEDO, 2003).

5.1. O processo de produção de suco de laranja

Após as etapas de recebimento da matéria-prima, armazenamento, lavagem e seleção das laranjas que serão utilizadas para a produção, o processo continua com a extração do suco, com posterior passagem pelo *finisher*, seguido de centrifugação e pasteurização. Depois, então, o suco é armazenado, envasado e está pronto para ser distribuído. É possível ter uma visão ampla do processo pelo fluxograma proposto por Tocchini *et al.* (1995) e modificado por Andrade *et al.* (2018), exposto na Figura 9, a seguir.

Figura 9: Fluxograma de processo industrial de produção do suco de laranja



Fonte: Elaboração própria, com base em Andrade *et al.* (2018).

Existem outros processos possíveis para a produção de suco de laranja, mas utilizaremos esse como modelo. Assim, no recebimento da matéria-prima, cuja chegada costuma ser realizada por caminhões, a cada carga, faz-se a identificação do lote e da variedade, e, então, coleta-se uma amostra significativa para a análise de sólidos solúveis (°Brix) e acidez (ANDRADE *et al.*, 2018). O grau brix é a medida de sólidos

totais no suco – que são açúcares primários, como sacarose, frutose, glicose, ácido cítrico e minerais –, que é expresso em graus e equivale a um percentual. Já a acidez é a medida total de ácidos presentes no suco. Além do cítrico, há quantidades de ácido málico e tartárico, sendo a acidez expressa em porcentagem (LASTE; HOSS; ANTONIAZZI, 2002). Também existe uma medida chamada Ratio – razão °Brix/Acidez –, que indica o grau de maturidade das frutas a serem processadas e auxilia no estabelecimento das condições do processamento (CORRÊA NETO, 1998).

Entre a recepção e o armazenamento, ocorre uma pré-seleção dos frutos que serão utilizados e há esteiras para fazer o transporte para silos de armazenamento, sendo que a escolha dos frutos a serem descartados é realizada de forma visual e manual (CORRÊA NETO, 1998). Geralmente, o armazenamento é feito em silos do tipo *bins*, de estruturas metálicas ou de madeira, e o local deve ser fresco, seco, bem ventilado e protegido da luz solar. A estocagem não deve passar de 48h e, dessa forma, o resfriamento não é necessário (ANDRADE *et al.*, 2018).

Figura 10: Silo tipo Bin



Fonte: <https://www.agroads.com.br/silo-bin-para-laranja-capacidade-60-ton_90426.html>.

Figura 11: Armazenagem de laranjas em silos



Fonte: Ribas; Flores (s/d).

Em seguida, é necessário proceder com a limpeza dos frutos. A lavagem é feita, primeiramente, com água clorada; as laranjas são colocadas em esteiras equipadas de jatos de água clorada, na parte superior, e escovas rotativas, na parte inferior (GOMES, 2006). A água com 20-200 ppm de cloro livre diminui a contaminação microbiológica (CORRÊA NETO, 1998). Após a lavagem com essa solução, é necessário o uso de jatos contendo apenas água. Existem modelos de lavadores que também procedem com a secagem dos frutos. O líquido que escoar dessa etapa é enviado a uma estação de tratamento de efluentes, e, após tratamento, pode ser reutilizado no processo, ou levado aos rios.

Figura 12: Lavadora industrial de laranjas (vista interna)



Fonte: <<https://www.youtube.com/watch?v=Cn7rh0jMA1k>>.

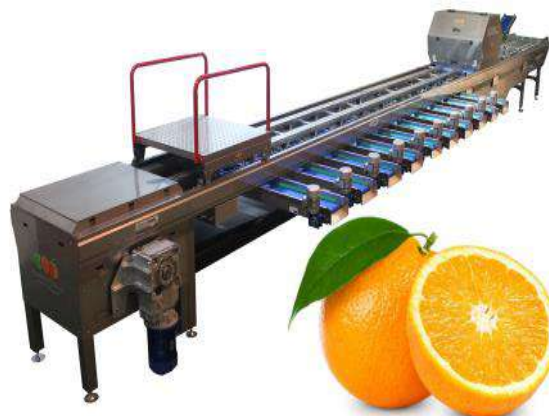
Com os frutos limpos, é possível fazer a seleção daqueles em boas condições para seguirem no processo. Em um sistema de roletes, os funcionários analisam a qualidade das frutas já lavadas, por meio de inspeção visual, retirando as que apresentam más condições, como cortes, buracos, partes amassadas ou estragadas, sendo descartadas ou enviadas para ração animal (GOMES, 2006). Cabe ressaltar que as mesmas já poderiam ser enviadas para outros tipos de aproveitamento, como a extração de pectinas, óleos essenciais ou a produção de bioetanol e biometano, conforme descritos no capítulo anterior.

Figura 13: Processo de seleção das laranjas



Fonte: <<https://agro20.com.br/cutrale/>>.

Figura 14: Sistema de roletes



Fonte: <<http://www.sorma.com.br/maquina-classificadora-de-laranja/>>.

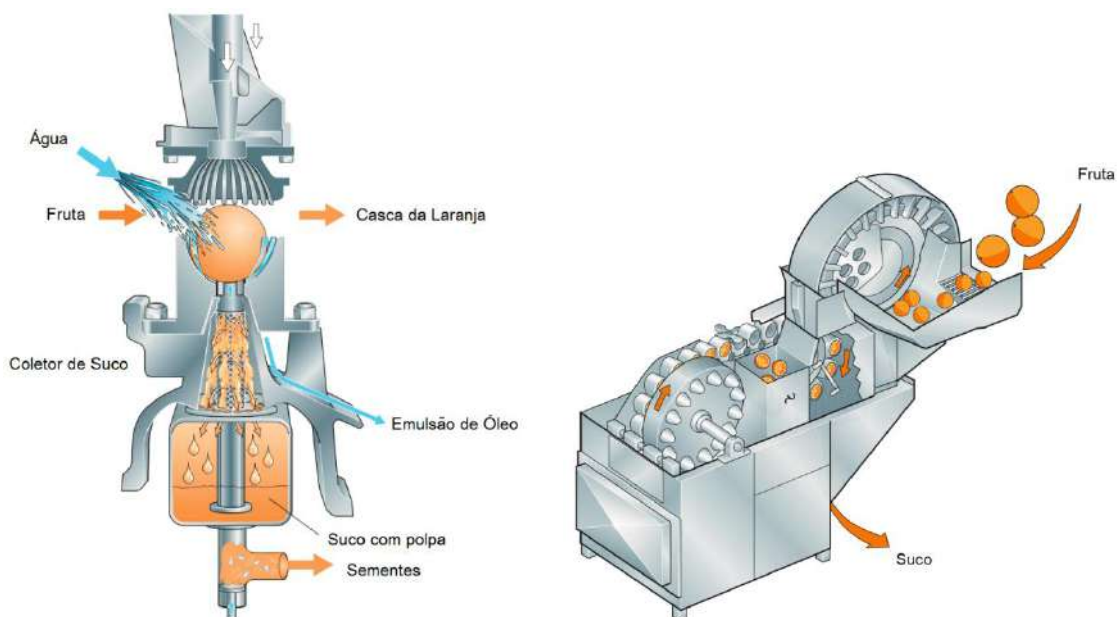
Finalmente, com frutos de boa qualidade selecionados, é possível realizar a extração do suco de laranja. Esse processo é feito pela compressão do fruto, e o suco sai através de um cilindro, o que impede a incorporação de material estranho (TOCCHINI *et al.*, 1995). Essa é uma etapa decisiva para determinação do rendimento e da qualidade do suco. Gomes (2006) descreve dois tipos de extratoras: a Brown e a da FMC Technologies, enquanto Andrade *et al.* (2018), além da Brown, cita o tipo espremedor JBT. A tecnologia do espremedor JBT é a do antigo FMC Technologies. As Figuras 15 e 16, a seguir, mostram imagens dessas extratoras.

Figura 15: Espremedor JBT



Fonte: JBT.

Figura 16: Extração do suco JBT e Brown



Fonte: Tetra Pak, com tradução da autora (1998).

O sistema tipo JBT é mais utilizado nas indústrias, tendo como maior vantagem proporcionar uma excelente separação entre suco, óleos e casca de laranja. A cabeça do extrator possui um copo superior e um inferior, com estruturas metálicas que se juntam à medida que um é abaixado em cima do outro, espremendo o fruto. O suco vai escorrendo pelo tubo do filtro até o coletor. Durante a última etapa da extração, o óleo é liberado da casca e os fragmentos da mesma são lavados com água reciclada para a retirada do óleo dos sacos de óleo, sendo formada uma emulsão que é coletada (TETRA PAK, 1998).

Já o tipo Brown possui uma prensa rotativa que corta a fruta ao meio, e as metades passam por cilindros rotativos que espremem o suco. O óleo deve ser extraído da casca em uma etapa anterior. Essa tecnologia tem alta capacidade por unidade, e necessita de um investimento mais baixo. A extração é um processo simples, mas, como já mencionado, é decisivo para a definição do rendimento e da qualidade do suco (TETRA PAK, 1998).

O suco produzido possui alta quantidade de polpa ainda em sua constituição (em torno de 30%), sendo necessário, então, um ajuste de polpa, que consiste na retirada das partes insolúveis, como células de laranja, fragmentos de casca, sementes etc. Essa etapa, realizada no *finisher*, visa melhorar a qualidade, o sabor e a estabilidade do produto final (TOCCHINI *et al.*, 1995). O *finisher* promove a turbo filtração, que é um processo contínuo de peneiramento para retirada das partículas insolúveis em suspensão através da ação dinâmica da turbulência sobre o líquido a ser filtrado (GOMES, 2006).

Há *finishers* de tipos parafuso e pá: o primeiro possui um parafuso de aço inoxidável que é pressionado contra uma peneira cilíndrica, passando, dessa forma, a parte líquida e retendo a sólida na peneira, que pode ser descartada ou utilizada para outros fins. Já o segundo possui um conjunto de pás que giram ao redor de um eixo em um cilindro, com a função de empurrar a polpa contra a peneira por meio da força centrífuga, garantindo maior rendimento e menor danificação da polpa. Ao final desse processo, o teor da polpa será em torno de 12%, sendo necessário o uso de centrífugas para diminuir a quantidade de sólidos presentes. A chamada centrífuga clarificadora opera continuamente, separando a parte sólida da parte líquida, e a primeira é descarregada abrindo um compartimento na periferia do vaso giratório. Assim, o suco irá apresentar até 4% em teor de polpa, podendo seguir para as próximas etapas e

posterior comercialização (ANDRADE *et al.*, 2018). É possível fazer uma segunda prensagem com as partículas insolúveis restantes, aumentando o rendimento do suco produzido (GOMES, 2006).

Figura 17: Tipos de *finisher* – parafuso (à esquerda) e pá (à direita)



Fonte: <<https://genemco.com/collections/paddle-finishers>>.

Em seguida, também é necessário promover a desaeração da bebida, um processo que consiste em diminuir ou remover o ar presente no suco, antes da etapa de tratamento térmico. Esse ar aprisionado possui O₂, que pode acelerar a degradação da vitamina C durante o armazenamento, bem como promover a formação de espuma e o estufamento das embalagens. Esse processo é utilizado apenas nos sucos não concentrados, uma vez que a concentração reduz a quantidade de voláteis, com o ar aprisionado e a água. Para os sucos que não passam pela concentração, a desaeração mais utilizada é expor o suco a vácuo, sabe-se, porém, que existem outros processos, incluindo a centrifugação. Essa etapa deve ser conduzida de forma controlada, uma vez que outros voláteis podem ser perdidos no processo.

A pasteurização é o tratamento térmico aplicado em alimentos para a destruição de micro-organismos e inativação de enzimas. Assim, bactérias e fungos patogênicos são destruídos, aumentando a validade do suco (ANDRADE *et al.*, 2018). Nessa etapa, um dos interesses é que a enzima pectinesterase, que promove a hidrólise da molécula pectina, sofra inativação, pois ela é responsável por perda de turbidez, geleificação e escurecimento do produto durante o armazenamento (CORRÊA NETO, 1999). Além disso, bactérias como *Lactobacillus* e *Leuconostoc* também são degradadas, pois produzem ácido lático, CO₂ e diacetil, que dão sabor desagradável e forte odor. Os fungos costumam possuir baixa resistência térmica, apesar de se desenvolverem em

altas faixas de pH, sendo, então, eliminados na pasteurização. Existem fungos termorresistentes, porém, o tratamento térmico não costuma ultrapassar 95°C, para preservar as características físico-químicas do suco. Dessa forma, é necessário maior rigor com as práticas higiênicas, para diminuir o risco de contaminação desde as matérias-primas (ANDRADE *et al.*, 2018).

O método mais utilizado para a pasteurização é o *High Temperature and Short Time* (HTST), que pode ser traduzido para “altas temperaturas por curto tempo”, que consiste em um tratamento feito através de trocas térmicas do suco com o vapor aquecido em trocadores de calor do tipo placas planas ou casco e tubo. A temperatura alcança 90-95°C, e o processo pode durar de 3 a 40 segundos. No próprio equipamento, o suco é resfriado, e a troca de calor ocorre entre o líquido que está saindo com o líquido que está entrando, de forma indireta. Dessa forma, o suco pode atingir até 5°C na saída do pasteurizador (FLORES; RIBAS, s/d). O suco é, então, armazenado em temperaturas entre 4°C e 10°C, para ser envasado e comercializado.

Figura 18: Tipos de pasteurizadores – placas (à esquerda) e tubular (à direita)



Fonte: MMC Equipamentos Industriais.

O envase é uma das últimas etapas do processo de produção de sucos. A embalagem que irá reter o líquido deve proteger e conservar o conteúdo, bem como apresentar as informações necessárias ao consumidor (ANDRADE *et al.*, 2018). O suco pode ser embalado em diversos recipientes, como caixinhas, saquinhos, garradas plásticas ou de vidro. A Tetra Pak possui as duas embalagens mais utilizadas atualmente, que são a tetra brik e tetra rex (FLORES; RIBAS, s/d).

Figura 19: Diversos tipos de embalagens para sucos



Fonte: Tetra Pak (1998).

Como citado, um dos principais objetivos da embalagem é proteger o produto da deterioração microbiana e química durante a distribuição e o armazenamento. No caso do suco de laranja, também é necessário proteger a vitamina C e outros compostos que conferem sabor ao suco, bem como impedir o crescimento de micro-organismos e mudança de cor. A vitamina C pode facilmente ser oxidada na presença de oxigênio, dessa forma, é muito importante que, no momento do envase, o contato com o ar seja mínimo, para que esse processo não ocorra. Como a luz, em combinação com o oxigênio, acelera mudanças de sabor e a degradação da vitamina C, também é necessário proteger o líquido da luz, para maior vida útil (TETRA PAK, 1998). Ao final do envase, o armazenamento deve ser feito em câmeras frias, em uma temperatura de 4°C, onde o suco pasteurizado refrigerado terá vida útil de 29 dias, fechado, e de dois dias, após aberto. Ao ser transportado, também é necessário que o meio de transporte esteja refrigerado, para não ocasionar diminuição do tempo de prateleira do produto (ANDRADE *et al.*, 2018).

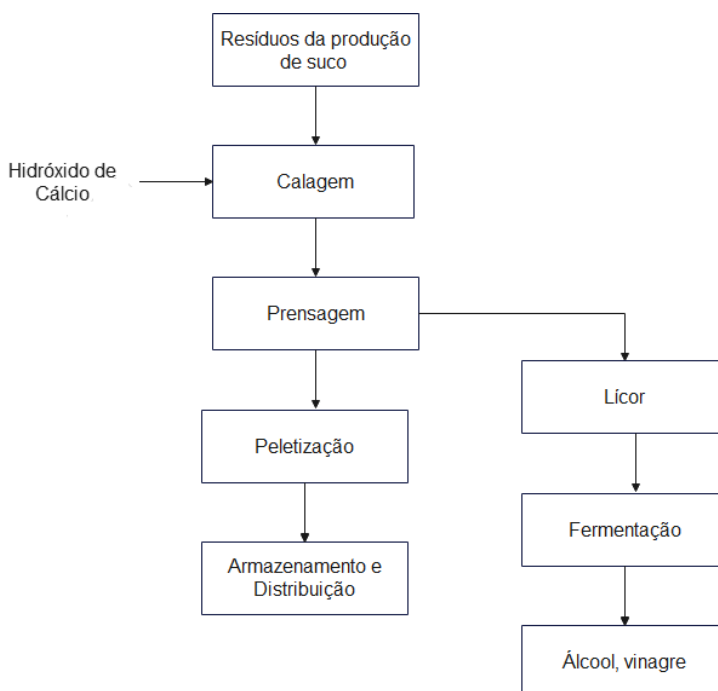
5.2. O processo de produção de farelo cítrico

Após a extração do suco, os resíduos sólidos como casca, semente e polpa são usualmente utilizados para alimentação animal. Se há mercado consumidor próximo a essa indústria, não é feito tratamento ou secagem, embora seja importante entender que nem sempre há demanda para a comercialização da polpa fresca nas proximidades das plantas de processamentos de frutas cítricas. Por isso, tornou-se necessário buscar outra forma de aproveitamento de tais resíduos para a alimentação animal, sendo a secagem da polpa a mais utilizada. Dessa forma, o farelo de polpa cítrica peletizado é um subproduto de grande importância. Em geral, a polpa seca é obtida após duas prensagens e posterior secagem, em forno rotativo, resultando até 90 gramas de matéria

seca a cada 100 gramas de produto. Em seguida, o material é peletizado e pode ser comercializado (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012).

Como há cerca de 80% de umidade nesse resíduo, e a maior parte da água está ligada à pectina, remover toda essa umidade por secagem seria energeticamente dispendioso e caro, dessa forma, utiliza-se um processo chamado calagem para solucionar tal problema. Hidróxido de cálcio em pó ou pasta é adicionado e reage com a pectina, liberando água no meio, que poderá ser removida com simples pressão. O licor da prensa contém cerca de 15% do total de sólidos solúveis, com até 9% de açúcares fermentáveis, podendo ser empregado para produção de etanol ou vinagre (BERK, 2016). Após a prensagem, deve-se prosseguir com o processo de peletização, que consiste em comprimir o alimento, formando pastilhas (os peletes). Em geral, é feito em matrizes peletizadora, que, a quente, aperta a massa de ração, fazendo com que tenha alta densidade física (LIMA, 2015). O fluxograma de produção de farelo cítrico está detalhado na Figura 20, a seguir.

Figura 20: Fluxograma de produção de farelo cítrico



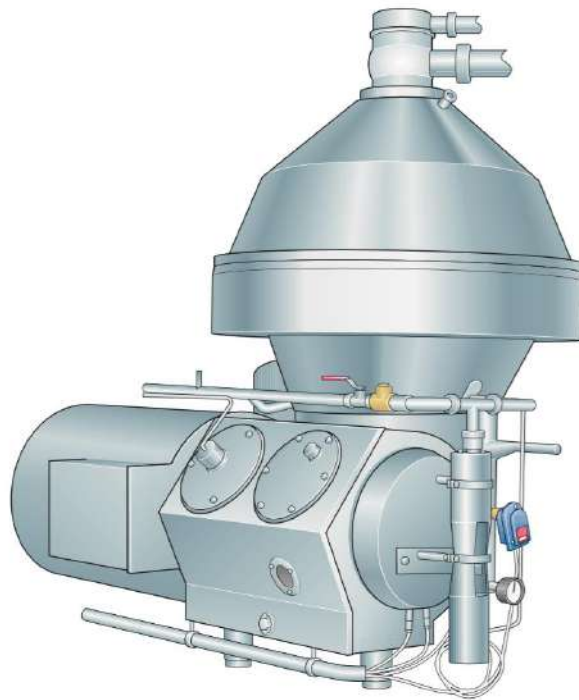
Fonte: Elaboração própria, com base em Berk (2016).

5.3. O processo de produção de óleos essenciais

Os óleos essenciais estão entre os subprodutos obtidos na indústria de suco de laranja. Eles são mais concentrados na casca da laranja e podem ser utilizados como aromatizantes de alimentos, na formulação de cosméticos e perfumes e na indústria de produtos de limpeza (CRIZEL, 2013). É possível extrair uma quantidade de óleos essenciais de materiais naturais que varia de 0,01% a 5%, dependendo do processo escolhido e do material utilizado (PIRES; RIBEIRO; MACHADO, 2017). Durante a produção do suco de laranja, a casca é prensada, liberando o óleo essencial, geralmente misturado ao suco, que deve, posteriormente, ser separado. A constituição do óleo retirado da casca de laranja, principalmente de limoneno, é em torno de 98%. Os 2% restantes se dividem entre mircenos, linalol e felandrenos, em teores variáveis (PAULETTI; SILVESTRE, 2018).

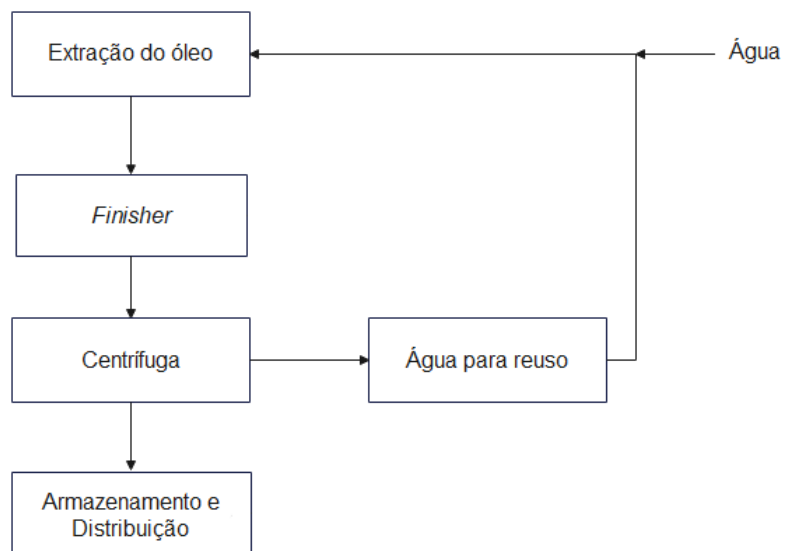
Na extração de óleos essenciais via prensagem a frio (junto com a produção de suco), há a presença de grandes pedaços de casca e outros pedaços da laranja, logo a segunda etapa envolve o uso do *finisher*, para separar esses restos de laranja via peneiramento. Após a coagem, a emulsão de óleo, contendo em torno de 0,5-2% de óleo, vai para a centrífuga de primeiro estágio, onde é concentrado a teores de 70 a 90%. Essa centrífuga será preenchida por três fases: a fase leve é o óleo concentrado; a fase pesada é composta de água; a terceira fase é de material particulado residual. É preciso alto rigor no controle da saída dessas fases, para que não haja perda de produto e diminuição do rendimento da etapa. A água utilizada costuma ser reciclada para o sistema de extração como água de pulverização, sendo necessário que esse ciclo não seja de 100%, para que haja água fresca na entrada. Nessa etapa, a reutilização contínua da água pode gerar problemas microbiológicos, como contaminação e entrada de componentes indesejáveis como pectina solúvel. Também é interessante o uso de uma centrífuga hermeticamente fechada, uma vez que o recipiente totalmente cheio na máquina hermética garante que o óleo não entre em contato com o ar. O controle preciso da interface óleo-água leva a uma maior eficiência de separação (TETRA PAK, 1998).

Figura 21: Centrífuga hermeticamente fechada



Fonte: Tetra Pak (1998).

Figura 22: Fluxograma de produção de óleos essenciais



Fonte: Elaboração própria, com base em Tetra Pak (1998).

É importante citar que existem outros métodos para a extração de óleos essenciais da laranja. Entre eles, o arraste a vapor, que consiste em deixar a parte que se vai extrair o óleo da planta em contato com vapor d'água. Óleos voláteis possuem maior tensão de vapor e são arrastados pelo vapor. Em seguida, a mistura é resfriada, e a solução bifásica óleo-água pode ser separada por densidade. É necessário uso de dessecante na porção de óleo para retirada total da água, antes de armazenar o produto (PAULETTI; SILVESTRE, 2018).

A hidrodestilação também é um método para extração, parecido com o arraste a vapor, mas, nesse caso, a água está líquida e em ebulição. Sua separação ocorre da mesma forma que o método anterior. Há a possibilidade de proceder com a extração por solventes orgânicos, uma vez que os óleos são solúveis em solventes apolares ou fracamente polares, como éter, diclorometano e n-hexano. A qualidade final nesse tipo de processo é mais baixa, pois inclui a extração de outros compostos lipofílicos. Dessa forma, e também por conta da presença de resíduos de solventes orgânicos, o produto final pode ser inviável para certas aplicações. Cabe ressaltar que esse método não costuma ser utilizado para fins comerciais (PAULETTI; SILVESTRE, 2018).

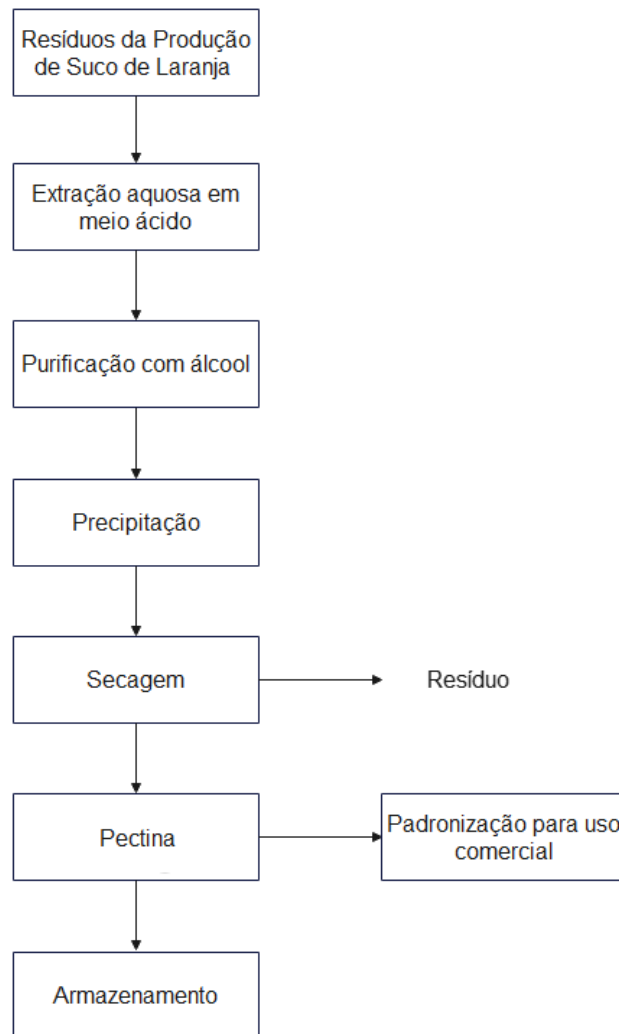
5.4. O processo de produção de pectina

Um dos produtos mais importantes derivados de resíduos de frutas cítricas é a pectina. No mundo, a demanda por pectina é maior do que 30.000 toneladas ao ano (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012). Elas são polissacarídeos de função estrutural encontradas nas paredes celulares de células vegetais, compostas por ácidos galacturônicos unidos por ligações do tipo alfa (1-4) (GOMES, 2006). Em 1824, foi caracterizada por Braconnot, que sugeriu seu nome, derivado da palavra *pektikos*, que significa solidificar ou congelar, em grego. Por possuir tais propriedades, mais especificamente a gelificante, tem aplicações em diversas indústrias, como farmacêutica, alimentícia, cosmética, bebidas, entre outras (FUCHS, 2020).

A extração da pectina varia de acordo com a matéria-prima, mas, geralmente, o processo é constituído da extração em meio aquoso ácido a partir da planta de origem. No caso da indústria de suco de laranja, a produção de pectina se inicia a partir do resíduo gerado. O líquido extraído deve ser purificado, e o isolamento da pectina ocorre por precipitação. Há, ainda, resíduos dela presentes na água do suco, bem como frações

insolúveis. A extração em meio ácido aquecido é o método industrial mais aplicado para produção de pectinas a partir de resíduos de sucos de frutas. Usualmente, os ácidos utilizados são o cítrico, láctico ou tartárico. As condições costumam ser utilizar o pH ácido, entre 1,5 e 3,0, em um processo de 0,5 a 6 horas, com temperatura de 60 a 100°C. Prensas hidráulicas e centrifugação são comumente utilizadas, quando se parte do bagaço da laranja. Em seguida, o extrato é filtrado e concentrado. Para a produção de pectina em pó, muito comum para ser comercializada, o extrato líquido concentrado é tratado com solventes orgânicos ou sais metálicos que possibilitam a precipitação dos polímeros, sendo, para esse fim, utilizados metanol, etanol ou 2-propanol. O precipitado deve ser lavado para remoção de contaminantes, como metais pesados, resíduos de agrotóxicos, ácidos, açúcares, compostos fenólicos e outros materiais insolúveis no álcool utilizado. Em seguida, a pectina é seca e moída. No armazenamento, podem ocorrer a despolimerização e a desmetilação da mesma, em um processo de auto-hidrólise. Esse processo costuma ocorrer se a pectina estiver na forma ácida, com taxa de umidade acima de 5%. Para comercialização, é comum padronizar as pectinas com sacarose, glucose ou lactose, a fim de assegurar a força de gel (CANTERI *et al.*, 2012). O fluxograma da Figura 23, a seguir, sintetiza o processo de produção de pectina.

Figura 23: Fluxograma de produção de pectina



Fonte: Elaboração própria, com base em Canteri *et al.* (2012).

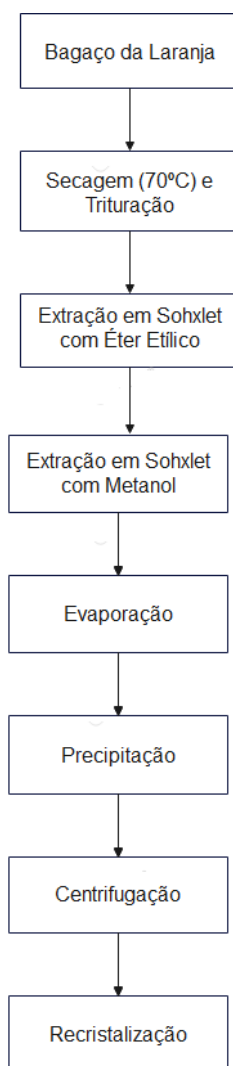
5.5. O processo de produção de flavonoides

Para a extração de compostos fenólicos, entre eles os flavonoides, diversas técnicas podem ser empregadas. Os solventes mais comumente utilizados são o etanol e a água, por não serem tóxicos e não possuírem pontos de ebulição muito altos. Entre essas técnicas, podemos citar a extração sólido líquido, que se baseia no contato das fases sólida e líquida, permitindo que o soluto se difunda para a fase líquida, separando-

se da parte sólida. Já na extração hidroetanólica, são utilizadas diferentes soluções alcoólicas, com proporções de água variadas, que são adicionadas ao sólido, trituradas e mantidas em diferentes temperaturas e tempos. Posteriormente, procede-se com a filtração, para obtenção de uma solução líquida. Há, também, a possibilidade de utilização de lixiviação e prensagem, em um método que aplica uma solução de hidróxido de sódio em água, que é adicionada ao resíduo sólido e deixada em repouso. Em seguida, a extração é realizada por meio de prensagem mecânica ou hidráulica, para que haja a recuperação de compostos que ainda se encontram na parte sólida. O método mais utilizado e eficaz é através do extrator tipo Soxhlet, no qual o resíduo sólido é misturado ao etanol, triturado e filtrado. A fase sólida é seca e colocada em papel filtro, enquanto a fase líquida irá para um balão extrator. Nesse método, o aquecimento deve ocorrer em torno de 70°C (ANDRADE, 2019).

Para a extração de hesperidina, foi descrito um método utilizando a extração por Soxhlet, em refluxo com éter etílico e posterior extração com metanol. Ao final, deve-se evaporar o metanol, e a precipitação da hisperidina pode ser feita com solução de ácido acético 6%. É necessário centrifugar a mistura e, depois, lavar a hisperidina com água, para, então, recristalizá-la com dimetilsulfoxido e aquecimento, adicionando água destilada gota a gota, enquanto a mistura é agitada. Após resfriar, é necessário lavar os cristais de hesperidina com água aquecida e isopropanol, e, finalmente, secá-la em um dessecador (CYPRIANO *et al.*, 2016). O processo pode ser resumido no fluxograma da Figura 24, a seguir.

Figura 24: Fluxograma de extração de hesperidina



Fonte: Elaboração própria, com base em Cypriano *et al.* (2016).

5.6. O processo de produção de etanol

O etanol possui uma aplicabilidade diversa, como solvente, aromatizante, combustível etc. Seu uso como combustível é altamente difundido no Brasil, principalmente em motores a combustão, em sua forma hidratada ou em sua forma anidra, misturado com a gasolina. Há a perspectiva de aumento de sua utilização, uma vez que é possível produzi-lo por fontes renováveis, como através de biomassa (MELO; PEREIRA, 2020).

Utilizar os rejeitos da produção de suco de laranja como fonte de biomassa para a produção de etanol é uma das propostas para auxiliar no aproveitamento total da fruta. A questão ambiental, aqui, se mostra de duas formas, tanto na produção do bioetanol, quanto na minimização de resíduos. Outras vantagens estão no fato de que a laranja é uma fonte renovável de matéria-prima, ao contrário dos combustíveis fósseis, ajudando a diminuir a dependência de recursos não renováveis. Há a redução de emissões de gases de efeito estufa, quando em comparação com os combustíveis fósseis, uma vez que a quantidade de dióxido de carbono liberado é compensada pela quantidade absorvida durante o crescimento da laranja, no processo de fotossíntese, gerando um ciclo de carbono neutro. Outro ponto a ser considerado é o desenvolvimento da economia regional. Ao incorporar em uma planta de suco de laranja ou em localidades de cultivo de laranjas, há a possibilidade de geração de empregos, impulsionando a economia local.

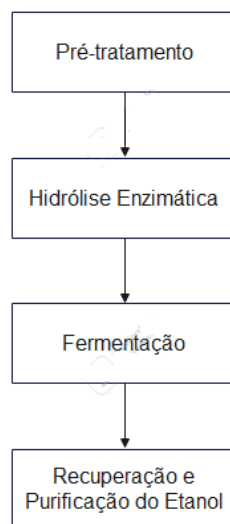
A biomassa da laranja é composta de material lignocelulósico, hemicelulose e pectinas. A produção de bioetanol a partir de do resíduo da fruta ocorre nas seguintes etapas: pré-tratamento da biomassa, seja por métodos químicos, como utilização de álcalis, agentes oxidantes, solventes orgânicos ou ácidos, ou por métodos físicos, utilizando temperatura e pressão, sendo possível combinar ambos os métodos, se for preciso. O objetivo dessa etapa é converter o material lignocelulósico em hexoses e pentoses. Nessa etapa, ocorrem a separação da lignina da celulose, a solubilização da hemicelulose e a separação de outros componentes, reduzindo o grau de cristalinidade da celulose e facilitando sua hidrólise. Em seguida, há a hidrólise enzimática da celulose e da hemicelulose. A decomposição da celulose em glicose pode necessitar de misturas com até 20 tipos de enzimas diferentes, denominadas celulasas, geralmente oriundas de três grupos: endoglicanases, exoglicanases e betaglicosidases (CHIES, 2014). Uma opção muito aplicada é a utilização da bactéria Gram-negativa *Xanthomonas axonopodis pv citri*, responsável pela doença chamada cancro cítrico, que causa amarelamento em folhas, frutos e caules das plantas cítricas. Entretanto, ela possui uma grande gama de enzimas que atuam na degradação da biomassa da laranja (AWAN; TSUKAMOTO; TASIC, 2013).

A próxima etapa consiste na fermentação dos açúcares produzidos anteriormente, geralmente realizada por *Saccharomyces cerevisiae*, gerando etanol e gás carbônico. O pH é um parâmetro importante, bem como a temperatura. Em seu estudo

sobre a produção de bioetanol a partir de cascas de laranja, Albán e Freire (2009) utilizaram temperatura de 30°C e pH na faixa de 4,0. Ao final, é necessário fazer a separação da lignina e, então, pode-se proceder com a recuperação e a purificação do etanol (COIMBRA, 2015). Essa etapa é completamente sustentável, uma vez que o CO₂ poderá ser utilizado na síntese de celulose na fotossíntese.

Quando a matéria-prima utilizada for a casca de laranja, é necessário realizar determinadas adaptações, uma vez que ela é rica em ácidos orgânicos e óleos essenciais, que atuam como agentes antimicrobianos. Dessa forma, é preciso definir a concentração limite de D-limoneno, que inibe a produção de etanol. Há, também, a possibilidade de fazer um pré-tratamento, chamado explosão a vapor, para retirada do limoneno, que pode ser destilado e utilizado posteriormente. A neutralização do pH auxiliou no aumento do rendimento do processo, pois ocorre a neutralização dos ácidos orgânicos, diminuindo seu prejuízo aos micro-organismos (LI; THOMPSON; LOPEZ, 2010). O fluxograma da Figura 25, a seguir, sintetiza esse processo.

Figura 25: Fluxograma de produção de etanol



Fonte: Elaboração própria, com base em Coimbra (2015).

5.7. O processo de produção de metano

O biogás, também conhecido como gás dos pântanos, é produzido naturalmente em diversos biomas, como pântanos, oceanos, água doce, e por fontes antropogênicas, como plantações de arroz, tratamento de efluentes, gado e aterros sanitários. Sua composição é majoritariamente de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), podendo conter traços de vapor d'água (H_2O), gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), amônia (NH_3), entre outros gases. O principal método de produção do biogás é a quebra biológica de material orgânico na ausência de oxigênio. Esse processo é chamado de digestão anaeróbia, conduzida por bactérias fermentativas hidrolíticas, acidogênicas ou bactérias acetogênicas. As arqueas metanogênicas também realizam esse processo, cujo principal produto é o metano. É um processo extremamente vantajoso por diminuir a quantidade de efluentes orgânicos e emissão de gases no meio ambiente, e para a produção de biogás, com teor de 50 a 70% de metano, que poderá ser empregado como fonte de energia, calor e combustível (PRADO; CAMPOS; SILVA, 2010).

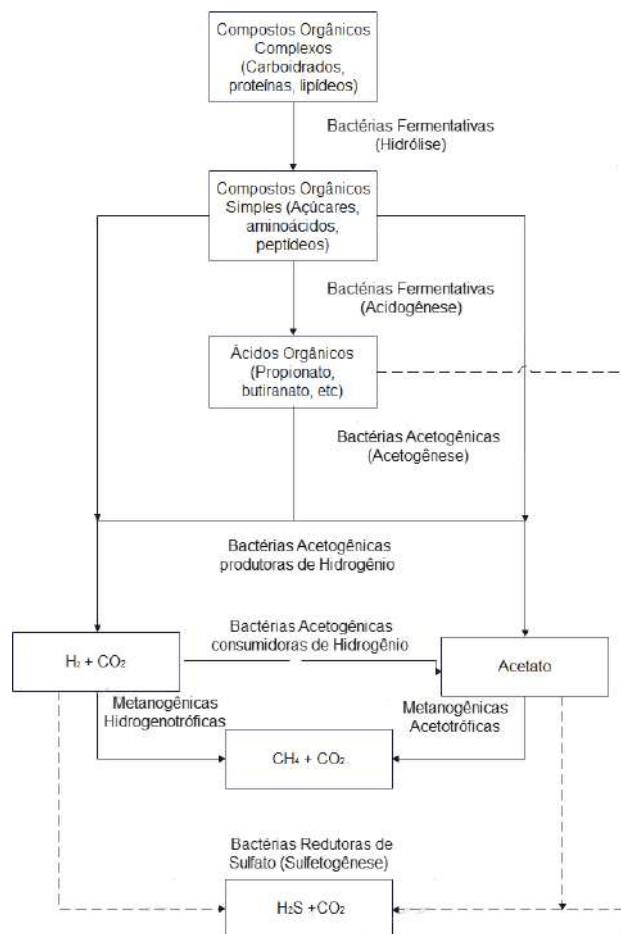
Os resíduos de laranja têm potencial para geração de metano, sem pré-tratamento em condições mesofílicas e termofílicas, mas a presença de D-limoneno nos óleos essenciais pode inibir a atividade de alguns micro-organismos no processo de digestão, reduzindo o rendimento do metano. Dessa forma, diversos autores, como Carvalho *et al.* (2017), Calabrò *et al.* (2015), Martin *et al.* (2010) e Forgács *et al.* (2012), propuseram a utilização de pré-tratamentos que otimizassem a produção de biogás, através da diminuição de óleos essenciais. A explosão a vapor em condições também mesofílicas e termofílicas em reatores semicontínuos ou em batelada se mostraram eficazes, com aumento em torno de 45% de potencial de metano, em comparação com a ausência de pré-tratamento.

O processo de digestão anaeróbia possui quatro etapas após o pré-tratamento, que é facultativo: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Na primeira etapa, a hidrólise, os carboidratos, proteínas e lipídios são metabolizados por bactérias fermentativas hidrolíticas, sendo quebrados em aminoácidos, açúcares, ácidos graxos, H_2 e CO_2 . Os principais gêneros micro-organismos utilizados na hidrólise são *Clostridium*, *Acetivibrio*, *Bacteroides*, *Selenomonas* e *Ruminococcus* (INSAM *et al.*, 2010). Na segunda etapa, a acidogênese, os produtos orgânicos da primeira etapa são

metabolizados pelas bactérias acidogênicas fermentativas e transformados em ácidos graxos voláteis de cadeia curta (AGV), álcoois, ácido lático, CO₂, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio. Nessa etapa, a maioria das bactérias são anaeróbias estritas (DOS SANTOS, 2019).

A terceira etapa é a acetogênese, quando o material resultante da acidogênese é convertido em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono, por bactérias acetogênicas. É uma das fases mais delicadas, uma vez que é importante manter um equilíbrio para que o hidrogênio gerado seja consumido pelas arqueas responsáveis pela metanogênese (SANTOS, 2016). Finalmente, a quarta e última etapa é a metanogênese, na qual os produtos (acetato, CO₂, H₂) da acetogênese são metabolizados pelas arqueas metanogênicas estritamente anaeróbias, transformando os produtos em metano e CO₂ (DOS SANTOS, 2019). Na Figura 26, a seguir, o fluxograma desse processo é detalhado.

Figura 26: Fluxograma de produção de metano



Fonte: Elaboração própria, com base em DOS SANTOS (2019).

A digestão anaeróbia possui alguns parâmetros que influenciam no processo, sendo a temperatura a mais importante, interferindo sobre parâmetros cinéticos e termodinâmicos, além de alterar a velocidade da reação. Em reatores anaeróbios, as condições são mesofílicas ou termofílicas, uma vez que os micro-organismos necessários para as etapas são mesófilos, sobrevivem em uma faixa de 20-40°C, e termófilos (40-55°C). A maior parte dos micro-organismos produtores de metano é composta por mesófilos. O pH e a quantidade de ácidos graxos também são parâmetros a serem considerados, ressaltando que o pH influencia na atividade enzimática e na velocidade das reações envolvidas. Dessa forma, é necessário avaliar a faixa de pH ótima para cada micro-organismo empregado no processo. O teor de umidade auxilia no contato entre o substrato e os nutrientes com os micro-organismos, além de atuar como condutor de enzimas e outros metabólitos importantes. No caso de resíduos de frutas, a umidade necessária é acima de 75% (DOS SANTOS, 2019).

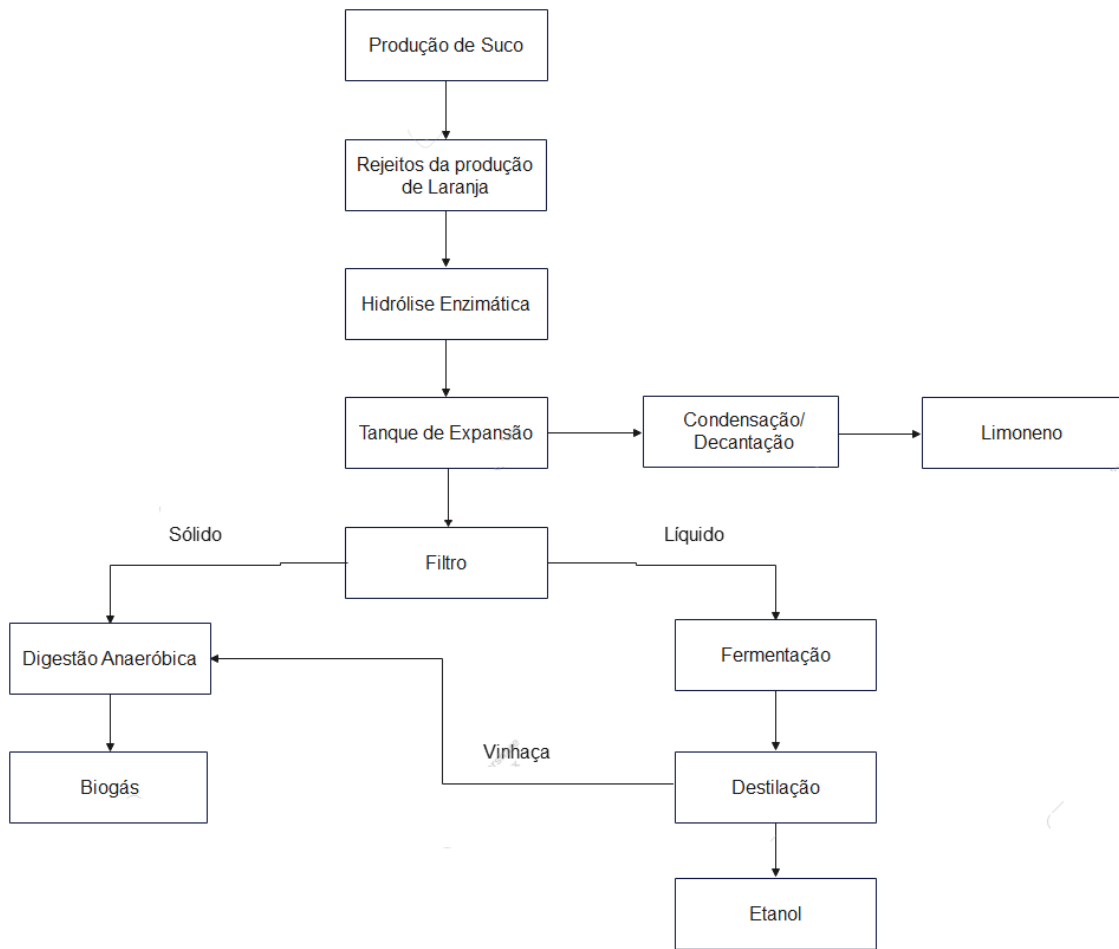
5.8. Processos integrados

Considerando que os processos propostos neste capítulo são todos provenientes da mesma matéria-prima, a laranja, é possível uni-los em uma planta industrial. Dessa forma, o rejeito composto de casca, bagaço, sementes etc. pode ser quase 100% utilizado, sendo uma saída sustentável para as várias questões ambientais apresentadas.

Pourbafrani *et al.* (2010) propôs uma planta integrada que seria capaz de produzir bioetanol, biogás e limoneno. Inicialmente, é necessário proceder com a remoção do limoneno e a hidrólise ácida da biomassa. Então, deve-se separar a parte sólida da parte líquida: a primeira é encaminhada a um digestor anaeróbio, para produção de biogás, e a segunda segue para um fermentador e, posteriormente, para destilação, a fim de produzir bioetanol. A cada tonelada, é possível produzir em torno de 8,9 litros de limoneno, 39,64 litros de bioetanol e 45 metros cúbicos de biogás. É importante salientar que, durante a produção de suco, cerca de metade de seu peso é transformado em suco (REZZADORI; BENEDETTI; AMANTE, 2012).

O processo proposto segue explicitado no fluxograma da Figura 27, a seguir.

Figura 27: Fluxograma de processos integrados



Fonte: Elaboração própria, com base em Rezzadori, Benedetti e Amante (2012).

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo fazer uma revisão bibliográfica sobre a indústria da citricultura, mais especificamente sobre a produção de laranjas, suco de laranjas e outros subprodutos dessa indústria, como pectina, óleos essenciais, etanol e metano. Também visou atualizar alguns dados de produção da fruta, uma vez que na literatura muitos desses dados estavam defasados.

O aumento da produção industrial de laranja e de seu suco tornou a busca pelo aproveitamento dos seus rejeitos uma necessidade, visto que os resíduos podem chegar até 50% do peso da fruta. O bagaço da laranja é um resíduo ácido que, se for descartado de forma inadequada, pode gerar problemas ambientais, como contaminação do solo e emissão de gases de efeito estufa, uma vez que é facilmente fermentado e degradado. Dessa forma, é necessário buscar soluções sustentáveis para lidar com esse rejeito.

A biorrefinaria surge, então, como uma alternativa promissora, permitindo a transformação dos rejeitos da laranja em produtos de alto valor agregado, como etanol e metano. Ao adotar processos de conversão de biomassa, há a redução da emissão de gases do efeito estufa, o que torna o processo mais sustentável e alinhado com as agendas ambientais propostas atualmente. Além disso, a utilização da laranja para produção de pectina e óleos essenciais já é uma realidade na indústria, e deve ser cada vez mais explorada, para alcançar um aproveitamento máximo da fruta, com mínima geração de resíduo.

REFERÊNCIAS

AHMED, M.; SAEID, A. Citrus fruits: nutritive value and value-added products. *In*: KHAN, M. S.; KHAN, I. A. (Eds.). **Citrus-research, development, and biotechnology**. IntechOpen: London, UK, p. 1-18, 2021.

ALEGRE, G. F. S. **Determinação de compostos bioativos e capacidade antioxidante em sucos frescos e pasteurizados de laranja**. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista. São Paulo, 2015. 70f.

ANDRADE, Lidiane Patrícia de. **Extração e biotransformação de flavonoides a partir de resíduo de indústria cítrica**. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biomateriais e Bioprocessos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Araraquara, SP, 2019. 74f.

ANDRADE, P. F.; BUSSULO, J. R.; CARPI, J. M. G.; PEREIRA, I. B. T.; YAMAMOTO, K. **CITRINO – Indústria de suco de laranja integral**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2018. 149f.

ANDRADE, Priscila M. de; ALCOBA, Ana E. T.; MELO, Daiana C. de; FERREIRA JR., Walnir G.; MIRANDA, Mayker L. D. Óleos essenciais: extração, importância e aplicações. **Jornada Científica - IFSULDEMINAS**. 2016. Disponível em: <<https://memoriajornada.ifsuldeminas.edu.br/index.php/jcpas/jspas/paper/viewFile/2155/1672>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

AWAN, Almas; TSUKAMOTO, Junko; TASIC, Ljubica. Orange waste as a biomass for 2G-ethanol production using low cost enzymes and co-culture fermentation. **RSC Advances**. 3(47), 2013.

AZEVÊDO, C. L. L. Colheita e pós-colheita. Sistema de produção de citros para o Nordeste. **Sistema de Produção**, 16 (versão eletrônica), Embrapa, 2003. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Citros/CitrosNordeste/colheita.htm>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

BERK, Zeki. **Citrus fruit processing: production of single-strength citrus juices**. Academic Press, 2016.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.

BOTEON, Margarete. **Mercado interno de frutas cítricas**. Dissertação (Mestrado em Economia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999. 95f.

CABRAL, C.; JENDE, O.; PLATZER, C.; HOFFMANN, H.; ROSENFELDT, S.; COLTURATO, L.; BURKARD, T.; LINNENBERG, C.; STINNER, W.; ZÖRNER, F.; SCHRÖDER, E. **PROBIOGÁS. Tecnologias de digestão anaeróbia com relevância para o Brasil**: substratos, digestores e uso de biogás. Brasília: Ministério das Cidades, 2015.

CALABRESE, F. Origin and history. *In*: DUGO, Giovanni; DI GIACOMO, Angelo. (Eds.). **Citrus: the genus citrus**. London: Taylor & Francis, 2002. Cap. 1.

CALABRÒ, P. S.; PANZERA, M. F. Biomethane production tests on ensiled orange peel waste. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 35, n. 1, p.130-136, 2017.

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L.; WOSIACKI, G.; SCHEER, A. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 149-157, 2012.

CARVALHO, A.; FRAGOSO, R.; GOMINHO, J.; DUARTE, E. Effect of minimizing d-limonene compound on anaerobic co-digestion feeding mixtures to improve methane yield. **Waste and Biomass Valorization**, 10, p. 1-9, 2017.

CAVICHIOLO, José Roberto. **Secagem do bagaço de laranja em secador tipo Flash**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, SP, 2010. 83f.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Metano. **Ficha de Informação Toxicológica (FIT)**. São Paulo, 2020. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/08/Metano.pdf>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

CHIES, Vivian. Etanol de segunda geração: trabalho duro para as enzimas. **XXI – Ciência para a Vida**, Embrapa, n. 7, p. 28-33, 2014.

COIMBRA, Michelle Cardoso. **Produção de etanol utilizando cascas de banana e de laranja por co-fermentação de *Zymomonas mobilis* e *Pichia stipitis***. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2015. 125f.

COLAÇO, André Freitas. **Agricultura de precisão e colheita mecanizada em citros**. Trabalho Final (Estágio Profissionalizante em Engenharia Agrônômica) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Departamento de Engenharia Rural, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008. 41f.

CORRÊA NETO, Randolpho da Silva. **Processamento de suco de laranja pasteurizado em garrafas de polietileno tereftalato (PET)**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP. 1998. 93f.

CORRÊA NETO, Randolpho da Silva. Fatores que influem na qualidade do suco de laranja. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 1, n. 19, abr. 1999.

COSTA, Simone Emmanuelle Alves. **Análise ergonômica do trabalho de colheita de citros: comparativo dos métodos de colheita manual e semimecanizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de São Carlos, 2013. 152f.

CRIZEL, T. M. **Aproveitamento dos subprodutos da indústria de suco de laranja para aplicação em alimentos**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

CRUZ, M. G.; GUERREIRO, E.; RAIHER, A. P. A evolução da produção de etanol no Brasil no período de 1975 a 2009. **Documentos Técnico-Científicos**, v. 43, p. 141-159, 2012.

CUTRALE. **Polpa cítrica**. Sucocítrico Cutrale Ltda., Araraquara, SP, s/d. Disponível em: <<https://polpacitrica.cutrale.com.br/>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

CYPRIANO, D. Z.; SILVA, L. L.; MARINO, M. A.; TASIC, L. A biomassa da laranja e seus subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 2016.

DOS SANTOS, L. A. **Potencial de geração de biogás a partir de resíduos agroindustriais de frutas**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

DOS SANTOS, L. A.; SANTOS, A. F. F. M. S.; VALENÇA, R. B.; JUCÁ, J. F. T.; OLIVEIRA, C. R. M. Produção de biogás a partir de bagaço de laranja. **Revista Geama**, 4:3, p. 22-27, 2018.

FAO – **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

FEITOZA, F. S.; GASPAROTTO, A. M. S. Um estudo sobre a produção nacional de suco de laranja concentrado. **Revista Interface Tecnológica**, v. 17, n. 1, p. 625-634, 2020. Disponível em: <<https://revista.fatectq.edu.br/interfacetecnologica/article/view/768>>. Acesso em: 28 jan. 2023.

FERNANDES, Bruno Campos. **Desenvolvimento histórico da citricultura**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Econômicas) - Curso de Ciências Econômicas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2010. 49f.

FORGÁCS, G.; POURBAFRANI, M.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEHA, M. J.; HORVÁTHA, I. S. Methane production from citrus wastes: process development and cost estimation. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, v. 87, n. 250-255, 2012.

FUCHS, Gustavo Alexandre. **Pectina extraída do bagaço de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck): caracterização química e reológica e hidrólise enzimática**. Dissertação (Mestrado em Ciências-Bioquímica) - Universidade Federal do Paraná, Setor de

Ciências Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Ciências-Bioquímica, Curitiba, 2020. 101f.

GOMES, M. S. **Estudo da pasteurização de suco de laranja utilizando ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. 84f.

GUERREIRO NETO, Gerônimo. **Perfil e tendências da cultura da laranja dentro do cinturão citrícola (São Paulo e Triângulo/Sudoeste Mineiro) para o citricultor**. Dissertação (Mestrado em Administração) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2019. 157f.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. **Sistema IBGE de Recuperação Automática – SIDRA**. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/home/lspa/brasil>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

INSAM, H.; FRANKE-WHITTLE, I.; GOBERNA, M. Microbes in aerobic and anaerobic waste treatment. *In*: INSAM, H.; FRANKE-WHITTLE, I.; GOBERNA, M. (Eds.). **Microbes at work: from waste to resources**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 1-34, 2010.

LADANIYA, M. S. **Citrus fruit: biology, technology and evaluation**. Atlanta: Elsevier Inc. 1-10, 2008.

LANGGUT, Dafna; GADOT, Yuval; PORAT, Naomi; LIPSCHITS, Oded. Fossil pollen reveals the secrets of the Royal Persian Garden at Ramat Rahel, Jerusalem. **Palynology**. v. 37, n. 1, p. 115-129, 2013.

LANGGUT, Dafna. The citrus route revealed: from Southeast Asia into the Mediterranean. **HortScience**, 52, p. 814-822, 2017.

LASTE, Guilherme Dalle; HOSS, Luciana; ANTONIAZZI, Sonia. **Suco de laranja concentrado**. Site UFRGS, 2002. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/prfruta/slc/pr_mpxprod.htm>. Acesso em: 25 mar. 2023.

LIMA, Janio de. O processo de peletização na fábrica de rações para alimentação animal. **Caderno de Resumos - Anais do EVINCI/UniBrasil**. v. 1 n. 3, 2015. Disponível em: <<https://portaldeperiodicos.unibrasil.com.br/index.php/anaisvinci/article/view/223>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

LOHRASBI, M.; POURBAFRANI, M.; NIKLASSON, C.; TAHERZADEH, M. J. Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. **Bioresource Technology**, 101:19, p. 7382-8, 2010.

LÓPEZ, José Ángel Siles; LI, Qiang; THOMPSON, Ian P. Biorefinery of waste orange peel, **Critical Reviews in Biotechnology**, 30:1, p. 63-69, 2010.

LUNDBERG, B.; PAN, X.; WHITE, A.; CHAU, H.; HOTCHKISS, A. Rheology and composition of citrus fiber. **J. Food Eng.**, 125, p. 97-104, 2014.

MARÍN, F. R.; SOLER-RÍVAS, C.; GARCÍA-BENAVANTE, O.; CASTILLO, J.; PÉREZ-ALVARES, A. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. **Food Chem**, 100, p. 736-741, 2007.

MARTÍN, M. A.; SILES, J. A.; CHICA, A. F.; MARTÍN, A. Biomethanization of orange peel waste. **Bioresource Technology**, 101:23, p. 8.993-9. 2010.

MELO, Luíza Monteiro de; PEREIRA, Luiz Henrique Roale Baptista. **Estudo da viabilidade técnico e econômica para a produção de bioetanol a partir dos resíduos gerados no processamento de laranja**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020. 98f.

NEVES, Marcos Fava (Org.). **O retrato da citricultura brasileira**. Ribeirão Preto: Markestrat Centro de Pesquisa e Projetos em Marketing e Estratégia, 2010.

OLIVEIRA, Bruna Cristina. **Complexidade em biorrefinarias**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016. 125f.

PAIVA, Emmanuela; LIMA, Marianne; PAIXAO, Jose. Pectina: propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 10, 2009.

PASSOS, Orlando Sampaio. **A citricultura no mundo e no Brasil**. Cruz das Almas, Ba: Embrapa, CNPMF, 1990.

PAULETTI, G. F.; SILVESTRE, W. Óleo essencial cítrico: produção, composição e fracionamento. *In*: EFROM, C. F. S.; SOUZA, P. V. D. de (Orgs.). **Citricultura do Rio Grande do Sul: indicações técnicas**. 1. ed. Porto Alegre: Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação - SEAPI; DDPA, 2018.

PEREZ-CACHO, P. R.; ROUSEFF, R. Processing and storage effects on orange juice aroma: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 21, p. 9785-9796, 2008.

PIRES, Tânia C. M.; RIBEIRO, Maria Gabriela T. C.; MACHADO, Adélio A. S. C. Extração do r-(+)-limoneno a partir das cascas de laranja: avaliação e otimização da verduza dos processos de extração tradicionais. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 355-365, 2018.

PORTAL NOVACANA. **Aplicações e usos do etanol**. NovaCana, Curitiba, s/d. Disponível em: <<https://www.novacana.com/noticias/aplicacoes>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

PRADO, Marco Antônio Calil; CAMPOS, Cláudio Milton Montenegro; SILVA, Julia Ferreira da. Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir

das águas residuárias do café. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v. 34, n. 2, p. 475-484, mar./abr., 2010.

RAPPA, C. (Ed.). Busca da qualidade é destaque no VII Dia da Tangerina. **Informativo Centro de Citricultura**, Cordeirópolis, n. 108, 2004. Disponível em: <https://ccsm.br/wp-content/uploads/2017/04/INFORMATIVO_CCASM_05_2004.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2023.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: orange waste as raw material for new products, **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 606-614, 2012.

RIBAS, Alexandre Fanfa; FLORES, Luis Francisco. **Suco de laranja pasteurizado**. Site UFRGS, s/d. Disponível em: <<https://www.ufrgs.br/alimentus1/feira/prfruta/sucolar/fluxo1.htm>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

RUAS, Marie-Pierre; MANE, Perrine; HALLAVANT, Charlotte; LEMOINE, Michel. Citrus fruits in historical France: written sources, iconographic and plant remains. *In*: ZECH-MATTERNE, Véronique; FIORENTINO, Girolamo (Eds.). **AGRUMED: Archaeology and history of citrus fruit in the Mediterranean** – acclimatization, diversifications, uses. Naples: Publications du Centre Jean Bérard, 2017. p. 157-184.

SANTOS, Daniel Sousa dos; RODRIGUES, Mayara Mikelle Farias. Atividades farmacológicas dos flavonoides: um estudo de revisão. **Estação Científica** (UNIFAP), Macapá, v. 7, n. 3, p. 29-35, set./dez. 2017.

SANTOS, Ícaro Victor Valério de Souza. **Biodigestão anaeróbia dos resíduos da agroindústria de citrus em consórcio com dejetos de suínos**. Dissertação (Mestrado Profissional em Energia da Biomassa) - Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Energia da Biomassa, Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2016. 50f.

SARIG, Y. Robotics of fruit harvesting: a state-of-the-art review. **Journal of Agricultural Engineering Research**, London, v. 54, p. 265-280, 1993.

SHAN, Yang. **Comprehensive utilization of citrus by-products**. Academic Press, 2016.

SIDDIQUI, Shahida; PAHMEYER, Maximilian; ASSADPOUR, Elham; JAFARI, Seid. Extraction and purification of d-limonene from orange peel wastes: recent advances. **Industrial Crops and Products**. v. 177, 2022.

SOBRAL, Lafayette Franco; ANJOS, Joézio Luiz dos. **Guia prático para a adubação da laranja com base e análises de solo e folha**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2015.

TETRA PAK. **The orange book**. Tetra Pak Processing Systems AB, Sweden: Ruter Press, 1998. Disponível em: <<https://orangebook.tetrapak.com>>. Acesso em: 25 mar. 2023.

THAKUR, Bablu; SINGH, Rakesh; HANDA, Avtar. Chemistry and uses of pectin – a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, p. 47-73, 1997.

TOCCHINI, Rogério Perujo; NISIDA, Alba Lúcia Andrade Coelho; DE MARTIN, Zeno José. **Industrialização de polpas, sucos e néctares de frutas**: manual. Campinas, SP: Ital/Fruthotec, 1995.

TRIPOLI, Elisa; LA GUARDIA, Maurizio; GIAMMANCO, Santo; DI MAJO, Danila; GIAMMANCO, Marco. Citrus flavonoids: molecular structure, biological activity and nutritional properties: a review. **Food Chemistry**, v. 104, n. 2, p. 466-479, 2007.

VIROT, M.; TOMAO, V.; GINIES, C.; VISINONI, F.; CHEMAT, F. Green procedure with a green solvent for fats and oils' determination. Microwave-integrated Soxhlet using limonene followed by microwave Clevenger distillation. **Journal of chromatography A**, 1196-1197, 147-152, 2008.

YE, Xingqian (Ed.). **Phytochemicals in citrus**: applications in functional foods. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2017.

ZULIAN, A.; DÖRR, A. C.; ALMEIDA, S. C. Citricultura e agronegócio cooperativo no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 11, n. 11, p. 2290-2306, 2013.