



Valorização de Subprodutos da Indústria de Suco de Laranja

Louise de Aguiar Sobral

Monografia em Engenharia de Alimentos

Orientadores

Prof. Daniel Weingart Barreto, DSc

Profa. Verônica Maria de Araújo Calado, DSc

Junho de 2015

VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE SUCO DE LARANJA

Louise de Aguiar Sobral

Monografia em Engenharia de Alimentos submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro de Alimentos.

Aprovado por:

Suely Pereira Freitas, DSc

Bernardo Dias Ribeiro, DSc

Ana Paula Gil Cruz, DSc

Orientado por:

Daniel Weingart Barreto, DSc

Verônica Maria de Araújo Calado, DSc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2015

Sobral, Louise de Aguiar

Valorização de subprodutos da indústria de suco de laranja / Louise de Aguiar Sobral.
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ. 2015.

xi, 63 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

Orientadores: Daniel Weingart Barreto e Verônica Maria de Araújo Calado.

1. Cera de laranja. 2. Óleo essencial de laranja. 3. Cosméticos 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Daniel Weingart Barreto e Verônica Maria de Araújo Calado. I. Valorização de subprodutos da indústria de suco de laranja.

“Sobrou pra mim o bagaço da laranja!”

Jovelina Pérola Negra, Zeca Pagodinho e Arlindo Cruz

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por todas as coisas que aconteceram em minha vida, fossem boas ou ruins, e por ter me dado a oportunidade de conhecer pessoas muito especiais.

Agradeço aos meus pais, Andreia e Luis, por terem me motivado a estudar e por sempre serem o meu exemplo de dedicação e determinação. Gostaria de agradecer também às minhas irmãs, Dominique e Pamela, pelos momentos divertidos e pelo companheirismo de sempre, e ao resto da minha família que sempre torce pelas minhas realizações.

Agradeço ao meu amado namorado, Mateus Rieger, por todo apoio, atenção e paciência durante esse período frenético que se configurou o realizar dos experimentos desse projeto e, pelo amor, carinho e companheirismo de sempre.

Agradeço muito à professora Aída Espinola pelo incentivo e pelo empurrãozinho na escolha da minha carreira. Aos 16 anos, eu estava muito confusa a respeito do meu futuro e ela, como ninguém, clareou o meu caminho.

Agradeço aos meus orientadores, Daniel Barreto e Verônica Calado, por terem me acolhido como orientada, por terem me ensinado muitas coisas e pela atenção e paciência que tiveram durante todo o projeto.

Agradeço aos amigos dos laboratórios Labter e LTPN: Márcia, Nathalia, Rosana, Michele, Felipe, entre outros, pela ajuda nas análises, pelas dicas e pelo carinho.

Agradeço aos amigos do laboratório COAM, do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), pelas análises de infravermelho dos óleos essenciais e pela atenção e carinho.

Agradeço também aos amigos do laboratório EngePol, pela análise reológica da cera de laranja e pela paciência e carinho.

Agradeço aos amigos que fiz no laboratório de Análise de Aromas, em especial a Thaís, Rafael e professora Claudia Rezende, pelas análises cromatográficas dos óleos essenciais realizadas e pelos ensinamentos muito valiosos para mim.

Agradeço aos amigos de faculdade, que provavelmente estarão sempre presentes em minha agora e sempre, pelos bons momentos e por serem tão especiais.

Finalizando, agradeço muito ao meu amigo André de Moura Reis (uma das minhas referências bibliográficas do trabalho) por ter me ajudado a compreender muitas coisas no início do trabalho. Não teria conseguido ir tão longe sem esse pontapé inicial. Muito obrigada.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia de Alimentos.

VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DA INDÚSTRIA DE SUCO DE LARANJA

Louise de Aguiar Sobral
Junho, 2015

Orientadores: Professor Daniel Weingart Barreto, DSc

Professora Verônica Maria de Araújo Calado, DSc

O Brasil, atualmente, lidera o setor de produção de suco de laranja no mundo, processando cerca de 14 milhões de toneladas de laranjas ao ano. Essa produção consiste na extração do suco por prensagem mecânica a frio da fruta inteira (sem descascar ou cortar previamente). Entretanto, essa prensagem da fruta libera, além de suco de laranja, uma mistura oleosa (proveniente da casca de laranja) que dá origem ao subproduto mais importante da indústria de suco de laranja: o óleo essencial de laranja. Essa mistura passa por diversas etapas de refino para a separação de água e material sólido grosseiro do óleo essencial de laranja. A etapa final é chamada de winterização e consiste em separar componentes presentes no óleo por sedimentação a frio, a exemplo de cera de laranja. Sendo assim, o resultado final dessa operação unitária é a produção de óleo essencial de laranja refinado (decerado) e uma mistura de cera, óleo essencial e material fibroso, denominada resíduo oleoso. Este trabalho tem como objetivo estudar a geração de resíduos durante a fabricação de óleo essencial de laranja e, com base nas conclusões provenientes deste estudo, propor novas formas de tratamento destes, transformando-os em matérias-primas para outros segmentos industriais. A rota proposta para tratar o resíduo oleoso proveniente dessa indústria consistiu em duas etapas principais. A primeira etapa foi a hidrodestilação do resíduo oleoso, obtendo-se como produtos: óleo essencial de laranja hidrodestilado e resíduo seco (mistura de cera de laranja com material fibroso). Na segunda etapa, ocorre uma extração da cera de laranja a partir do resíduo seco proveniente da primeira etapa, utilizando-se éter de petróleo como solvente. Essa etapa tem como produtos: cera de laranja e material fibroso (denominado resíduo fibroso final). Cada produto obtido foi caracterizado realizando-se diversos tipos de análises. A partir dos resultados obtidos nas análises desses produtos e realizando-se um estudo de viabilidade econômica do projeto, foi possível concluir que a rota proposta é viável e que os riscos associados a esse projeto são pequenos.

Palavras Chave: Resíduos, Óleo Essencial de Laranja, Cera de Laranja, Fibras

Abstract of a Monograph presented to Escola de Química as partial fulfillment of
the requirements for the degree of Food Engineer

RECYCLING OF BY-PRODUCTS OUT OF ORANGE JUICE INDUSTRY

Louise de Aguiar Sobral
June, 2015

Supervisors: Professor Daniel Weingart Barreto, DSc

Professor Verônica Maria de Araújo Calado, DSc

Brazil currently leads the industry for orange juice production in the world, processing approximately 14 million tonnes of oranges per year. This production consists of extracting juice by cold mechanical pressing the whole fruit (without peeling or cutting it previously). However, the pressing of the fruit releases, in addition to orange juice, an oily mixture (from the orange peel) that gives rise to a more important byproduct from the orange juice industry: the orange essential oil. This mixture goes through several refining stages for separating water and coarse solid material out of the orange essential oil. The final step is called winterization and consists of sedimenting components present in the oil, for instance, orange wax. Thus, the final result of this unit operation is the production of refined essential orange oil (de-waxed) and a mixture of wax, essential oil and fibrous material, called oily residue. This work aims at studying the generation of waste during the manufacture of orange essential oil, and on the basis of the findings from this study, propose new forms of treatment of such wastes, transforming them into raw materials for other industrial sectors. The route proposed for treating the oily residue from this industry consisted of two main steps. The first one was the hydro-distillation of the oily residue, obtaining as products: orange essential hydrodistilled oil and dry residue (mixture of orange wax with fibrous material). In the second step, the orange wax extraction from that dry residue takes place, using petroleum ether as solvent. This step has the following products: orange wax and fibrous material (known as final fibrous residue). Each product obtained was characterized by accomplishing various types of analysis. From the results obtained in the products analysis and running a project economic viability study, it was possible to conclude that the proposed processing route is feasible and that the risks associated for running this project are small.

Keywords: Residue, Orange Essential Oil, Orange Wax

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	6
Capítulo III – Objetivos	13
Capítulo IV – Tratamento Proposto para o Resíduo Oleoso da Indústria de Suco de Laranja	14
Capítulo V – Caracterização do Óleo Essencial de Laranja Obtido por Hidrodestilação	23
Capítulo VI – Caracterização e Clarificação da Cera de Laranja	30
Capítulo VII – Caracterização do Resíduo Fibroso Final	40
Capítulo VIII – Obtenção e Caracterização de Cera de Laranja obtida por Extração Etanólica	43
Capítulo IX – Estudo Preliminar de Viabilidade do Projeto	47
Capítulo X – Conclusões	51
Referências Bibliográficas	53
ANEXO I – Gráficos das Análises de Termogravimetria (TGA)	57
ANEXO II – Gráficos das Análises de DSC	60
ANEXO III – Gráficos das Análises de Cromatografia Gasosa dos Óleos Essenciais de Laranja	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1 – Produção Anual de Laranja	2
Figura I.2 – Mapa da Produção Nacional de Laranja	3
Figura I.3 - Constituintes da Laranja	4
Figura II.1 – Esquema do Extrator de Suco	7
Figura IV.1 – Fotos das amostras de resíduo oleoso provenientes da empresa Citrosuco	15
Figura IV.2 – Diagrama de blocos do procedimento experimental	15
Figura IV.3 – Foto do Experimento (Hidrodestilação do Resíduo Oleoso)	17
Figura IV.4 – Foto do Experimento (Extração por Solvente do Resíduo Seco)	19
Figura IV.5 – Fluxograma do Processo Proposto	22
Figura V.1 – Desenho de um Equipamento TGA	24
Figura V.2 – Curvas de TGA dos dois Óleos (Sobrepostas)	25
Figura V.3 – Gráficos e Resultados das Análises em CG-EM dos Óleos Essenciais de Laranja	26
Figura V.4 – Gráficos obtidos pela Análise de Espectro no Infravermelho do Óleo obtido por prensagem a frio (gráfico em laranja) e do óleo obtido por hidrodestilação (gráfico em azul)	28
Figura V.5 – Espectro no Infravermelho dos dois óleos (sobrepostos)	28
Figura V.6 – Foto de Amostras dos Óleos Essenciais Estudados	29
Figura VI.1 – Gráfico de TGA da Cera de Laranja	34
Figura VI.2 – Gráfico de DSC da Cera de Laranja	35
Figura VI.3 – Gráfico obtido pela Análise Reológica da Cera de Laranja	35
Figura VI.4 – Foto da Cera de Laranja Bruta	36
Figura VI.5 – Foto da Cera Clarificada por Solução diluída de Ácido Acético	37
Figura VI.6 – Foto da Cera de Laranja clarificada por solução de peróxido de hidrogênio	38
Figura VI.7 – Foto da Cera de Laranja Clarificada por Cristalização	39

Figura VII.1 – Foto do Resíduo Fibroso Final	40
Figura VII.2 – Gráfico obtido na análise de TGA do Resíduo Final	41
Figura VIII.1 – Comparação entre os Produtos Obtidos por Extração utilizando Éter de Petróleo e Etanol	45
Figura VIII.2 – Curvas de TGA dos Materiais Estudados	46
Figura IX.1 – Valores Calculados para o Lucro do Empreendimento	50
Figura AI.1 – Gráfico de TGA do Óleo Essencial de Laranja Prensado a Frio (Padrão)	57
Figura AI.2 – Gráfico de TGA do Óleo Essencial de Laranja Hidrodestilado (Recuperado)	57
Figura AI.3 – Gráfico de TGA da Cera de Laranja Obtida por Extração utilizando Éter de Petróleo	58
Figura AI.4 – Gráfico de TGA da Cera de Laranja Obtida por Extração utilizando Etanol Comercial	58
Figura AI.5 – Gráfico de TGA do Resíduo Fibroso Obtido por Extração utilizando Éter de Petróleo	59
Figura AI.6 – Gráfico de TGA do Resíduo Fibroso Obtido por Extração utilizando Etanol Comercial	59
Figura AII.1 – Gráfico de DSC da Cera de Laranja Obtida por Extração utilizando Éter de Petróleo	60
Figura AII.2 – Gráfico de DSC da Cera de Laranja Obtida por Extração utilizando Etanol Comercial	60
Figura AIII.1 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por hidrodestilação	61
Figura AIII.2 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio	62
Figura AIII.3 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por hidrodestilação (em detalhes)	63
Figura AIII.4 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio (em detalhes)	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV.1 – Balanço de Massa do Processo de Hidrodestilação	18
Tabela IV.2 – Balanço de Massa do Processo de Extração por Solvente	20
Tabela V.1 – Valores obtidos referentes à densidade e pH dos óleos essenciais estudados	23
Tabela V.2 – Valores das temperaturas de vaporização dos óleos essenciais	25
Tabela VI.1 – Resultados e Cálculo do Índice de Acidez da Cera de Laranja	31
Tabela VI.2 – Resultados e Cálculo do Índice de Saponificação da Cera de Laranja	32
Tabela VII.1 – Valores Obtidos para Teor de Umidade, Cinzas e Fibra Bruta	42
Tabela VIII.1 – Balanço de Massa do Processo de Extração Etanólica	44
Tabela IX.1 – Receita Calculada para o Processo Proposto	48
Tabela IX.2 – Custo dos Equipamentos	49

NOMENCLATURA

ABECITRUS – Associação Brasileira dos Exportadores de Produtos Cítricos

ABNT – Associação Brasileira das Normas Técnicas

CG-EM – Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

INPI – Instituto Nacional da Propriedade Industrial

CitrusBR - Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos

CTAA – Centro de Tecnologia Agrícola Alimentar

SECEX – Secretaria do Comércio Exterior

Sistema Alice – Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior

TGA – Análise Termogravimétrica

Capítulo I – Introdução

A laranja é uma fruta cítrica popular, produzida em grande escala, principalmente em áreas tropicais e subtropicais. Famosa pelo sabor doce e ácido, aroma único e cor característica, a laranja é a quinta fruta mais produzida no mundo, com destaque para a espécie *Citrus sinensis*, chamada de laranja doce (FAO, 2012).

Estudos mostram que a origem do consumo e plantio de laranja pela espécie humana ocorreu em regiões subtropicais da Ásia (TAYLOR, 2005). Em textos da literatura chinesa da época de 2200 a.C., é mencionada a existência da laranja (CÉSPEDES, 1999), sendo que somente em 1400 d.C. (aproximadamente), o consumo dessa fruta começou a ser feito no continente europeu. No caso do continente americano, provavelmente, as primeiras sementes de laranja vieram por meio dos primeiros colonizadores, em meados do século XVI (CABALLERO *et. al.*, 2008).

A laranja pertence à família *Rutaceae*, subfamília *Auratioideae* e tribo *Citreae*, de acordo com a classificação botânica, existindo somente duas espécies conhecidas: *Citrus sinensis* (laranja doce) e a *Citrus aurantium* (laranja azeda). Devido a variações no clima e no cultivo, existem diversos tipos de cultivares dentro das duas espécies existentes de laranja. Alguns exemplos de cultivares de laranja doce são: a laranja Pera, laranja Natal, laranja Bahia, laranja Valência e laranja Lima, sendo que dessas frutas, a laranja Bahia é a única variedade de laranja que não é processada para produção de suco. No caso da laranja azeda, a produção existente é representada pela laranja da Terra ou Brava, usada na obtenção de óleos essenciais para as indústrias farmacêuticas e alimentícias a partir de suas folhas e cascas (SILVEIRA, 2012 e YAMANAKA, 2005).

Atualmente, os 6 maiores produtores de laranja no mundo são: Brasil, Estados Unidos, China, Índia, México e Espanha. A produção desses seis países juntos equivale a cerca de 65% da produção mundial de laranja. A produção anual de laranjas em todo o mundo é de mais de 64 milhões de toneladas, sendo que o Brasil é responsável atualmente por 30% dessa produção, ou seja, aproximadamente 20 milhões de toneladas de laranja por ano. Por isso, desde a década de 80, o Brasil ocupa a posição de maior produtor de laranja do mundo, conforme pode ser visto na Figura I.1 (FAO, 2012 e CITRUSBR, 2011).

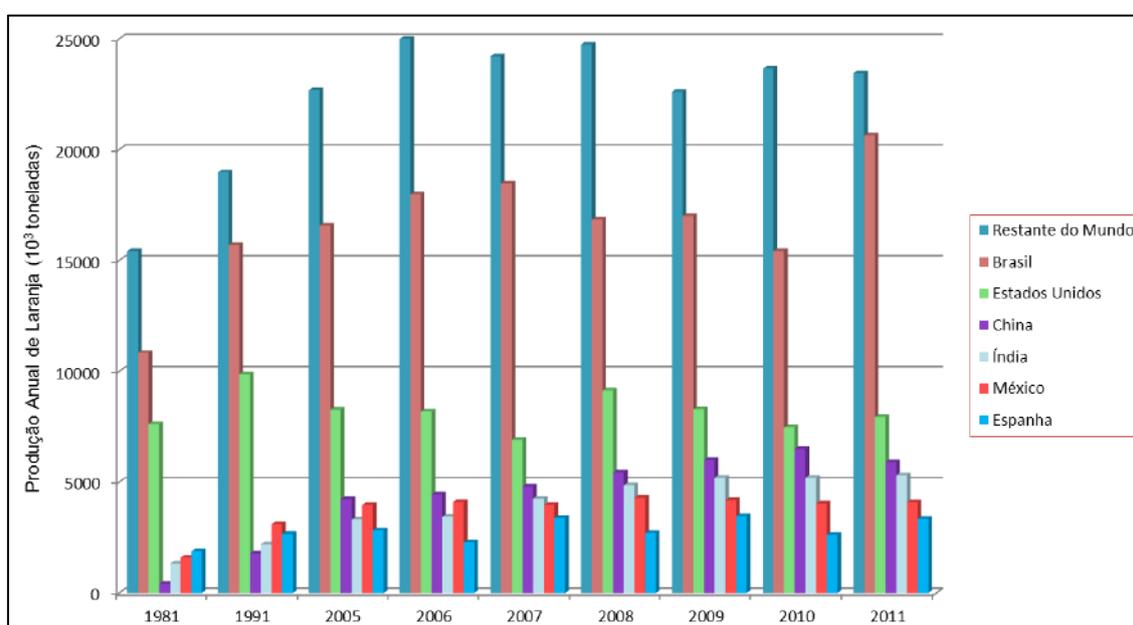


Figura I.1 – Produção anual de laranja. Elaborado pela autora, a partir de dados de FAO, 2012.

O Brasil também lidera o setor de produção de suco de laranja, processando 70% do total de laranjas colhidas, ou seja, 14 milhões de toneladas de laranjas processadas para a fabricação de suco por ano. Essa produção se concentra principalmente no estado de São Paulo, como pode ser observado na Figura I.2, onde se encontram as maiores empresas do ramo no Brasil: Citrosuco (grupo Fischer), Citrovita (grupo Votorantim), Cutrale e Louis Dreyfus Commodities (CITRUSBR, 2011, NEVES, 2010, IBGE, 2012 e IBGE, 2013).



Figura I.2 – Mapa da produção nacional de laranja. Fonte: IBGE, 2010.

A produção do suco de laranja consiste na extração do suco por prensagem mecânica a frio da fruta inteira (sem descascar ou cortar previamente). O suco de laranja equivale a 45% da fruta (em peso), sendo que o restante da fruta é composto de bagaço, casca, sementes, óleo essencial e outras substâncias dissolvidas em fase aquosa (0,5%) ou oleosa (0,1%). A partir desses resíduos, são produzidos: óleo essencial de laranja, presente na casca da laranja, mais especificadamente, no flavedo; D-limoneno, a partir do processo de arraste a vapor dos resíduos sólidos produzidos (bagaço principalmente); e ração animal, produzida a partir da peletização dos resíduos sólidos do processo (bagaço, sementes, entre outros) (CITRUSBR, 2011 e MARQUES, 2012). As seções existentes na laranja podem ser observadas na Figura I.3.

O óleo essencial de laranja é utilizado pelas indústrias de alimentos, farmacêutica, de cosméticos, perfumaria, pela própria indústria de suco de laranja (como aditivo flavorizante), entre outros (CITRUSBR, 2011 e MARQUES, 2012). O

limoneno é um terpeno monocíclico que tem diversas utilizações na indústria de pesticidas e inseticidas (ASSUNÇÃO, 2013). No caso da ração animal, maior parte é exportada para os Estados Unidos para alimentar o gado bovino durante o período do inverno (CAYRES, 2013). A indústria de suco de laranja, sendo assim, aproveita todo o resíduo gerado durante a produção de suco de laranja, transformando-o em subprodutos dessa indústria, resultando em nenhum descarte de resíduos no meio ambiente (CITRUSBR, 2011).

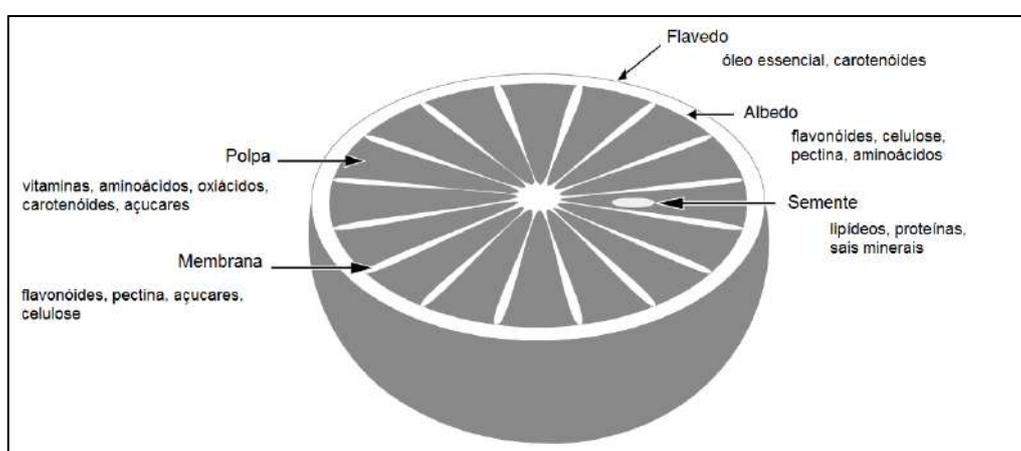


Figura I.3 – Constituintes da laranja. Fonte: CABALLERO, 2008.

A preocupação por parte dos governos, com o futuro do meio ambiente, tem pressionado as empresas a adotarem formas mais sustentáveis em seus processos produtivos. Além disso, com o aumento da população e do consumo de alimentos, os resíduos provenientes de atividades agroindustriais vêm crescendo nos últimos anos (MIRABELLA *et. al.*, 2014). Os resíduos produzidos pelas atividades agrícolas são compostos principalmente de partes de vegetais não utilizadas para consumo, como: bagaços, sementes, folhas e cascas. Sendo assim, uma das formas de aproveitamento desses resíduos industriais é a sua utilização como matéria-prima para a produção de ração animal, principalmente destinada ao gado bovino. Contudo, há uma crescente preocupação com o possível excedente dessa matéria-prima, em um futuro bem

próximo. Sendo assim, estudos vêm sendo realizados com o intuito de criar novas alternativas de utilização desses materiais, como biomassa, por exemplo, para a produção de biocombustíveis e em formulações de farinhas nutritivas (materiais com alto teor de fibras solúveis) (MARQUES, 2012).

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1. A Indústria Brasileira de Suco de Laranja – Estudo de Caso: Citrosuco

A empresa Citrosuco, criada em 1964, é uma das maiores produtoras de suco de laranja no mundo. Depois da fusão com a Citrovita (outra grande empresa do setor) em 2010, a Citrosuco passou a exportar 40% do total de suco de laranja produzido no Brasil, o que equivale a 25% do volume total de suco de laranja consumido no mundo; isso lhe rendeu a posição de maior empresa produtora e exportadora de suco de laranja do mundo. Os seus principais consumidores de suco são: os países europeus (consomem 70% do suco produzido), os Estados Unidos e os países asiáticos. Contudo, o consumo desse produto no mercado interno brasileiro é muito baixo, principalmente pelo fato de que o consumidor brasileiro tem fácil acesso à laranja *in natura* e a preços bastante acessíveis. Essa situação explica o porquê das empresas brasileiras do ramo de suco de laranja voltarem a sua produção para o mercado exterior (CITRUS, 2011).

O período de produção de suco de laranja, contando todas as etapas envolvidas, é de aproximadamente sete meses. A empresa Citrosuco processa diferentes tipos de laranja doce para fabricar o suco: laranjas Westin, Rubi e Hamlin (consideradas precoces); laranja Pera (de meia-estação); e as laranjas Valência, Natal e Folha Murcha (tardias) (NEVES, 2010).

Depois de realizada a colheita das frutas, elas passam pelas seguintes etapas, antes da extração do suco: amostragem (para determinar a acidez e o grau Brix do suco obtido pela prensagem a frio), lavagem, e separação por tamanho. Sendo assim, após esse pré-tratamento, as laranjas selecionadas seguem para o extrator, conforme demonstrado na Figura II.1, onde o suco e outros subprodutos são extraídos em separado, em quatro etapas. Na primeira etapa, a laranja é posicionada na porção

inferior do extrator. Na segunda etapa, a parte superior do equipamento comprime o fruto, fazendo com que o material libere o suco. Um tubo coador, que fica logo abaixo do cálice que segura a fruta, retém uma fração da polpa e outras partes sólidas, como sementes, durante a extração do suco. Na terceira etapa, o material retido no tubo coador é prensado novamente, enquanto uma pequena quantidade de água é esguichada sobre esse material para ajudar a liberar a fase oleosa (óleo essencial misturado com outras substâncias), coletada em uma saída lateral do equipamento. Por fim, a quarta etapa consiste em liberar o material prensado (bagaço e casca principalmente), por uma saída que fica na parte superior da extratora, ficando somente as sementes retidas no interior do corpo de prensagem. (YAMANAKA, 2005)

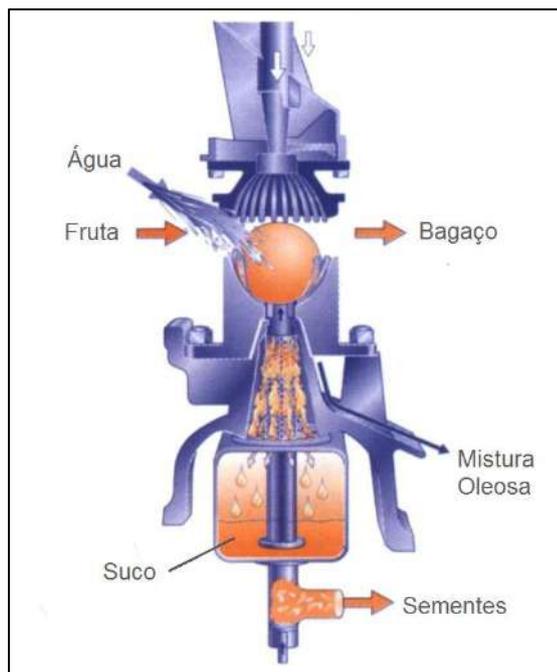


Figura II.1 – Esquema do extrator de suco. Fonte: Adaptado de CABALLERO, 2008.

Após a etapa de extração do suco e da fase oleosa, três linhas de processo passam a existir: a primeira para a fabricação de suco de laranja; a segunda para a fabricação de óleo essencial de laranja, e a última para a produção de farelo de casca cítrica (CPP) e terpeno cítrico (CITRUSBR, 2011).

O suco obtido na prensagem a frio da laranja (pós-extração) é encaminhado para filtros para reter sólidos brutos em suspensão e, em seguida, passa pelo processo de centrifugação para finalizar a retirada de partículas não solúveis. A partir desse suco clarificado, dois produtos distintos podem ser originados: o suco concentrado, que é mundialmente chamado de *Frozen Concentrated Orange Juice* (FCOJ), ou o suco dito não concentrado (não há a evaporação de água presente no suco) chamado de *Not From Concentrated* (NFC) (CITRUSB, 2011).

A produção de FCOJ consiste em passar o suco clarificado por um pasteurizador e, em sequência, por uma série de evaporadores, que retiram grande parte da água que constitui o suco. Ao mesmo tempo, é realizada a recuperação de essências durante esse processo, que são volatizadas junto com a água, para a adição no suco final, ajudando a manter parte das características sensoriais presentes em suco de laranja fresco. Após essa etapa de concentração e adição final de flavorizantes, o suco é resfriado a -14°C e envasado. Esse suco possui a grande vantagem de ocupar seis vezes menos volume que o suco não concentrado, apesar da grande perda de qualidade sensorial que o processo promove no produto final (NEVES, 2010).

A produção de NFC consiste somente na pasteurização do suco, de forma a controlar o crescimento microbiano, e na mistura (blendagem) com outros sucos para adquirir as características sensoriais desejadas de cor, acidez, sabor e aroma. Após esse procedimento, o suco segue para a etapa de resfriamento e armazenamento (REIS, 2014).

A produção de farelo de casca cítrica e terpeno cítrico (representado, principalmente por D-limoneno) é originada do material constituinte do bagaço recuperado no extrator. Após a correção do pH, com a adição de cal ao material, ocorre

um operação de prensagem, seguida de arraste a vapor para a retirada de uma mistura de terpenos rica em D-limoneno, chamada comercialmente de terpeno cítrico. O material sólido restante passa pelos processos de secagem, peletização, resfriamento e armazenamento, sendo comercializado com a denominação de CPP (*Citrus Pulp Pellets*), servindo como complemento de ração animal (REZZADORI, 2012).

A mistura oleosa proveniente da extração da fruta dá origem ao subproduto mais importante da indústria de suco de laranja: o óleo essencial de laranja. Esse óleo é liberado pelas cápsulas de óleo existentes no flavedo da fruta no extrator, durante a segunda prensagem. Como há a injeção de água durante a extração, para facilitar o arraste do óleo, forma-se uma emulsão entre óleo essencial e água. Essa emulsão é desfeita ao passar pela etapa de centrifugação, e a água de laranja (fase aquosa dessa operação) é aproveitada na fabricação de suco de laranja, por conter substâncias flavorizantes (aroma e sabor). Após esse tratamento, a fase oleosa segue para tanques de winterização ou deceramento. A winterização é um processo que consiste em sedimentar partículas utilizando um ambiente com temperaturas muito baixas, para favorecer a sedimentação ou cristalização do material a ser separado da fase líquida.

No caso estudado, os tanques são mantidos em temperaturas abaixo de -10°C. O óleo essencial de laranja final é recuperado por válvulas no topo do tanque. O resíduo produzido nesse processo, mistura de material fibroso e cera de laranja encharcada de óleo essencial, é resultado da raspagem das paredes e do fundo do tanque de deceramento. O rendimento médio para a produção de óleo essencial de laranja é de 0,25% em relação à massa de laranja processada. Segundo dados da Citrosuco, a produção de resíduo desse processo chega a 700 toneladas por ano e o seu aproveitamento é realizado ao adicioná-lo no processo de produção de farelo cítrico. A

princípio, esse resíduo ajuda na peletização de CPP, não existindo um preço de mercado estabelecido para o mesmo (REIS, 2014).

2.2. O Mercado de Óleo Essencial de Laranja

Dentre os subprodutos da produção de suco de laranja, o óleo essencial é o mais estudado, tendo sido identificados em sua composição mais de 220 compostos distintos. De modo geral, essa substância contém predominantemente (96%) hidrocarbonetos terpênicos, sendo o D-limoneno o principal componente. O óleo essencial também contém (aproximadamente): 2% de aldeídos (principalmente octanal e decanal), 0,8% de álcoois (linalol é o mais comum), 0,3% de ésteres e 1% de compostos não voláteis (carotenoides, tocoferóis, flavonoides, ácidos graxos, esteróis e hidrocarbonetos). Essa composição está relacionada à forma de obtenção desse óleo, processo que envolve prensagem a frio de cascas ou material proveniente da laranja (TITA, 2011).

O óleo essencial de laranja é produzido a partir de duas origens distintas: como subproduto da indústria de suco de laranja (da espécie *Citrus sinensis*) ou por prensagem a frio de cascas de laranja azeda (*Citrus aurantium*) (SANTOS *et. al.*, 2006). Esse óleo essencial é amplamente empregado na indústria química, no preparo de bases para bebidas e perfumes. Na indústria de cosméticos e perfumaria, o citral (aldeído que pode ser isolado a partir do óleo essencial de laranja) é utilizado como matéria-prima na produção de iononas (aroma e fragrância). O limoneno (componente majoritário no óleo essencial) é utilizado como solvente, na produção de resinas politerpênicas e também pode ser convertido a carvona, substância importante para a indústria farmacêutica (SANTOS, 2001 e BIZZO *et al.*, 2009).

Estudos recentes mostram que o óleo essencial de laranja tem potencial ação bactericida, fungicida e larvicida (VELÁZQUEZ-NUÑEZ *et. al.*, 2013; VIUDA-

MARTOS, 2008; LIN, 2010 e SOUSA, 2010). Alguns setores agrícolas estão propondo a utilização de soluções à base de limoneno como pesticida e formicida em lavouras de frutas cítricas e de soja (KIM *et. al.*, 2014 e NEVES, 2010).

Tendo em vista a sua grande variedade de aplicações industriais, o óleo essencial mais produzido e exportado pelo Brasil é o proveniente da laranja (ROCHA, 2013). Outro dado importante é o número de patentes depositadas: o óleo essencial de laranja é o mais citado nos bancos de patentes USPTO (Estados Unidos) e Espacenet (Europa) ao se pesquisar sobre todos os tipos de óleos essenciais existentes (SANTOS *et. al.*, 2006). Sendo assim, os maiores consumidores de óleo essencial de laranja produzido no Brasil são os países europeus e os Estados Unidos e o seu valor de mercado (óleo obtido por prensagem a frio) pode variar de 5 a 6 dólares por quilo (SOUZA *et. al.*, 2014).

2.3. O Mercado de Cera de Laranja

A Cera de Laranja é uma mistura de ésteres, esteróis, ácidos graxos e hidrocarbonetos de alto peso molecular, substâncias provenientes do flavedo da fruta. A função bioquímica dessa cera é a proteção da fruta contra choques mecânicos, radiação solar e deterioração provocada por micro-organismos e a impermeabilização da casca à passagem de água. O Esqualeno (terpenóide presente na cera de laranja) promove a proteção da casca contra possíveis injúrias (LADANIYA, 2008).

Atualmente, a produção e comercialização de cera de laranja (proveniente de laranja azeda) é feita somente por uma empresa no mundo: a Koster Keunen, empresa norte-americana que estuda métodos de obtenção, clarificação e desodorização dessa cera, assim como a sua possível utilização na indústria de cosméticos. Essa cera possui composição química similar à da pele humana, apresentando baixo grau de irritabilidade

à epiderme e, além disso, possui substâncias na sua composição capazes de promover ação protetora contra a radiação solar (KOSTER KEUNER, 1993 e REIS, 2014).

As possibilidades de utilização de cera de laranja na confecção de produtos são diversas. Esse material pode ser utilizado como base para batons, sabonetes, condicionadores, shampoos e protetores solares, assim como servem para a produção de ceras de polimento (REIS, 2014 e SOUZA *et. al.*, 2014).

2.4. O Mercado de Fibras Alimentares

As fibras alimentares são polissacarídeos de origem vegetal, que podem ser solúveis ou não em água. Esses nutrientes, segundo estudos recentes, possuem ação benéfica no organismo e o seu consumo em quantidades adequadas tem relação com prevenção de doenças. Sendo assim, a indústria alimentícia tem aumentado a oferta de produtos ricos em fibras, visando atender consumidores interessados em resgatar hábitos saudáveis.

As fontes mais importantes de obtenção de fibras por parte da indústria alimentícia são os resíduos agroindustriais. Durante o processamento de frutos e cereais, resíduos não comestíveis são tratados para a obtenção de fibras, presentes em teores elevados nesses resíduos. Além da qualidade nutricional, as fibras provenientes desses resíduos possuem um valor mais baixo em comparação com as demais, devido ao preço e ao tratamento da matéria-prima (baixo por ser resíduo) (REZZADORI *et. al.*, 2012; GALANAKIS *et. al.*, 2012 e MIRABELLA *et. al.*, 2014).

Capítulo 3 – Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo estudar a geração de resíduos durante a fabricação de óleo essencial de laranja, como subproduto da indústria de suco de laranja. Com base nas conclusões provenientes desse estudo, propor novas formas de tratamento desses resíduos, transformando-os em matérias-primas para outros segmentos industriais.

3.2 Objetivos Específicos

1 – Realizar o tratamento do resíduo obtido nos tanques de winterização do óleo essencial de laranja, seguindo as seguintes etapas:

- 1ª etapa: extração do óleo essencial da mistura, por hidrodestilação;
- 2ª etapa: separação da cera de laranja do resíduo fibroso usando a técnica de extração por solventes (éter de petróleo).

2 – Caracterizar os três materiais (óleo essencial, cera de laranja e resíduo fibroso) obtidos após o procedimento realizado, analisando características importantes em cada tipo de material (via análises térmica, química, reológica, entre outras).

3 – Realizar procedimentos químicos com o intuito de retirar pigmentos da cera de laranja, tornando a sua coloração mais clara.

4 – Testar outro solvente em lugar do éter de petróleo, utilizado na etapa de extração por solventes, a exemplo do etanol.

5 – Realizar um estudo de viabilidade econômica do projeto.

Capítulo 4 – Tratamento Proposto para o Resíduo Oleoso da Indústria de Suco de Laranja

O resíduo oleoso proveniente da etapa de winterização do óleo essencial de laranja é composto de diversas substâncias diferentes e se configura como um efluente de difícil descarte pela dificuldade em se realizar o seu tratamento e pelo impacto ambiental que o mesmo pode causar. Sendo assim, atualmente, a indústria de suco de laranja realiza a adição desse resíduo oleoso na corrente de produção de farelo de casca cítrica. Essa medida substitui o caro processo de tratamento desse efluente. No entanto, a presença de cera e óleo essencial de laranja desvaloriza o produto final obtido (farelo de casca cítrica) (CITRUSBR, 2011 e SOUZA *et. al.*, 2014).

O tratamento desse resíduo oleoso, proposto neste estudo, consiste em separar três grupos de substâncias: voláteis (óleo essencial de laranja), cera de laranja e fibras. O resíduo oleoso utilizado nos experimentos (Figura IV.1) é proveniente da empresa Citrosuco e foi disponibilizado em lotes contendo cerca de três quilos de resíduo cada (foram três lotes ao todo). No primeiro lote, o resíduo era sólido, homogêneo, de cor laranja e aroma forte e característico de casca de laranja. Nos outros dois lotes, foi observado que o resíduo era heterogêneo, sendo composto por uma fase líquida (oleosa e opaca de cor laranja) e uma fase pastosa (cor amarela com a presença de partes sólidas de cor branca ou preta). O aroma dessas amostras era forte e remetia ao de laranja fresca (não era exatamente igual).



Figura IV.1 – Fotos das amostras de resíduo oleoso provenientes da empresa Citrosuco.

O tratamento proposto é realizado em duas etapas principais: o resíduo passa por uma hidrodestilação na primeira etapa, separando o óleo essencial de laranja do resto dos componentes do resíduo (cera, fibras e impurezas); e na segunda etapa é realizada uma extração por solvente, separando a cera de laranja das fibras. O diagrama de blocos a seguir (Figura IV.2) demonstra as etapas do procedimento experimental proposto.

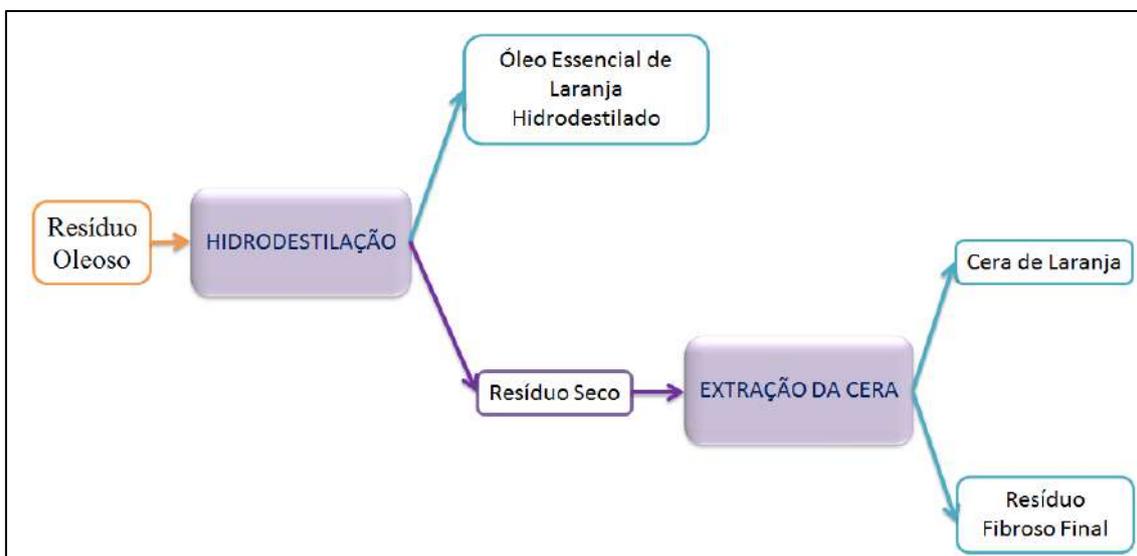


Figura IV.2 – Diagrama de blocos do procedimento experimental.

4.1. Hidrodestilação

Os óleos essenciais são substâncias voláteis, compostos por uma mistura de moléculas orgânicas, que por definição da Organização Internacional de Padrões (ISO),

são os produtos obtidos de partes de plantas por meio de destilação por arraste com vapor d'água, bem como os produtos obtidos por esmagamento de pericarpos de frutos cítricos. Mesmo tendo um ponto de ebulição relativamente alto (em torno de 110°C em pressão atmosférica), os óleos essenciais podem ser retirados de uma matriz qualquer por arraste a vapor (geralmente vapor de água) por terem volatilidade alta.

O processo de hidrodestilação consiste em misturar a amostra a ser tratada com água e, ao aquecer o sistema, vaporizar a água e promover o arraste da substância (ou grupo de substâncias) volátil presente no sistema. Ao se realizar a condensação da mistura volatilizada em um compartimento separado, o óleo essencial e a água se separam, formando uma mistura heterogênea (duas fases), devido à diferença de polaridade e densidade entre a água e o óleo (SILVA *et. al.*, 2010 e CTAA, 1991).

4.1.1. Procedimento Experimental:

Em um tanque de aço inoxidável com capacidade máxima de aproximadamente 7,5 litros (Figura IV.3) e adaptado para somente ter uma saída para o vapor gerado, foram colocadas uma determinada quantidade de resíduo oleoso e água destilada (suficiente para não precisar de alimentação durante o processo). Um condensador e uma cabeça de destilação graduada foram acoplados a esse tanque e, após a montagem dessa aparelhagem, esse sistema foi submetido a aquecimento constante: o tanque foi colocado sobre uma chapa de aquecimento. O calor fornecido ao tanque deve ser suficiente para promover a ebulição da água presente e, por conseguinte, o arraste do óleo essencial existente no resíduo. Os vapores gerados no tanque, ao saírem deste, são liquefeitos no condensador e ficam retidos na cabeça de destilação, formando duas fases: a mais leve, rica em óleo essencial, e a mais pesada, rica em água, sendo devidamente coletadas. O término desse processo é determinado a partir do momento

em que a água coletada na saída da cabeça de destilação não contém nenhum vestígio de óleo essencial, indicando que todo (ou o máximo possível) óleo essencial do resíduo foi destilado (arrastado pelo vapor).



Figura IV.1 – Foto do experimento (hidrodestilação do resíduo oleoso).

4.1.2. Balanço de Massa do Processo de Hidrodestilação do Resíduo:

Após o término do processo de hidrodestilação, o óleo essencial recuperado foi armazenado em garrafas de vidro âmbar e guardado em local fresco e sem exposição à luz. O tanque foi aberto e o material restante (sólidos e água) dentro deste foi coletado. A suspensão foi filtrada e, posteriormente, os sólidos retidos foram submetidos a uma secagem em estufa a uma temperatura de 100°C, por no mínimo duas horas. Esse material, antes e depois da secagem, foi pesado e não apresentou variação considerável de massa por se tratar de um material extremamente hidrofóbico. Os resultados dos processos feitos em bateladas estão apresentado na Tabela IV.1, a seguir.

Tabela IV.1 – Balanço de Massa do Processo de Hidrodestilação

Experimento	Massa Inicial de Resíduo (g)	Massa Seca Final (g)	Teor de Óleo Essencial no Resíduo Inicial (em massa)
H1*	609,18	414,74	31,92%
H2**	2544,77	658,46	74,12%
H3***	1739,1	85,37	95,09%
H4***	1721,1	95,82	94,43%

*Lote 1, **Lote 2, ***Lote 3

4.2. Extração por Solvente

O material sólido obtido após o processo de hidrodestilação, denominado resíduo seco, é composto de uma mistura de cera de laranja, carotenoides, flavonoides, fibras e outras substâncias em menores concentrações.

O processo de extração por solventes consiste em se extrair uma substância presente em uma mistura a partir da dissolução dessa substância em um solvente líquido não miscível. No caso em que o solvente extrai substâncias (solutos) contidas em uma mistura sólida, o processo é denominado lixiviação. A escolha do solvente é crucial para a eficiência do processo, já que este deve ter o mínimo de afinidade química possível com os outros componentes da mistura a ser tratada, excetuando-se a substância a ser extraída. Os solventes mais utilizados pela indústria para realizar diversos tipos de extração são: água, etanol anidro ou hidratado, hexano e éter de petróleo (JARDIM, 2010).

4.2.1. Procedimento Experimental:

Para se obter cera de laranja pura, o resíduo seco foi submetido a uma extração por solvente, retirando cera de laranja da mistura ao solubilizá-la utilizando éter de petróleo como solvente. Após essa extração, o solvente é recuperado, ou seja, este é evaporado em outro compartimento, resultando na produção de cera de laranja pura (de preferência, sem vestígios do solvente). No entanto, carotenoides e flavonoides também acabaram sendo carregados pela fase etérea, deixando a cera de laranja com coloração marrom escuro e com aroma forte relacionado ao aroma de laranja.



Figura IV.4 – Foto do experimento (extração por solvente do resíduo seco).

O procedimento adotado para extração de cera de laranja foi o de extração contínua em aparelho de Soxhlet (Figura IV.4). Vinte gramas, aproximadamente, de resíduo seco foram colocados dentro de um cartucho de papel de filtro, e esse conjunto foi colocado no aparelho de Soxhlet, acoplado a um balão de fundo redondo (contendo 500 ml de solvente) e a um condensador. Esse sistema foi colocado sob uma manta de

aquecimento e ficou em refluxo por no mínimo duas horas. Ao final do procedimento, o resíduo fibroso, retido no interior do cartucho, foi coletado e seco em estufa por uma hora. A mistura de solvente e cera foi destilada, recuperando o solvente (reutilizado nas outras extrações) e obtendo-se cera de laranja.

4.2.2. Balanço de Massa do Processo de Extração por Solvente do Resíduo Seco:

O resíduo fibroso proveniente da extração por solvente, após o processo de secagem, foi pesado e armazenado. Com isso, o balanço de massa referente a essa etapa do processo pode ser realizado e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela IV.2, a seguir.

Tabela IV.2 – Balanço de Massa do Processo de Extração por Solvente

Experimento	Massa Inicial (g)	Massa Residual no Cartucho Final (g)	Teor de Cera de Laranja no Resíduo Desterpenado (em massa)
E1*	19,42	6,38	67,15%
E2*	20,35	11,58	43,10%
E3*	21,88	8,54	60,97%
E4*	21,34	10,37	51,40%
E5*	19,94	8,47	57,52%
E6**	19,99	9,06	54,68%
E7**	20,15	10,00	50,37%
E8**	20,45	8,73	57,31%
E9**	15,47	6,85	55,72%

*Lote 2, **Lote 3

Sendo assim, o teor de cera de laranja, em massa no resíduo seco (também conhecido como resíduo desterpenado) calculado foi de $55,36 \pm 6,80$ % (m/m).

4.3. Fluxograma Industrial Proposto

Tendo como base o procedimento experimental descrito anteriormente, um fluxograma do processo foi proposto para a realização do tratamento do resíduo oleoso proveniente da indústria de suco de laranja no Brasil. Os equipamentos que compõem esse fluxograma foram escolhidos de acordo com as necessidades do processo (ADÃO, 1991 e REIS, 2014):

- Tanques de Armazenamento: servem para armazenar reagentes enquanto não são alimentados no sistema. Também, armazenam produtos ao final do processo.
- Bombas, Tubulações e Trocadores de Calor: são componentes importantes no processo, pois são responsáveis pelo escoamento das substâncias e transferência de energia.
- Caldeira: esse equipamento é responsável pela geração de vapor, que alimenta a planta (calor).
- Tanque de Hidrodestilação: Tanque onde ocorre o processo de hidrodestilação.
- Separador Bifásico: Equipamento que promove a separação das fases oleosa (pela parte superior) e aquosa (pela parte de baixo) devido à sua diferença de densidade e separação instantânea.
- Filtro-Prensa: separa a fase líquida (água) do material sólido (resíduo seco) ao término do processo de hidrodestilação.
- Secadores: retira vestígios de água ou solvente do material sólido produzido.
- Tanque de Extração: tanque onde ocorre o processo de extração por solvente.
- Tanque de Recuperação do Solvente: tanque encamisado onde se evapora o solvente e produz cera de laranja.
- Sistema de Controle e Automação do Processo: realiza o controle do processo.

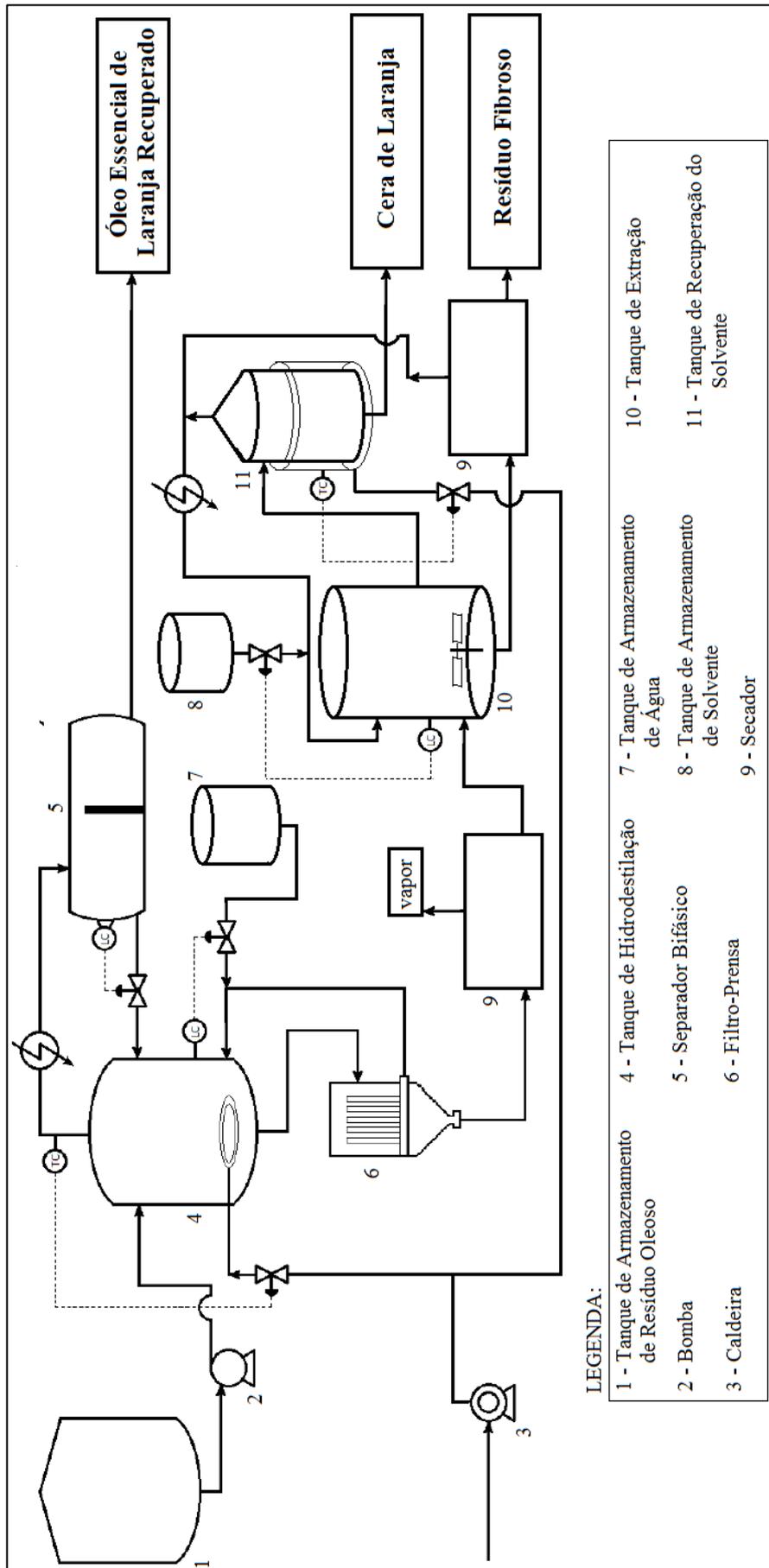


Figura IV.5 – Fluxograma do processo proposto.

Capítulo 5 – Caracterização do Óleo Essencial de Laranja obtido por Hidrodestilação

O óleo essencial obtido por hidrodestilação foi analisado com o intuito de se estudar as suas características físico-químicas. O objetivo principal deste estudo é descobrir possíveis aplicações desse tipo de óleo essencial, utilizando como base para comparação a aplicação do óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio. Caso o óleo obtido por hidrodestilação tenha similaridade química com o óleo essencial de laranja convencional, as aplicações desse óleo na indústria farmacêutica e alimentícia poderão ser consideradas. Sendo assim, diversas análises foram realizadas com o intuito de se caracterizar o óleo essencial obtido por hidrodestilação e, ao mesmo tempo, compará-lo com o óleo essencial padrão. O óleo essencial de laranja padrão (obtido por prensagem a frio) foi produzido a partir de um lote de resíduo oleoso, por sedimentação a frio (-20°C) dos sólidos presentes, ou seja, utilizando-se do processo de winterização do óleo essencial.

Inicialmente, foram obtidas informações sobre o pH e a densidade dos dois óleos estudados. Volumes conhecidos dos óleos foram pesados em uma balança de precisão, e o pH foi aferido utilizando-se um medidor de pH da marca Sigma (GELSLEISTER *et al.*, 2012). Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela V.1, a seguir.

Tabela V.1 – Valores obtidos referentes à densidade e pH dos óleos essenciais estudados

Tipo de Óleo Essencial de Laranja	Densidade (g/cm³)	pH
Prensado a Frio (Amostra Padrão)	0,844 ± 0,03	5,12 ± 0,02
Obtido por Hidrodestilação	0,841 ± 0,07	4,00 ± 0,02

5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

O conceito de análise térmica a define como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de incrementos de temperatura. No caso da termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA), ela pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura e/ou tempo (GIOLITO, 1987; e MOTHÉ *et al.*, 2009).

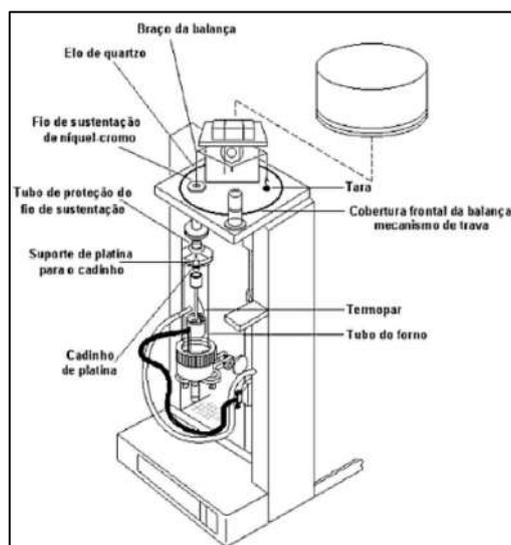


Figura V.1 – Desenho de um equipamento TGA. Fonte: SOUZA, 2014.

As análises termogravimétricas dos dois óleos essenciais estudados foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1, representado na Figura V.1. O intuito dessa análise foi determinar a faixa de vaporização dos óleos e, com base nas curvas termogravimétricas obtidas, compará-los em relação ao comportamento térmico. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min e os ensaios foram realizados em uma atmosfera inerte (N₂, a uma taxa de 60 mL/min na balança e

30 mL/min na amostra). Os resultados obtidos nessa análise dos óleos essenciais de laranja podem ser observados nos dois gráficos (curvas termogravimétricas) disponíveis no ANEXO I, gráficos AI.1 e AI.2. Os valores referentes à temperatura de ebulição obtidos por essa análise estão apresentados na Tabela V.2 , a seguir.

Tabela V.2 – Valores das temperaturas de vaporização dos óleos essenciais

Tipo de Óleo Essencial de Laranja	Temperatura de Vaporização dos Óleos
Prensado a Frio (Amostra Padrão)	108,71°C
Obtido por Hidrodestilação	111,72°C

Observando as duas curvas termogravimétricas sobrepostas, é possível perceber que as diferenças existentes entre os dois óleos estudados, em relação ao comportamento térmico, são pequenas. Esse resultado indica uma possível similaridade entre os óleos (com relação à composição química). Sendo assim, outras análises são necessárias para se averiguar as diferenças existentes entre esses dois óleos essenciais.

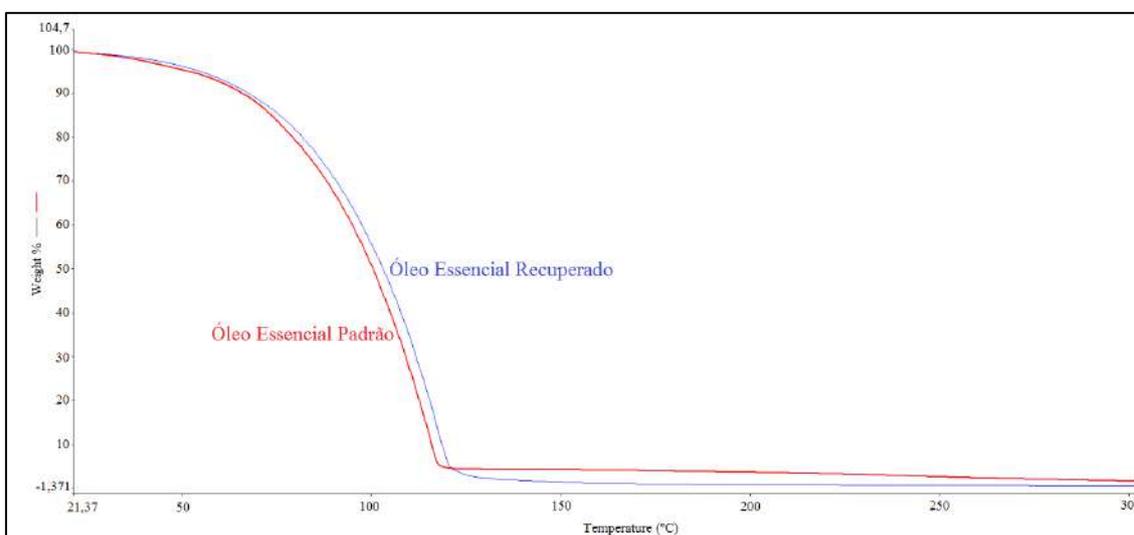


Figura V.2 – Curvas de TGA dos dois óleos (sobrepostas).

5.2. Cromatografia em Fase Gasosa e Espectrometria de Massas

A cromatografia gasosa (ou em fase gasosa) é um método físico de separação dos componentes de uma mistura por meio de uma fase gasosa móvel (gás de arraste inerte) sobre uma fase estacionária (coluna cromatográfica). Essa técnica somente pode ser utilizada se a mistura for volátil (ou caso possa ser volatilizada) e termicamente estável. Durante a análise, as moléculas da amostra se distribuem entre o gás de arraste e a fase estacionária da coluna cromatográfica. O resultado desse tipo de análise é apresentado no formato de um gráfico que mostra o tempo de retenção medido e a intensidade de sinal aferida. Após a passagem das moléculas pela coluna cromatográfica, geralmente, a amostra é direcionada para um segundo equipamento: o espectrômetro de massas. Esse equipamento converte moléculas neutras em íons e os separa de acordo com a sua razão massa/carga (m/z), utilizando para isso o estudo de sua movimentação em campos elétrico e magnético. Por fim, o equipamento mede as abundâncias relativas de cada tipo de íon. Os dois equipamentos juntos podem identificar as moléculas que compõem a fase volátil da amostra estudada, que nesse caso foram dois óleos essenciais de laranja, termicamente estáveis na temperatura de operação do equipamento (ALVES, 2010 e TITA, 2011).

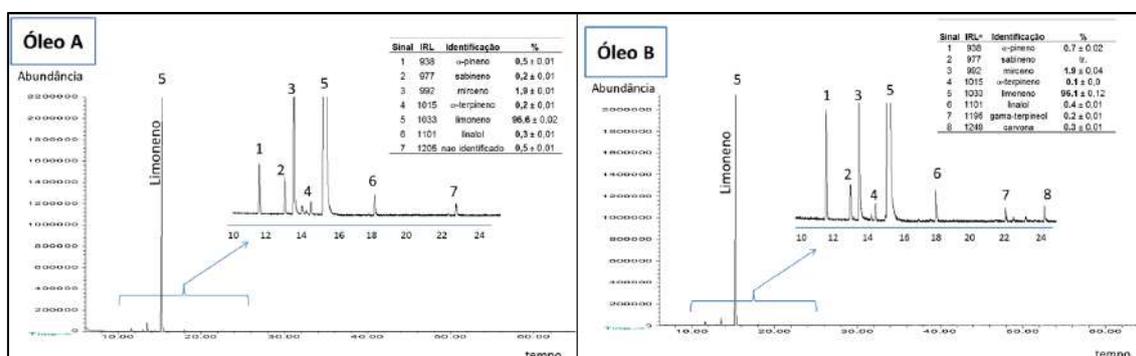


Figura V.3 – Gráficos e resultados das análises em CG-EM dos óleos essenciais (Óleo A – óleo essencial de laranja obtido por hidrodestilação e Óleo B – óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio).

As análises cromatográficas dos óleos foram realizadas injetando-se em um cromatógrafo soluções preparadas contendo 1% (v/v) de óleo essencial diluído em diclorometano. A coluna cromatográfica utilizada foi polar do tipo Carbowax. Os resultados das cromatografias dos óleos podem ser observados nos gráficos apresentados no ANEXO III: Figura AIII.1, Figura AIII.2, Figura A.III.3 e Figura AIII.4. A Figura V.3 apresenta as duas curvas cromatográficas obtidas e as composições calculadas para os dois óleos. Com essa análise, foi possível obter a composição química majoritária da fração volátil dos dois óleos essenciais e perceber que eles são muito parecidos. O componente presente em maior proporção é o limoneno (acima de 96% nos dois óleos). No entanto, é possível que duas substâncias distintas tenham o mesmo tempo de retenção e possam ter sido contabilizadas como sendo uma única substância. Para investigar se existem moléculas não identificadas pela cromatografia em fase gasosa em alguma das amostras, foi realizada uma análise de espectro no infravermelho dos óleos (HOSNI *et. al.*, 2010 e LÓPEZ-MUÑOZ *et. al.*, 2014).

5.3. Análise de Espectro no Infravermelho

A análise dos óleos essenciais foi conduzida, fixando-os, previamente, em pastilhas de KBr, para garantir que os compostos mais voláteis não sejam perdidos, comprometendo a eficácia do método analítico. Após a fixação dos óleos, as pastilhas impregnadas foram analisadas e os espectros gerados estão apresentados nos gráficos a seguir (Figura V.4 e Figura V.5).

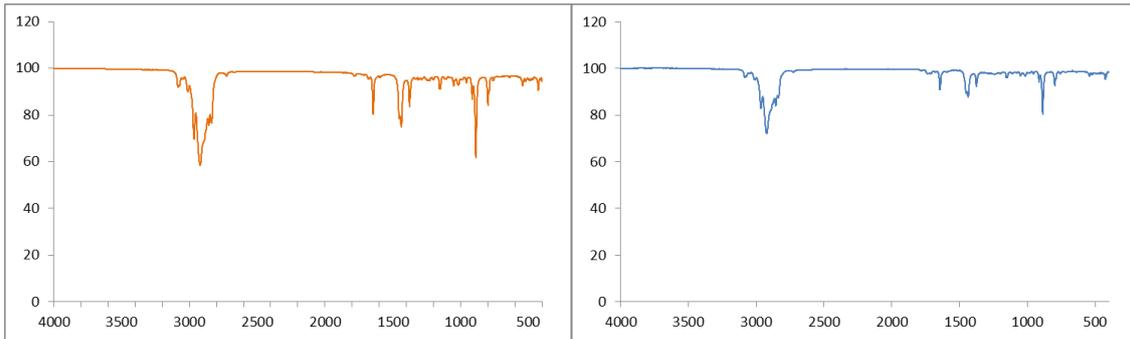


Figura V.4 – Gráficos obtidos pela análise do espectro no infravermelho do óleo obtido por prensagem a frio (gráfico em laranja) e do óleo obtido por hidrodestilação (gráfico em azul).

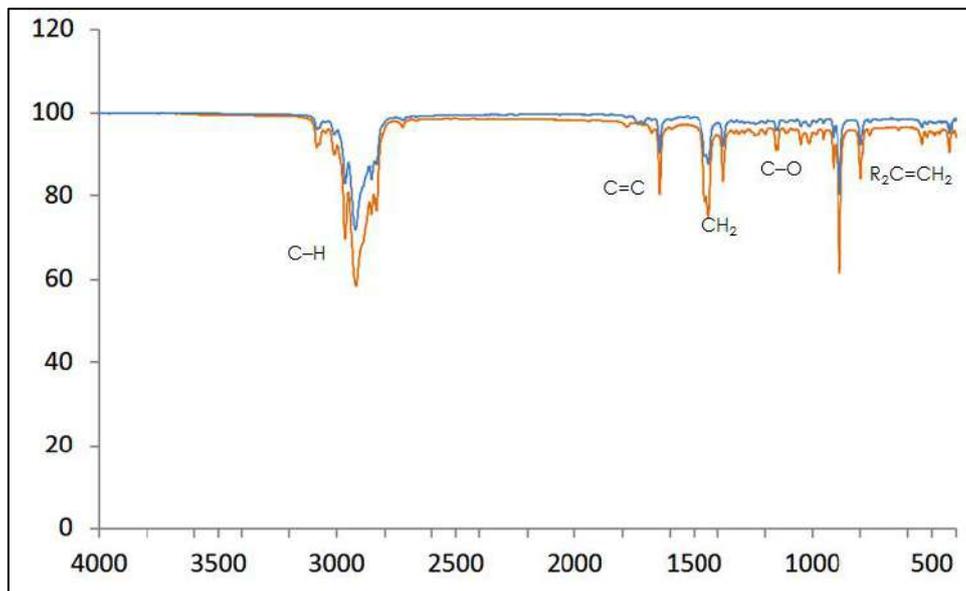


Figura V.5 – Gráficos do espectro no infravermelho dos dois óleos (sobrepostos).

Observando-se os dois espectros sobrepostos na Figura V.5, sendo a curva laranja referente à amostra padrão (prensagem a frio) e a curva azul referente à amostra obtida por hidrodestilação, é possível concluir que as duas amostras possuem composições similares, não havendo alguma molécula ou grupo de substâncias distintas entre as amostras que sejam detectáveis pelos métodos analíticos adotados.

Todos os resultados analíticos apresentados neste capítulo, ao serem observados, podem dar a falsa ideia de que os dois óleos estudados são praticamente iguais. No entanto, uma análise muito importante não foi realizada: a análise sensorial dos óleos

essenciais. Esse tipo de análise poderia verificar as semelhanças entre os aromas percebidos em cada óleo e, por fim, concluir se eles são iguais ou não.

Manipulando os óleos durante a realização das análises, foi possível perceber que, além da diferença de cor, existe uma diferença nos aromas desses dois tipos de óleo essencial. Sendo assim, o óleo essencial de laranja obtido por hidrodestilação, a princípio, pode não ter aplicação como matéria-prima na indústria de cosméticos, nem em aromaterapia, devido a essa diferença no aroma percebido pelos humanos.



Figura V.6 – Foto de amostras dos óleos essenciais estudados (à direita: óleo essencial hidrodestilado, e à esquerda: óleo essencial padrão).

Entretanto, devido à sua similaridade em relação à composição química do óleo essencial de laranja comercializado atualmente (prensado a frio), o óleo essencial de laranja obtido pelo processo de hidrodestilação de resíduo oleoso produzido pela indústria de suco de laranja pode ser utilizado pela indústria farmacêutica e por diversos outros tipos de indústrias.

Capítulo 6 – Caracterização e Clarificação da Cera de Laranja

A cera de laranja, resultado do contato do resíduo seco com o solvente éter de petróleo, foi analisada com o intuito de se estudar as suas características físico-químicas. O objetivo principal deste estudo é avaliar as possíveis aplicações desse tipo de cera, com base nos resultados analíticos obtidos.

6.1. Índice de Acidez

O índice de acidez é uma das análises realizadas para se caracterizar ceras em geral e consiste em neutralizar uma determinada quantidade de material estudado utilizando solução de hidróxido de potássio (KOH). Esse método analítico indica a quantidade de ácidos graxos livres, monoésteres, poliésteres ácidos presentes na cera de laranja (INSTITUTO ADOLFO LUITZ, 2008; e WARTH, 1956).

6.1.1. Procedimento Experimental:

Amostras de cera de laranja produzidas pelo procedimento descrito no Capítulo 4 foram submetidas à determinação do índice de acidez de acordo com a metodologia proposta por Warth (1956). Segundo o método utilizado, o índice de acidez é obtido pela titulação da cera solubilizada em um solvente apropriado, sob aquecimento (para promover a fusão da cera), utilizando solução alcoólica (metanol) de hidróxido de potássio a 0,1N como titulante e fenolftaleína como indicador. Além desse procedimento, é recomendada a realização de uma titulação em branco, com o intuito de se descontar do cálculo final a contribuição da acidez presente no solvente utilizado.

A solução solvente, utilizada na solubilização das amostras de cera, foi constituída de uma mistura de tolueno e metanol (1:1) e a temperatura de solubilização

utilizada foi de 60°C. A quantidade da amostra utilizada em cada teste foi de aproximadamente dois gramas. Após a solubilização e resfriamento a temperatura ambiente, as amostras solubilizadas em solvente foram tituladas. Os volumes utilizados do titulante, em cada análise, foram descontados em 0,2 mL, referente à quantidade de titulante utilizada para se titular o branco. O teste foi realizado em triplicata.

6.1.2. Resultado da Determinação do Índice de Acidez:

Os resultados obtidos nas análises do índice de acidez da cera de laranja estudada estão apresentados na Tabela VI.1, a seguir. A quantidade total, em massa, de KOH presente nos volumes de titulante utilizados na análise é dividida pela quantidade de amostra (cera) analisada pelo método. O índice de acidez é expresso em miligramas de KOH consumido por grama de cera de laranja.

Tabela VI.1 – Resultados e Cálculo do Índice de Acidez da Cera de Laranja

Experimento	Quantidade de Cera Utilizada	Volume de Titulante Utilizado	Índice de Acidez Calculado (mg de KOH/g de Cera)
1	2,0344g	6,4 mL	17,7
2	2,0178g	5,8 mL	16,0
3	2,0099g	5,7 mL	15,9

Sendo assim, o índice de acidez calculado foi de $16,6 \pm 1,0$ mg de KOH/g de Cera de Laranja.

6.2. Índice de Saponificação

O índice de saponificação indica a quantidade de ácidos graxos livres e ácidos graxos esterificados que são liberados no processo de saponificação. Esse índice determina a quantidade (em miligramas) de KOH necessária para hidrolisar um grama de amostra (WARTH, 1956; INSTITUTO ADOLFO LUITZ, 2008).

6.2.1. Procedimento Experimental:

Uma determinada quantidade de cera de laranja, (*i.e.*, 2 gramas, aproximadamente), foi solubilizada em 50 mL de tolueno. Após a solubilização, a mistura foi colocada em um balão de fundo redondo. Posteriormente, foi adicionado ao sistema 25mL de solução alcoólica de KOH 0,7 molar. Um condensador foi acoplado ao balão e este foi submetido ao aquecimento. O sistema ficou em refluxo por duas horas. O ensaio referência (branco) foi realizado misturando 25 mL de solução alcoólica a 50 mL de tolueno e também foi colocado em refluxo por duas horas. Após esse procedimento, as amostras e o branco foram titulados utilizando-se uma solução de HCl 0,5 molar como titulante e fenolftaleína como indicador. O volume total de titulante utilizado na titulação do branco foi de 45,1 mL.

6.2.2. Resultado da Determinação do Índice de Saponificação:

Os resultados obtidos nas análises de índice de acidez da cera de laranja estudada estão apresentados na Tabela VI.1, a seguir. A quantidade, em massa, de KOH consumida durante a reação de saponificação foi calculada a partir da diferença entre os volumes utilizados na titulação do branco e das amostras.

Tabela VI.2 – Resultados e Cálculo do Índice de Saponificação da Cera de Laranja

Experimento	Quantidade de Cera Utilizada	Volume de Titulante Utilizado	Massa de KOH Consumida	Índice de Saponificação Calculado (mg de KOH/g de Cera)
1	2,0065g	37,9 mL	201,5 mg	100,4
2	2,0032g	38,3 mL	190,3 mg	95,0

Sendo assim, o índice de saponificação calculado foi de $97,7 \pm 3,8$ mg de KOH/g de Cera de Laranja.

6.3. Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A cera de laranja, obtida pela metodologia descrita no capítulo 4, foi submetida à análise termogravimétrica (TGA) e à análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC). No caso da análise em TGA, o procedimento adotado foi igual ao descrito no capítulo 5 (seção 5.1), na análise dos óleos essenciais de laranja.

A análise DSC (*i.e.*, *differential scanning calorimetry*) é uma técnica termoanalítica, na qual a diferença na quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de uma amostra em estudo e de uma amostra referência é medida em função da temperatura. As referidas amostra e referência são mantidas em temperaturas, aproximadamente, iguais (*i.e.*, processo isotérmico) durante todo o experimento.

Essa técnica mede as temperaturas e a taxa de calor associados às transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (GIOLITO, 1987; e MOTHÉ *et. al.*, 2009).

A análise calorimétrica foi realizada para quantificar a energia absorvida ou liberada pela amostra estudada e ocorreu na faixa de temperatura entre 0 e 300 °C. Essa análise permite observar a faixa de temperaturas em que ocorre a fusão da cera de laranja e permite detectar se existe algum componente volátil na amostra estudada. Inicialmente, a amostra era submetida a um primeiro aquecimento, a partir de 0 °C até 300 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min. Após o primeiro aquecimento, a amostra era resfriada, a uma taxa de 10 °C/min até 0 °C. Por fim, a amostra era submetida a um segundo aquecimento (nas mesmas condições do primeiro aquecimento), finalizando a análise ao se atingir a temperatura de 300 °C.

Os resultados das análises de TGA e DSC estão apresentados nos gráficos das Figuras VI.1 e VI.2, respectivamente. Foi possível observar pelo gráfico obtido pela análise TGA que na faixa de temperatura entre 375,21 e 389,81 °C ocorre a degradação térmica mais intensa da cera de laranja. O teor de cinzas final obtido foi de 1,184% (em massa).

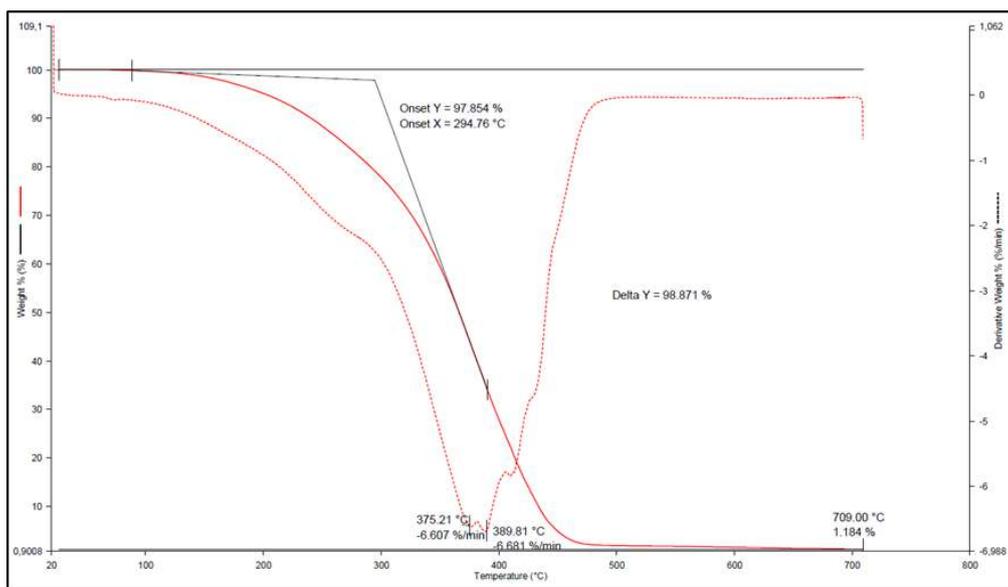


Figura VI.1 – Gráfico de TGA da cera de laranja.

A análise DSC mostrou que a temperatura de fusão da cera de laranja é igual a 51,89°C, aproximadamente. Pode ser observado também que existe uma substância ou um grupo de substâncias que compõem a cera de laranja. Essa substância é volátil, ocorrendo um pico de temperatura igual a 62,49°C observado no primeiro aquecimento. Vale ressaltar que o gráfico foi corrigido utilizando-se uma linha de base (obtida ao se operar o aparelho sem amostra, para adequar a leitura deste).

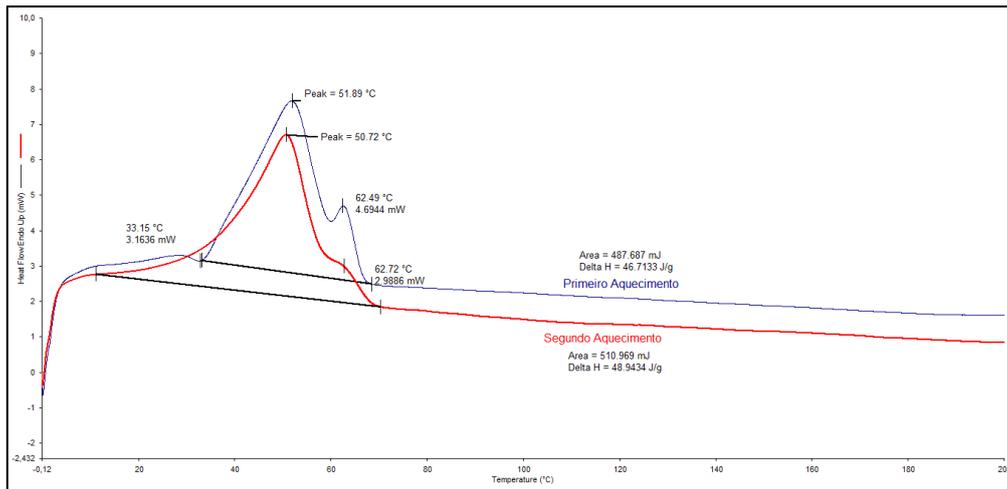


Figura VI.2 – Gráfico de DSC da cera de laranja.

6.4. Análise Reológica

O perfil reológico da cera de laranja fundida a 60°C foi obtido a partir da realização de um experimento realizado em um reômetro com uma geometria do tipo cone-placa. Essa análise é muito importante na caracterização da cera, pois a partir dos resultados obtidos é possível avaliar o seu comportamento durante o seu processamento, obtendo-se informações sobre a variação da viscosidade em relação à taxa de deformação aplicada à cera de laranja (HUNTER *et. al.*, 1966).

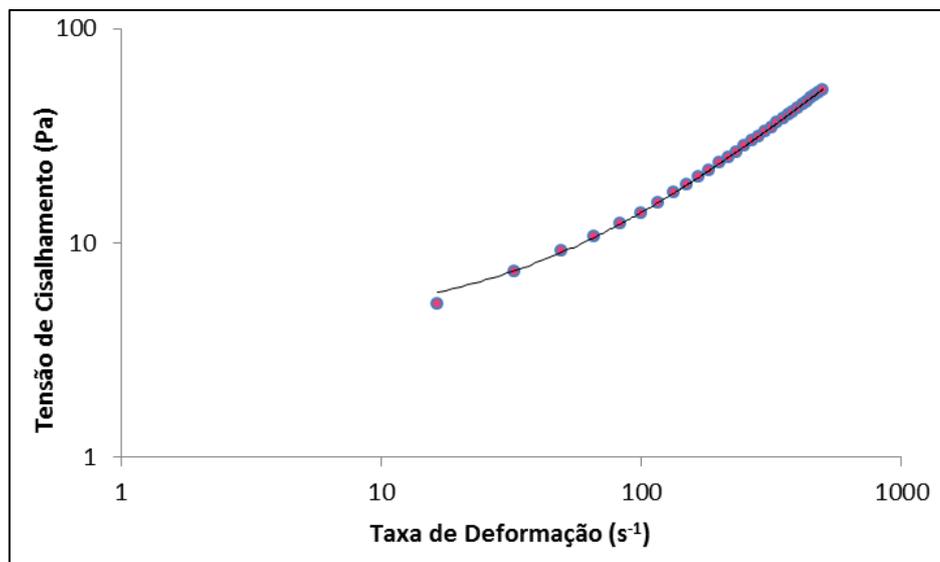


Figura VI.3 – Gráfico obtido pela análise reológica da cera de laranja.

A partir do resultado exposto no gráfico da Figura VI.3, é possível perceber que a cera de laranja, quando se encontra fluida, comporta-se como um fluido de Bingham. A força inicial para se colocar o fluido em movimento é igual a 4,30 Pa, valor este considerado baixo, o que mostra que a cera de laranja, ao estar em fase semilíquida, pode ser considerada um fluido newtoniano.

6.5. Processos de Clarificação da Cera

A cera de laranja obtida a partir do processo descrito anteriormente (Capítulo 4) possui cor escura e aroma forte. Essas características não são desejáveis caso ela venha a ser utilizada como matéria-prima na indústria de cosméticos, por exemplo. Sendo assim, com o intuito de diminuir a cor e o aroma dessa cera, alguns métodos de clareamento da cera foram testados.



Figura VI.4 – Foto da cera de laranja bruta.

6.5.1. Clarificação utilizando Solução Ácida:

Um dos métodos mais usados para clarificação de cera de abelha é a dissolução de substâncias que conferem cor à cera em solução de ácido sulfúrico diluído a 5% ou solução de ácido acético diluído a 20%. A cera é misturada à solução ácida e essa mistura é aquecida a uma temperatura que promova o derretimento da cera. O sistema

permanece sob aquecimento e agitação até a remoção da cor. Logo em seguida, o sistema é resfriado e a cera se aglomera e solidifica, sendo separada da solução ácida, lavada e desumidificada por um processo de secagem (RIZZO, 2008).

Com o intuito de se retirar os flavonoides, carotenoides e outras possíveis substâncias que conferem cor à cera de laranja, foi realizado um teste de clarificação utilizando-se uma solução de ácido acético 20% (v/v) como solvente. Cerca de um grama de cera foi misturado a 50 mL de solvente e o sistema foi submetido à agitação vigorosa e aquecimento, mantendo a mistura a uma temperatura próxima de 80°C. O teste teve duração de uma hora.



Figura VI.5 – Foto da cera clarificada por solução diluída de ácido acético.

A cera de laranja clarificada pelo método descrito não possui aroma forte e a cor é alaranjado-escuro. A cor da cera obtida ainda é muito escura para ser utilizada pela indústria cosmética. Outras propostas para tentar melhorar esse método são: adicionar um agente oxidante na mistura para diminuir o tempo de processo; utilizar uma solução diluída de ácido sulfúrico como solvente, no lugar da solução de ácido acético; ou finalizar o processo realizando uma adsorção de pigmentos presentes na cera utilizando argilas clarificantes ou terras diatomáceas (TRÊS *et. al.*, 2007).

6.5.2. Clarificação utilizando Solução de Peróxido de Hidrogênio

Outro método para se realizar a clarificação de ceras consiste em utilizar peróxido de hidrogênio como agente clarificante (ARELLANO *et. al.*, 2008).

O procedimento foi realizado misturando-se cera de laranja com solução aquosa de peróxido de hidrogênio a 20%, sendo que essa mistura foi mantida sob aquecimento e agitação vigorosa durante uma hora de experimento. O resultado obtido foi uma cera com leve aroma de laranja e com cor amarelo-claro.



Figura VI.6 – Foto da cera de laranja clarificada por solução de peróxido de hidrogênio.

6.5.3. Clarificação por Cristalização de Cera de Laranja Purificada

Os componentes formadores da cera de laranja apresentam solubilidade em etanol menor que outras substâncias, a exemplo de carotenoides e flavonoides. Considerando esse fato, um teste de clarificação de cera de laranja foi realizado, solubilizando-se a cera de laranja bruta (contendo flavonoides e carotenoides) e, posteriormente, cristalizando-se somente cera de laranja clarificada. As substâncias responsáveis pela coloração escura da cera de laranja bruta permanecem dissolvidas em etanol (SILVA, 2009; GIUFFRIDA *et. al.*, 2010; e MOO-HUCHIN *et. al.*, 2015).

O procedimento experimental consistiu em solubilizar uma determinada quantidade de cera de laranja bruta em etanol 95% (v/v) a 75°C e depois dessa solubilização, resfriar a mistura em temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Os componentes da cera de laranja são moléculas de alto massa molar e de baixa solubilidade em etanol. Logo, ao se resfriar uma solução saturada de cera de laranja, contendo flavonoides e carotenoides dissolvidos, a cera de laranja acaba cristalizando, sem carrear flavonoides e carotenoides durante esse processo. Sendo assim, a cera obtida possui cor clara e aroma fraco.

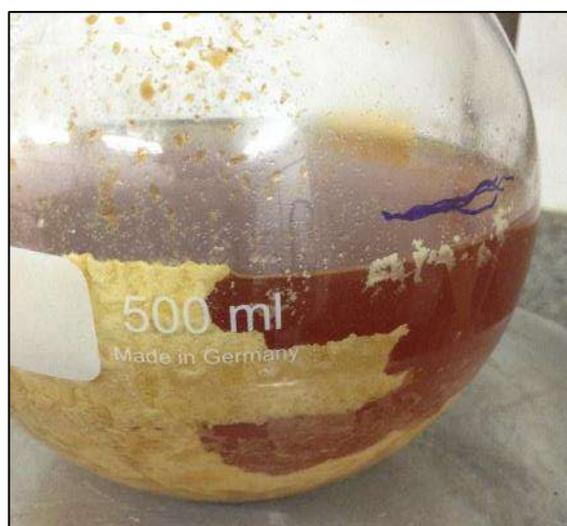


Figura VI.7 – Foto da cera de laranja clarificada por cristalização.

Capítulo 7 – Caracterização do Resíduo Fibroso Final

O resíduo fibroso, obtido ao final do processamento do resíduo oleoso, foi analisado quanto à degradabilidade térmica e quanto ao teor de fibras. As fibras são classificadas, pela definição de Trowell, como uma mistura de substâncias complexas que constituem a parede celular de células vegetais (celulose, hemicelulose, pectina e lignina) e polissacarídeos intracelulares (gomas e mucilagens) (FREITAS *et al.*, 2011 e SANTOS, 2013).



Figura VII.1 – Foto do resíduo fibroso final.

7.1. Análise Térmica do Resíduo Fibroso Final

O resíduo fibroso obtido pela metodologia descrita no capítulo 4 foi submetido à análise termogravimétrica (TGA) com o mesmo procedimento descrito no capítulo 5 (seção 5.1) para a análise dos óleos essenciais de laranja. O resultado obtido nesta análise está apresentado na Figura VII.1, a seguir.

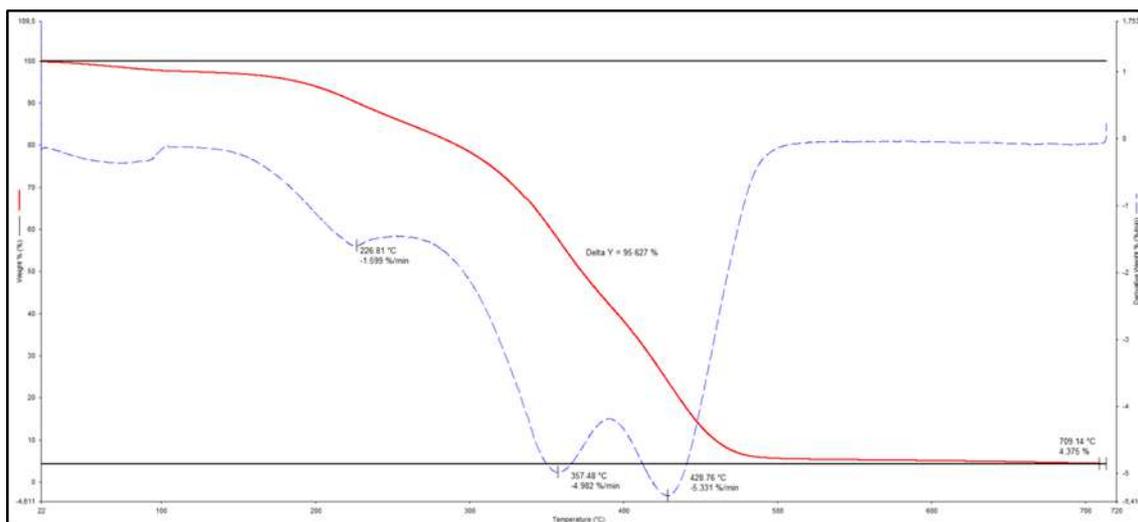


Figura VII.2 – Gráfico obtido na análise de TGA do resíduo final.

É possível observar três momentos da análise em que a degradação térmica foi mais intensa: nas temperaturas de 226,81°C, 357,48°C e 428,76°C. Não foi possível determinar quais substâncias ou grupo de substâncias foram causadoras dos picos observados na curva termogravimétrica obtida. A porcentagem de massa residual final foi de 4,375% da massa inicial analisada, provavelmente referente às cinzas.

7.2. Teste Gravimétrico para Determinação do Teor de Fibra Bruta

A determinação do teor de fibra bruta existente no resíduo final obtido foi realizada utilizando-se o método analítico de Henneberg (FREITAS *et al.*, 2011). A fibra bruta é constituída principalmente de celulose, lignina e hemicelulose.

O procedimento consistiu em secar o resíduo (em estufa a 105°C por uma hora), para que a umidade presente nesse resíduo não interferisse na análise e pesar três gramas desse material para cada amostra (triplicata). Após esse pré-tratamento, cada amostra foi digerida em solução de ácido sulfúrico 0,3N, sendo que o sistema ficou em refluxo por 30 minutos. Em seguida, foi feita uma filtração e lavagem do resíduo sólido utilizando água quente (em ebulição). O resíduo sólido proveniente da digestão ácida sofre em seguida uma digestão alcalina utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio

0,3N, sendo que o sistema ficou em refluxo por 30 minutos. O mesmo procedimento de filtração e lavagem do resíduo obtido é repetido. Outra lavagem é realizada, no entanto, utilizando-se uma mistura de etanol com acetona (1:1). O material sólido obtido ao final desse processo é seco em estufa a 105°C por duas horas. Por fim, um grama do material sólido final (de cada amostra) foi incinerado para se determinar o teor de cinzas. O teor de Fibra Bruta é calculado subtraindo-se o teor de cinzas do material sólido proveniente das digestões ácida e básica.

O resultado obtido está apresentado na Tabela VII.1, a seguir, e mostra os valores calculados do teor de umidade, teor de cinzas e o teor de fibra bruta.

Tabela VII.1 – Valores Obtidos para Teor de Umidade, Cinzas e Fibra Bruta

Experimento	Teor de Umidade (g/100g de amostra)	Teor de Cinzas (g/100g de amostra)	Teor de Fibra Bruta (g/100g de amostra)
Amostra 1	6,8954	1,4567	3,4587
Amostra 2	7,0901	1,5566	3,6721
Amostra 3	7,0189	1,5376	3,6634
Média ± DP	7,0015 ± 0,0985	1,5170 ± 0,0530	3,5981 ± 0,1208
CV (%)	1,407	3,497	3,347

DP = desvio-padrão CV = coeficiente de variação = DP/Média

Com base nos resultados, podemos perceber que o resíduo fibroso final não é composto majoritariamente por fibra bruta. Existem indícios de que possivelmente o resíduo fibroso tenha, em sua composição, uma grande quantidade de pectina. Ao se pesquisar na literatura a composição do flavedo e albedo da laranja, encontrou-se que essas substâncias podem ser a origem desse resíduo fibroso (CABELLERO *et. al.*, 2008; e LADANIYA, 2008). No entanto, outros testes são necessários para se confirmar essa suspeita.

Capítulo 8 – Obtenção e Caracterização de Cera de Laranja obtida por Extração Etanólica

Após todo o estudo envolvendo o tratamento do resíduo oleoso – a obtenção e a caracterização dos produtos obtidos por processos descritos em capítulos anteriores (4, 5, 6 e 7) –, foi proposta a troca do solvente utilizado para se extrair a cera de laranja (éter de petróleo) por um solvente de menor custo e menos tóxico. O etanol é um solvente amplamente utilizado pela indústria e, a princípio, pode ser utilizado no processo de extração da cera de laranja. Entretanto, a solubilidade desse tipo de cera em etanol é baixa, o que poderá tornar o processo inviável. Além disso, o etanol pode vir a solubilizar outras substâncias adicionais, ao se comparar com a cera de laranja obtida por extração utilizando éter de petróleo como solvente. Essas substâncias estarão presentes na cera de laranja obtida ao final do processo extrativo, o que pode conferir características indesejáveis à cera.

O procedimento experimental para extrair a cera de laranja do resíduo seco, obtido ao final do processo de hidrodestilação do resíduo oleoso, consistiu em se realizar a extração a quente (em estufa a 65°C) utilizando etanol 95% (v/v) como solvente. Esse processo durou 2 horas e foi realizado colocando-se uma determinada quantidade de resíduo seco (25 gramas) misturada com etanol em um pote de vidro fechado a 65°C, para facilitar a dissolução da cera nesse álcool. Após o término da extração, a mistura foi filtrada e o material sólido obtido foi considerado como o resíduo fibroso final. O extrato etanólico foi tratado realizando-se a evaporação e recuperação do solvente (etanol). O material proveniente dessa etapa foi classificado como cera de laranja. O balanço de massa do processo está apresentado na Tabela VIII.1, a seguir.

Tabela VIII.1 – Balanço de Massa do Processo de Extração Etanólica

Experimento	Massa Inicial (g)	Massa Residual no Cartucho Final (g)	Teor de Cera de Laranja no Resíduo Seco (em massa)
Amostra 1	25,89	10,69	58,71%
Amostra 2	32,22	11,01	65,83%
Amostra 3	26,78	10,75	59,86%
Média ± DP			61,47 ± 0,03 %
CV (%)			6,21

DP = desvio-padrão CV = coeficiente de variação = DP/Média

A partir dos resultados obtidos no balanço de massa, é possível perceber que a utilização de etanol como solvente acaba por extrair, proporcionalmente, mais material do resíduo seco do que a extração utilizando éter de petróleo como solvente. Nesse caso, como as amostras nos dois tipos de extração foram exaustivamente lavadas com os respectivos solventes e o processo de extração foi acompanhado com muito cuidado, não se pode afirmar que a extração etanólica foi mais eficiente que a extração utilizando éter de petróleo. Nas duas extrações, os componentes que constituem a cera de laranja pura foram dissolvidos e separados do resíduo fibroso. Entretanto, a diferença observada no balanço de massa dos dois processos extrativos pode estar ocorrendo devido ao fato do etanol solubilizar outras substâncias, que acabam por ficar misturadas na composição da cera de laranja bruta ao final do processo de extração. Não é possível, a princípio, definir a diferença entre os componentes extraídos em cada rota extrativa sem análises que mostrem a composição química dos produtos obtidos. Essa hipótese foi reforçada ao se comparar os aspectos das ceras de laranja e resíduos fibrosos obtidos nos dois tipos de extração.

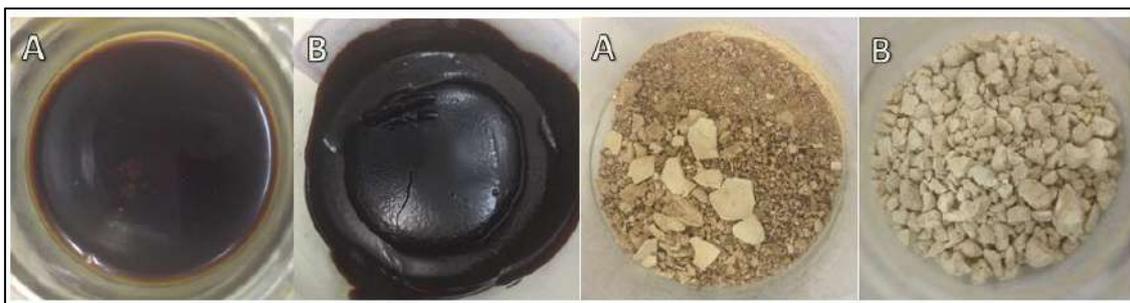


Figura VIII.1 – Comparação entre os produtos obtidos por extração utilizando éter de petróleo (imagens A) e etanol (imagens B).

A cera de laranja obtida por extração utilizando etanol tem uma cor mais escura, aroma forte e desagradável, e é menos emoliente, em comparação com a cera de laranja obtida por extração utilizando éter de petróleo. Observando os resíduos fibrosos, o obtido por extração utilizando éter de petróleo é mais heterogêneo e mais escuro que o obtido pela rota etanólica.

Uma análise preliminar comparativa foi realizada: a cera de laranja e o resíduo fibroso obtido nesse tipo de extração (com etanol) foram analisados por termogravimetria (TGA). Os resultados obtidos por essa técnica foram confrontados com os obtidos nas análises de cera de laranja e resíduo fibroso extraídos utilizando éter de petróleo como solvente (análises descritas nos capítulos 6 e 7). As quatro curvas obtidas nessa análise foram sobrepostas e comparadas no gráfico da Figura VIII.2, apresentada a seguir. As análises de TGA detalhadas desses materiais estão disponíveis no ANEXO I (Figuras AI.3, AI.4, AI.5 e AI.6).

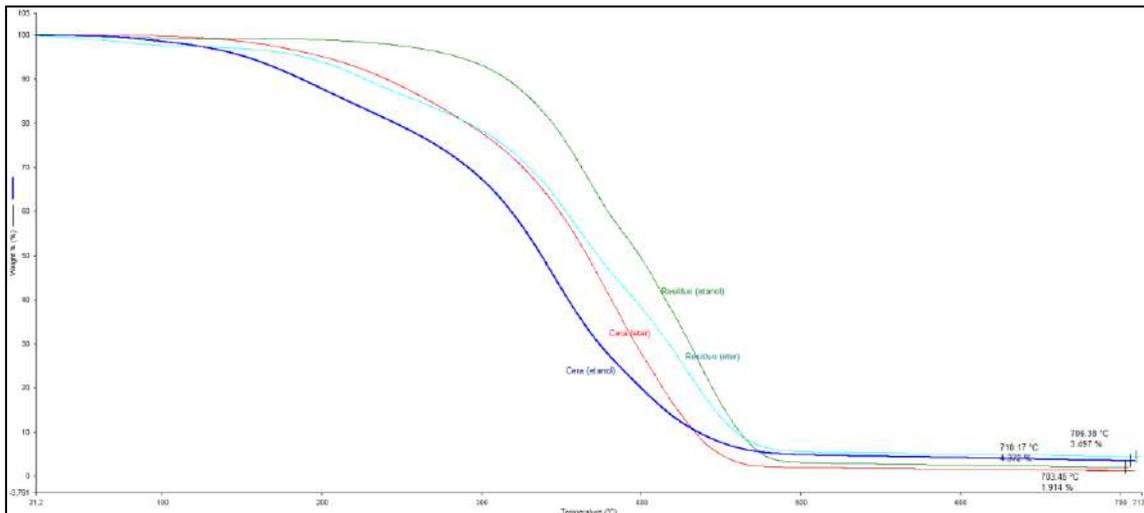


Figura VIII.2 – Curvas de TGA dos materiais estudados.

A partir dos resultados das curvas de TGA, observou-se que os produtos obtidos nos dois tipos de extrações são compostos de grupos de substâncias distintas, como resultado do solvente empregado em cada tipo de extração.

O processo de extração utilizando éter de petróleo como solvente tem como vantagem a obtenção de uma cera de laranja mais pura, a curva obtida por TGA, mostra essa característica ao se observar a presença de poucos momentos de degradação, ou seja, a presença de menos grupos de substâncias ao se comparar com a cera de laranja obtida por extração etanólica. No entanto, o resíduo fibroso final obtido é muito heterogêneo e por conter vestígios de éter de petróleo, possivelmente, não poderá ser utilizado pela indústria alimentícia.

No caso da extração etanólica, a grande vantagem é a obtenção de um resíduo fibroso final (possivelmente composto majoritariamente de pectina). Esse resíduo é estável frente a degradação térmica, como pode ser observado na Figura VIII.2. No entanto, a cera obtida possui uma quantidade de impurezas maior que a cera de laranja do outro tipo. A estabilidade térmica também é inferior.

Capítulo 9 – Estudo Preliminar de Viabilidade do Projeto

Após a proposta de uma rota para o tratamento do resíduo oleoso estudado e a obtenção e caracterização dos produtos obtidos (capítulos 4, 5, 6 e 7), a etapa seguinte, que visa à implementação dessa nova tecnologia, é a avaliação econômica do projeto. Essa etapa é de fundamental importância para se diminuir e avaliar os riscos associados a esse investimento. Sendo assim, um estudo preliminar de viabilidade do projeto foi realizado para se decidir sua continuidade. A ideia desse estudo consiste em se estimar o lucro proveniente desse processo, calculando-se a receita gerada e subtraindo desta o custo de instalação, operação e manutenção da planta industrial, com base em métodos de cálculos básicos.

A receita foi calculada considerando-se somente a produção do óleo essencial de laranja. Outras considerações realizadas foram que pelo menos 75% do resíduo oleoso tratado é composto por óleo essencial de laranja e que a matéria-prima tem custo zero para essa indústria, por se tratar de um resíduo que deve ser tratado, lembrando que dados levantados no capítulo 2 mostram que a produção anual de resíduo oleoso é de 700 toneladas (SEAB/DERAL, 2012).

Seidel & Seader (2004) mencionam sobre a estimativa de investimento total: “à medida que um projeto para a fabricação de produtos químicos existentes ou novos por processos inovadores desde a pesquisa de laboratório, passando pelo desenvolvimento de uma planta piloto até a decisão de ampliação para a escala de produção, numerosos estudos de *design* de processos de complexidade crescente devem ser realizados, acompanhados de estimativas de custo com nível de precisão cada vez mais sofisticado”.

Sendo assim, a primeira etapa consiste em uma Estimativa de Ordem de Magnitude, que define os equipamentos e seus arranjos para realizar tal processo (realizado no capítulo 4, seção 4.3). A segunda etapa a ser realizada é uma Estimativa de Estudo (projeto preliminar). A Estimativa Preliminar é realizada com o intuito de se aperfeiçoar o processo. Por fim, a Estimativa Definitiva realiza a junção dos cálculos de estimativas de custo e receita. Para se estimar os custos de obtenção de equipamentos, índices de correção *Chemical Engineering Plant Cost Index* e o *Marshall and Swift Cost Index* foram utilizados.

O lucro relativo foi obtido utilizando a metodologia do Lucro do Empreendimento (*Venture Profit*), que exprime o lucro definido pela vantagem de se investir em um processo com risco comercial inerente, ao invés de um investimento com taxa de retorno definida a risco zero (AZEVEDO, 2009).

Sendo assim, as Tabelas IX.1 e IX.2 mostram o valor da receita calculada e dos custos calculados, respectivamente, com base em um estudo preliminar similar realizado por Reis (2014) e em valores obtidos em John Bean Technologies Corporation (2008).

Tabela IX.1 – Receita Calculada para o Processo Proposto

Preço do Óleo Essencial de Laranja Hidrodestilado (US\$/t)	Produção de Óleo Essencial de Laranja Hidrodestilado (t/ano)	Receita (US\$/ano)
3.000		1.575.000
3.500	525	1.837.500
4.000		2.100.000

Tabela IX.2 – Custo dos Equipamentos. Fonte: Adaptado de REIS, 2014

Equipamento	Custo (US\$)
Tanques de Armazenamento	7.115,73
Filtros	30.420,83
Bomba	4.102,73
Trocadores de Calor	9.335,31
Caldeira	7.064,88
Secadores	10.925,96
Tanque de Extração	13.500,00
Separador Bifásico	7.064,88
Tanque de Recuperação do Solvente	13.501,52
Tanque de Hidrodestilação	13.501,52
Total:	116.533,36

Sendo assim, ao se multiplicar o total do custo dos equipamentos calculado com os fatores de correção (fator de transporte (f_T) = 1,05; fator de dimensionamento (f_D) = 1,48; e fator de localização (f_L) = 4,1), temos que o custo total é 742.480,65 US\$/ano (REIS, 2014). Com isso, o Lucro do Empreendimento (LE) foi calculado e os valores obtidos dependem do valor da receita. A Figura IX.1, a seguir, mostra os valores do Lucro do Empreendimento calculados. Uma faixa de segurança (-20% e +20% do valor do lucro calculado) foi adicionada aos cálculos. A equação utilizada para esse cálculo foi adaptada da metodologia de Seidel & Seader (2004):

$$LE = 0,453 * R - 0,54 * C$$

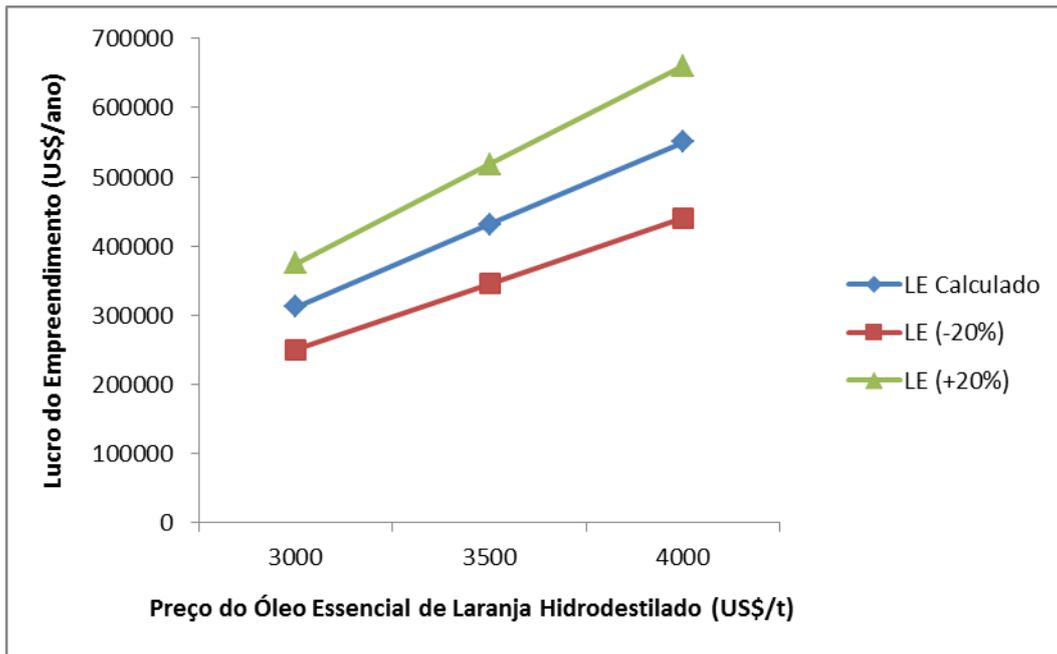


Figura IX.1 – Valores calculados para o lucro do empreendimento.

A partir dos resultados preliminares obtidos, é possível concluir que o projeto proposto com base nos estudos e experimentos realizados, a princípio, é viável. A próxima etapa do projeto é definir um valor de mercado para os outros produtos e avaliar os custos com maior precisão, detalhando as necessidades da planta.

Capítulo 10 - Conclusões

O trabalho desenvolvido neste estudo teve como objetivo principal resolver um problema industrial comum: o tratamento adequado de resíduos industriais. Contudo, poder transformar uma fonte de despesas em lucro, seria a solução ideal. Sendo assim, no decorrer das pesquisas e dos experimentos em laboratório, houve a preocupação em se buscar formas menos dispendiosas de se tratar o resíduo em estudo e, ao mesmo tempo, buscou-se valorizar os produtos obtidos, realizando a caracterização destes e procurando aplicações destes produtos como matéria-prima em outros segmentos industriais.

O teor de óleo essencial em cada lote de resíduo obtido variou bastante, e isso dificultou os cálculos envolvendo o estudo de viabilidade do projeto. Sendo assim, uma pesquisa sobre os motivos dessa variação do teor de óleo essencial no resíduo oleoso inicial deve ser realizada.

O óleo essencial de laranja, obtido a partir da hidrodestilação do resíduo oleoso, possui a composição química muito similar ao óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio. Essa similaridade possibilita a utilização deste como matéria-prima em diversos segmentos industriais. O resultado da cromatografia gasosa mostrou que o óleo essencial de laranja hidrodestilado possui em sua composição 96,7 % de limoneno.

A cera de laranja, obtida a partir do resíduo seco hidrodestilado (realizando-se extração utilizando-se éter de petróleo), possui ponto de fusão em torno de 51,89°C, índice de acidez de $16,6 \pm 1,0$ mg de KOH/g de cera de laranja e índice de saponificação de $97,7 \pm 3,8$ mg de KOH/g de cera de laranja. Análises químicas mais específicas, a exemplo da cromatografia líquida, devem ser realizadas para finalizar a caracterização da cera de laranja. As técnicas utilizadas para remover a cor escura da

cera tiveram resultados satisfatórios, sendo que o método de clarificação por cristalização foi o mais eficiente. A extração de cera de laranja utilizando etanol comercial (95% v/v) se mostrou uma alternativa ao uso de éter de petróleo. Análises químicas e reológicas dos produtos obtidos por essa rota são necessárias para definir se estes possuem características desejáveis.

O resíduo fibroso final possui somente 3,6% de fibra bruta (celulose, hemicelulose e lignina). Existe a necessidade de se realizar análises químicas adicionais para confirmar se a mesma é constituída, predominantemente, de pectina.

O estudo de viabilidade do projeto mostrou que o projeto proposto com base nos estudos e experimentos realizados, a princípio, é viável, baseando-se somente no valor de mercado do óleo essencial de laranja hidrodestilado, ou seja, sem fixar um valor para a cera de laranja e fibras produzidas. A próxima etapa do projeto é definir um valor de mercado para os outros produtos e avaliar os custos com maior precisão, detalhando as necessidades da planta.

Referências Bibliográficas

- 1 - ABNT – norma NBR 6023:2002 Informação e documentação - Referências – Elaboração, página 1 a 24, em vigor desde 2002.
- 2 - ADÃO, Luiz Gonzaga. Tratamento do Efluente Aquoso do Processo de Concentração do Suco de Laranja com Recuperação de Aromas. 1999. 121f. tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 3 - ALVES, Andréa Aparecida Ribeiro. Investigação de Resíduos de Pesticidas Organoclorados e Organofosforados em Óleos Essenciais Cítricos Nacionais Utilizando Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas. 2010. 131f. tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 4 - ARELLANO, D. B., BOTEAGA, D. C. Z., MEGH – indústria e Comércio Ltda (BR/SP), Usina São Francisco S.A. (BR/SP), Universidade Estadual de Campinas (BR/SP), Processo de Clarificação de Cera de Cana-de-Açúcar, Patente Depositada nº C11B 11/00 (2008.01), INPI, 2008.
- 5 - ASSUNÇÃO, Gilson Vitorino de. Caracterização Química e Avaliação da Atividade Larvicida Frente ao *Aedes aegypti* do Óleo Essencial da Espécie *Citrus sinensis* L. Osbeck (Laranja Doce). 2013. 93f. tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão, Maranhão.
- 6 - AZEVEDO, Rose Mary Maduro Camboim de. Avaliação da Conformidade: uma Análise da sua Importância para a Indústria de Sucos de Frutas. 2009. 164f. tese (Mestrado em Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 7 - BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos Essenciais no Brasil: Aspectos Gerais, Desenvolvimento e Perspectivas, editora Química Nova, volume 32, 2009.
- 8 - CABALLERO, B., TRUGO, L.C., FINGLAS, P.M. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, Academic Press, 2ªed, 2008.
- 9 - CAYRES, Caroline Alves. Transformação dos Resíduos de Industrialização de Laranja Pera (*Citrus sinensis* Osbeck) em Farinha para a Obtenção de Biscoito Doce. 2013 109f. tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 10 - CÉSPEDES, Miguel Angel Larrea. Otimização do processo de extrusão da polpa de laranja: modificação das propriedades funcionais e sua aplicação como fonte de fibra alimentar. 1999. 163f. tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos – Área de Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- 11 - CITRUSBR (São Paulo). Associação Nacional de Exportadores de Sucos Cítricos. A Indústria Brasileira de Suco de Laranja. São Paulo, 2011. 37p. 1v. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/index.asp>>. Acesso em: 12 jan. 2014.
- 12 - CTAA (Embrapa – Agroindústria de Alimentos), ISSN 0103 – 6068: Óleos Essenciais e sua Extração por Arraste a Vapor, Documentos CTAA nº 8, 1991.
- 13 - FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Citrus Fruit – Fresh and Processed: Annual Statistics, 2012.
- 14 - FREITAS, S. C., ANTONIASSI, R., SILVA, T. S., FELBERG, I., Coletânea de Métodos Analíticos para Determinação de Fibra, Documentos 113 – Embrapa Agroindústria de Alimentos, ISSN 1516 – 8247, dezembro de 2011.
- 15 - GALANAKIS, C. M. (2012), Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications, revista Trends in Food Science & Technology, vol. 26, pag 68 a 87.

- 16** - GELSLEISTER, K. B., MORAES, J.O., CARCIOFI, B. A. M., Caracterização Físico-química do Óleo Essencial Bruto de Tangerina. Trabalho publicado nos anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química (Búzios). 2012.
- 17** - GIOLITO, I., Apostila de métodos termoanalíticos, IQ/USP, volume 2, 1987.
- 18** - GIUFFRIDA, D., DUGO, P., SALVO, A., SAITTA, M., DUGO, G. (2010), Free Carotenoid and Carotenoid Ester Composition in Native Orange Juices of Different Varieties, revista Fruits, vol. 65.
- 19** - HOSNI, K., ZAHED, N., CHRIF, R., ABID, I., MEDFEI, W., KALLEL, M., BRAHIM, N. B., SEBEI, H. (2010), Composition of peel essential oils from four selected Tunisian Citrus species: Evidence for the genotypic influence, revista Food Chemistry, vol. 123, pag. 1098 a 1104.
- 20** - HUNTER, G. L. K., BROGDEN, W. B. (1966), Analysis of Cold-pressed Orange Oil Paraffin Waxes, revista Phytochemistry, Pergamon Press Ltd., vol. 5, pag. 807 a 809.
- 21** - IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Indicadores: Estatística da Produção Agrícola, Relatório, 2013.
- 22** - IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal – Culturas Temporárias e Permanentes. vol. 37. Relatório, 2010.
- 23** - IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal – Culturas Temporárias e Permanentes. vol. 39. Relatório, 2012.
- 24** - INSTITUTO ADOLFO LUITZ, São Paulo, Métodos físico-químicos para análise de alimentos, quarta edição (primeira edição digital), 2008.
- 25** – JARDIM, I. C. S. F., Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas, Scientia Chromatographica, volume 2, N°1, pag. 13-25, 2010.
- 26** - JOHN BEAN TECHNOLOGIES CORPORATION, Citrus Peel Oil Recovery Systems, 2008.
- 27** - KIM, S., LEE, D. (2014), Toxicity of basil and orange essential oils and their components against two coleopteran stored products insect pests, Journal of Asia-Pacific Entomology, vol. 17, pag 13 a 17.
- 28** - KOSTER KEUNEUN (Holanda) (Ed.). Orange Wax: Refined and Deodorized. [s.l]: Whitaker, Clark & Daniels, 1993.
- 29** - LADANIYA, M. S. Citrus Fruit: Biology, Technology And Evaluation, editora Elsevier, 2008.
- 30** - LIN, C., SHEU, S., HSU, S., TSAI, Y. (2010), Determination of Bactericidal Efficacy of Essential Oil Extracted from Orange Peel on the Food Contact Surfaces, revista Food Control, vol. 21, pag. 1710 a 1715.
- 31** - LÓPEZ-MUÑOZ, G. A., BALDERAS-LÓPEZ, J. A. (2014), Photothermal Characterization of Citrus Essential Oils and Their Derivatives, Thermochimica Acta, vol. 579, pag. 40 a 44.
- 32** - MARQUES, Simone Silveira Van Boekel Alexandre. Transformação dos Resíduos de Industrialização de Laranja Pera (*Citrus sinensis* Osbeck) em Farinha Desidratada e Extrudada para Alimentação. 2012. 108f. tese (Doutorado em Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 33** - MIRABELLA, N., CASTELLANI, V., SALA, S. (2014), Current options for the valorization of food manufacturing waste: a review, Journal of Cleaner Production, vol. 65, pag 28 a 41.
- 34** - MOO-HUCHIN, V. M., MOO-HUCHIN, M. I., ESTRADA-LEÓN, R. J., CUEVAS-GLORY, L., ESTRADA-MOTA, I. A., ORTIZ-VÁZQUEZ, E., BETANCUR-ANCONA, D., SAURI-DUCH, E. (2015), Antioxidant compounds, antioxidant activity and phenolic content in peel from three tropical fruits from Yucatan, Mexico, revista Food Chemistry, vol. 166, pag. 17 a 22.
- 35** - MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., Análise Térmica de Materiais, editora Artliber, 2009.

- 36** - NEVES, M. F., O Retrato da Citricultura Brasileira, Elaboração e edição por Markestrat, 2010.
- 37** - REIS, A. M. (2014), Estudo de um Processo para a Purificação de Cera de Laranja, Monografia de Conclusão de Graduação. Escola de Química – UFRJ.
- 38** - REZZADORI, K., BENEDETTI, S., AMANTE, E. R. (2012), Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products (review), Food and Bioproducts Processing, vol. 90, pag 606 a 614.
- 39** - RIZZO, Márcia de Mathias. Caracterização Físico-química de Materiais de Esculturas de Cera do Museu Alpino. 2008. 135f. tese (Mestrado em Química na Área de Físico-química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 40** - ROCHA, Janaina Cardozo da. Obtenção de Inibidores de Corrosão a partir de Extratos de Produtos Naturais. 2013. 90f. tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 41** - SANTOS, Adailson da Silva. Análise Técnica, Econômica e de Tendências da Indústria Brasileira de Óleos Essenciais. 2001. 240f. tese (Mestrado em Ciências na Área de Gestão e Inovação Tecnológica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- 42** - SANTOS, A. S., BIZZO, H. R., ANTUNES, A. M. S., D'AVILA, I. A. (2006), A proteção patentária na utilização de óleos essenciais e compostos terpênicos para o desenvolvimento tecnológico e industrial, revista Brasileira de Plantas Mediciniais (Botucatu), vol. 8, nº 4, pag. 14 a 22.
- 43** - SANTOS, Joana Rosa. Determinação do Teor de Fibra Alimentar em Produtos Hortofrutícolas. 2013. 63f. tese (Mestrado em Engenharia Alimentar) Universidade de Lisboa, Lisboa.
- 44** - SEAB/DERAL (Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento e Departamento de Economia Rural). Fruticultura - Análise da Conjuntura Agropecuária. Dezembro de 2012. Relatório. pag 11.
- 45** - SEIDER, W. D., SEADER, J. D. & LEWIN, D. R. Product & Process Design Principals: Synthesis, Analysis and Evaluation. 2nd Ed. Wiley. India, 2009.
- 46** - SILVA, Lidércia Cavalcanti Ribeiro Cerqueira. Desenvolvimento de Estratégias Analíticas para Determinação de Flavanonas e Psoraleno por CLAE-DAD em Sucos de Laranjas de Diferentes Procedências. 2009. 146f. tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Bahia.
- 47** – SILVA, C.A.; LIMA, C.A.; COSTA D.S. Caracterização química do óleo essencial da casca do *Citrus sinensis* obtido por hidrodestilação em aparelho Clevenger. Belém-PA, 2010
- 48** - SILVEIRA, J. C., BUSATO, N. V., COSTA, A. O. S., JUNIOR, E. F. C. (2012), Levantamento e Análise de Métodos de Extração de Óleos Essenciais, Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer (Goiânia), vol. 8, nº 15, pag. 2038.
- 49** - SOUSA, Aline Ellen Duarte de. Atividade Antifúngica de Óleos Vegetais no Controle de Podridão-por-fusarium em Melão e Fusariose em Abacaxi. 2010. 78f. tese (Mestrado em Agronomia: Fitotecnia com Área de Concentração em Tecnologia e Fisiologia Pós-colheita de Frutos e Hortaliças Tropicais) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Rio Grande do Norte.
- 50** - SOUZA, F. L. P., PERES, L. M. L. (2014), Estudo preliminar do aproveitamento da cera de laranja, Projeto Final de Conclusão de Graduação. Escola de Química – UFRJ.
- 51** - TITA, Marcelo Luiz. Identificação dos Componentes do Óleo Essencial de Laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) e Proposição de Procedimentos Industriais para a Obtenção de Produtos Diferenciados. 2011. 102f. tese (Mestrado em Química – Área de concentração: Química Tecnológica) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- 52** - TRÊS, M. V., FRANCHESCHI, E., BORGES, G. R., DARIVA, C., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., CORAZZA, M. L. (2007), Influência da temperatura na solubilidade de β -caroteno em solventes

orgânicos à pressão ambiente, revista Ciência e Tecnologia de Alimentos (Campinas), vol. 27, nº 4, pag. 737 a 743.

53 - VELÁZQUEZ-NUÑEZ, M. J., AVILA-SOSA, R., PALOU, E., LÓPEZ-MALO, A. (2013), Antifungal activity of orange (*Citrus sinensis* var. Valencia) peel essential oil applied by direct addition or vapor contact, revista Food Control, vol. 31, pag. 1 a 4.

54 - VIUDA-MARTOS, M., RUIZ-NAVAJAS, Y., FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J., PÉREZ-ÁLVAREZ, J. (2008), Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils revista Food Control, vol. 19, pag. 1130 a 1138.

55 - WARTH, Albin H. The chemistry and technology of waxes. 2ª Ed. New York (US): Reinhold Publishing Corporation, 1956.

56 - YAMANAKA, H. T. Sucos cítricos. Companhia de Saneamento Ambiental – CETESB. 2005. 48p. São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.

ANEXO I - Gráficos das Análises de Termogravimetria (TGA)

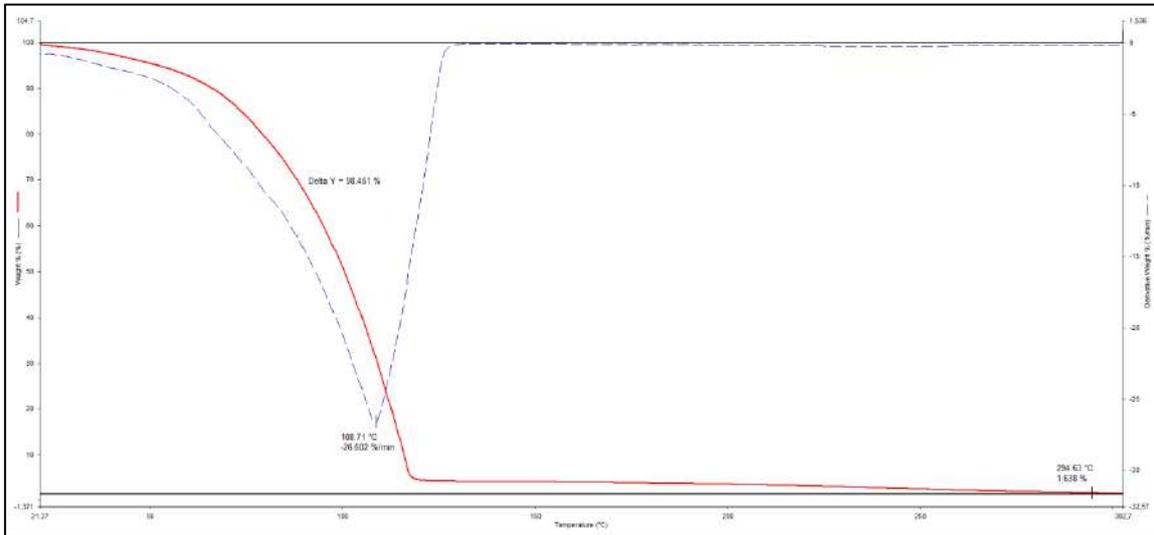


Figura AI.1 – Gráfico de TGA do óleo essencial de laranja prensado a frio (padrão).

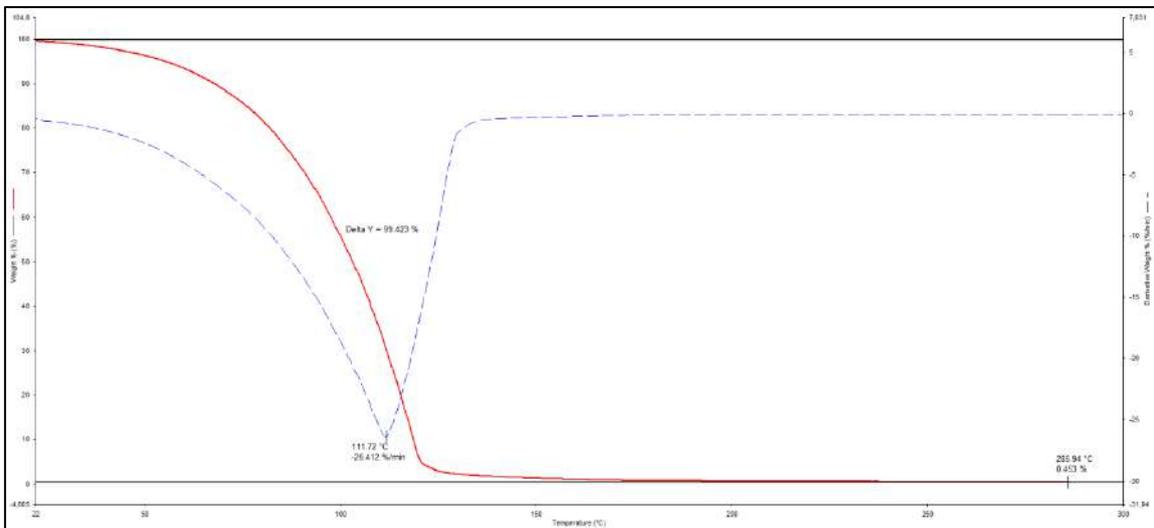


Figura AI.2 – Gráfico de TGA do óleo essencial de laranja hidrodestilado (recuperado).

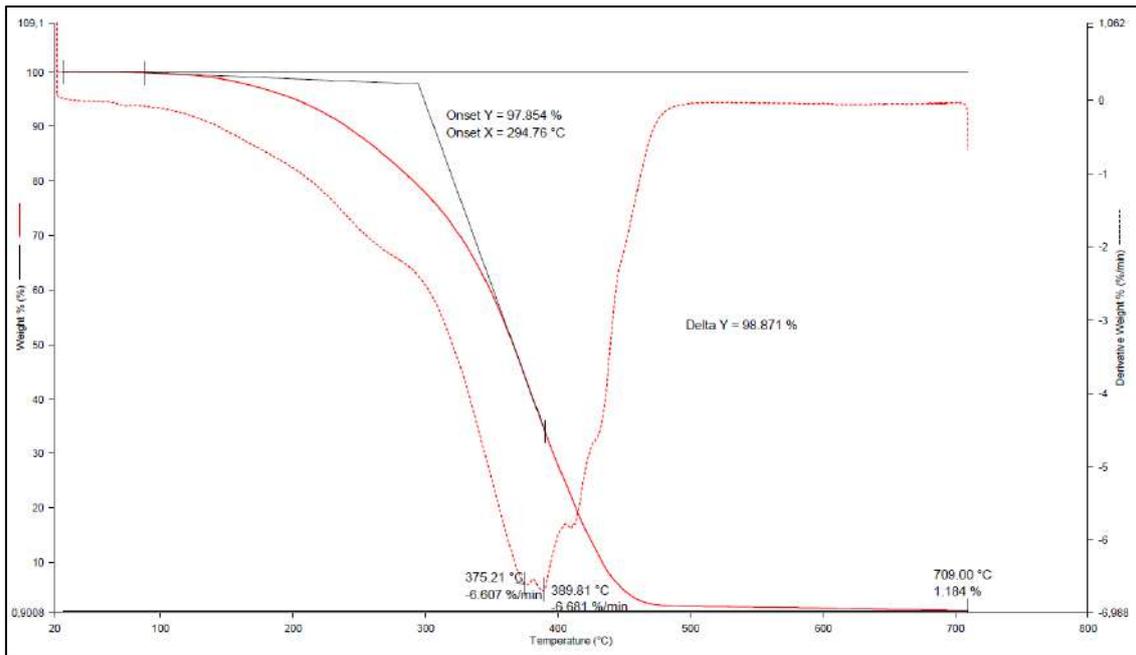


Figura AI.3 – Gráfico de TGA da cera de laranja obtida por extração utilizando éter de petróleo.

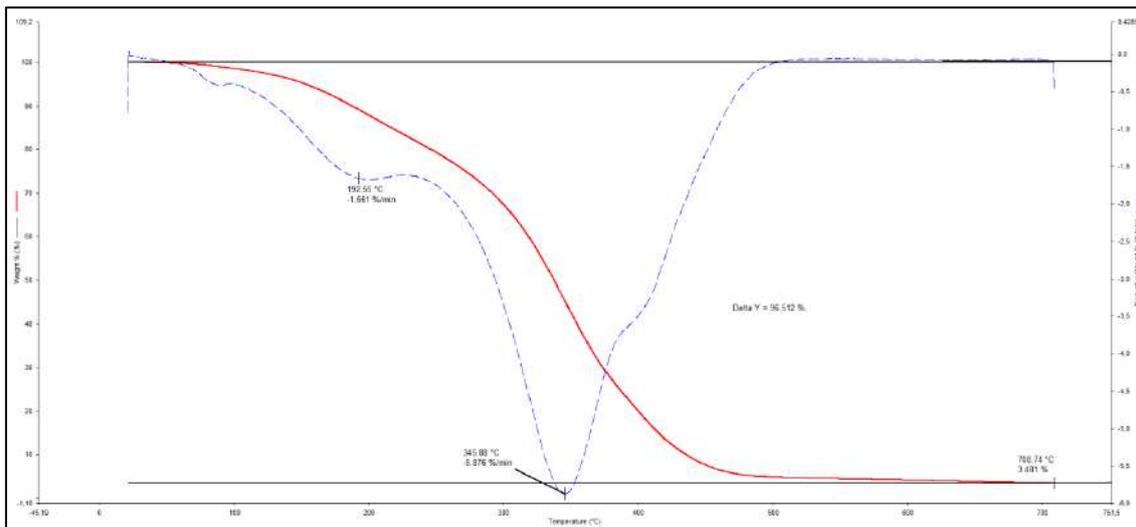


Figura AI.4 – Gráfico de TGA da cera de laranja obtida por extração utilizando etanol comercial.

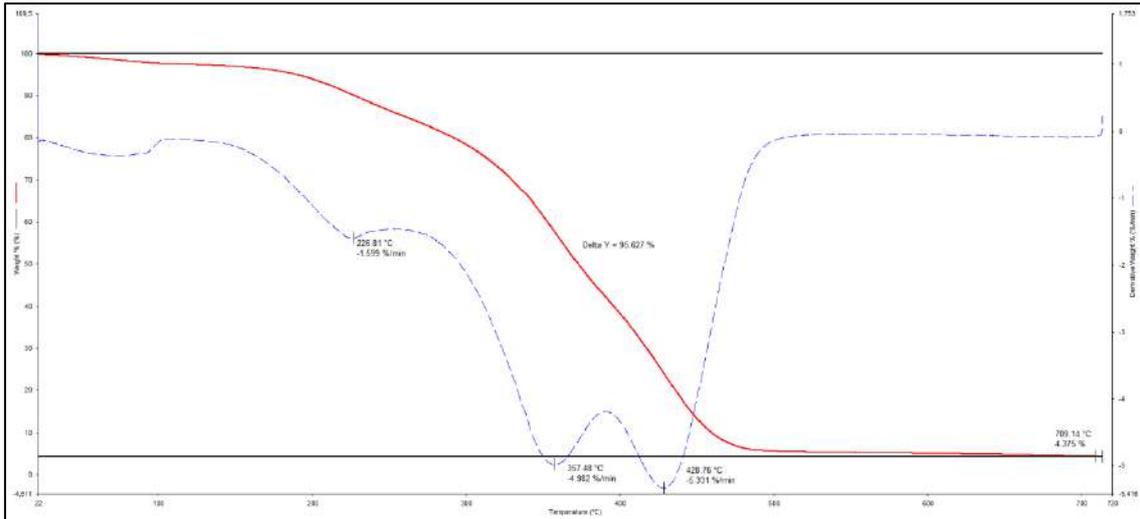


Figura A1.5 – Gráfico de TGA do resíduo fibroso obtido por extração utilizando éter de petróleo.

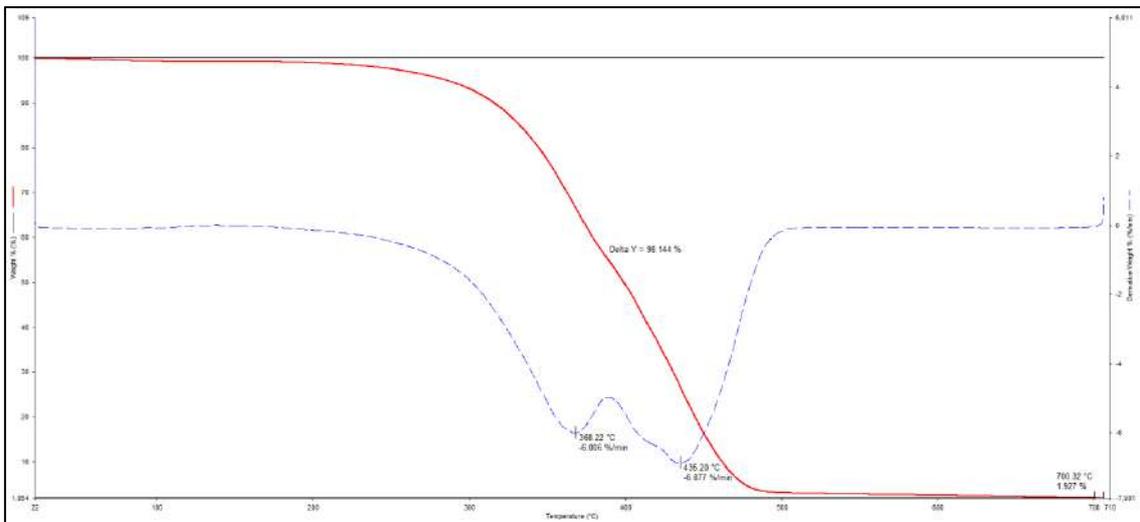


Figura A1.6 – Gráfico de TGA do resíduo fibroso obtido por extração utilizando etanol comercial.

ANEXO II – Gráficos das Análises de DSC

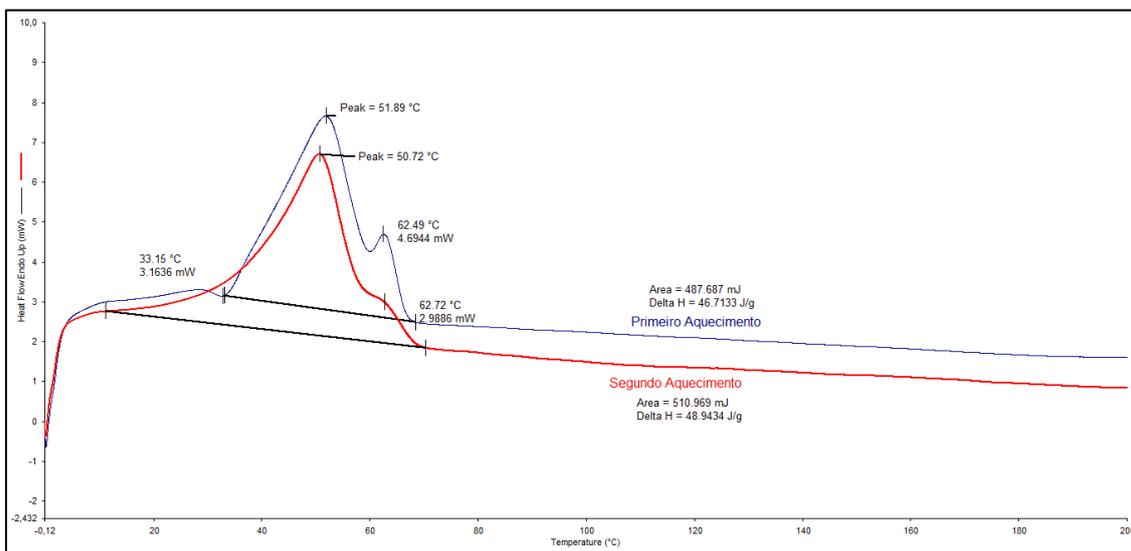


Figura AII.1 – Gráfico de DSC da cera de laranja obtida por extração utilizando éter de petróleo.

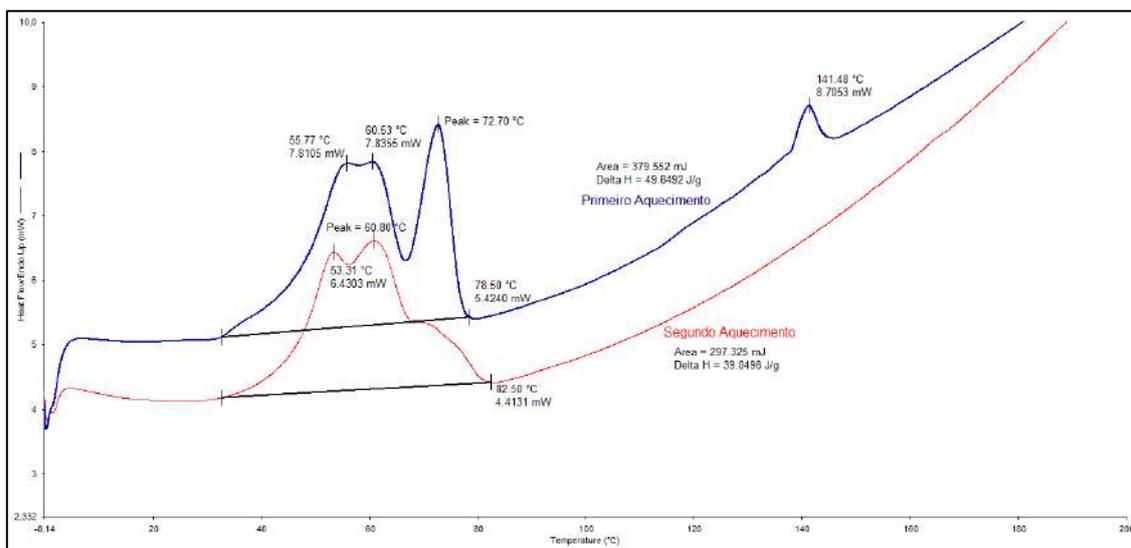


Figura AII.2 – Gráfico de DSC da cera de laranja obtida por extração utilizando etanol comercial.

ANEXO III - Gráficos das Análises de Cromatografia Gasosa dos Óleos Essenciais

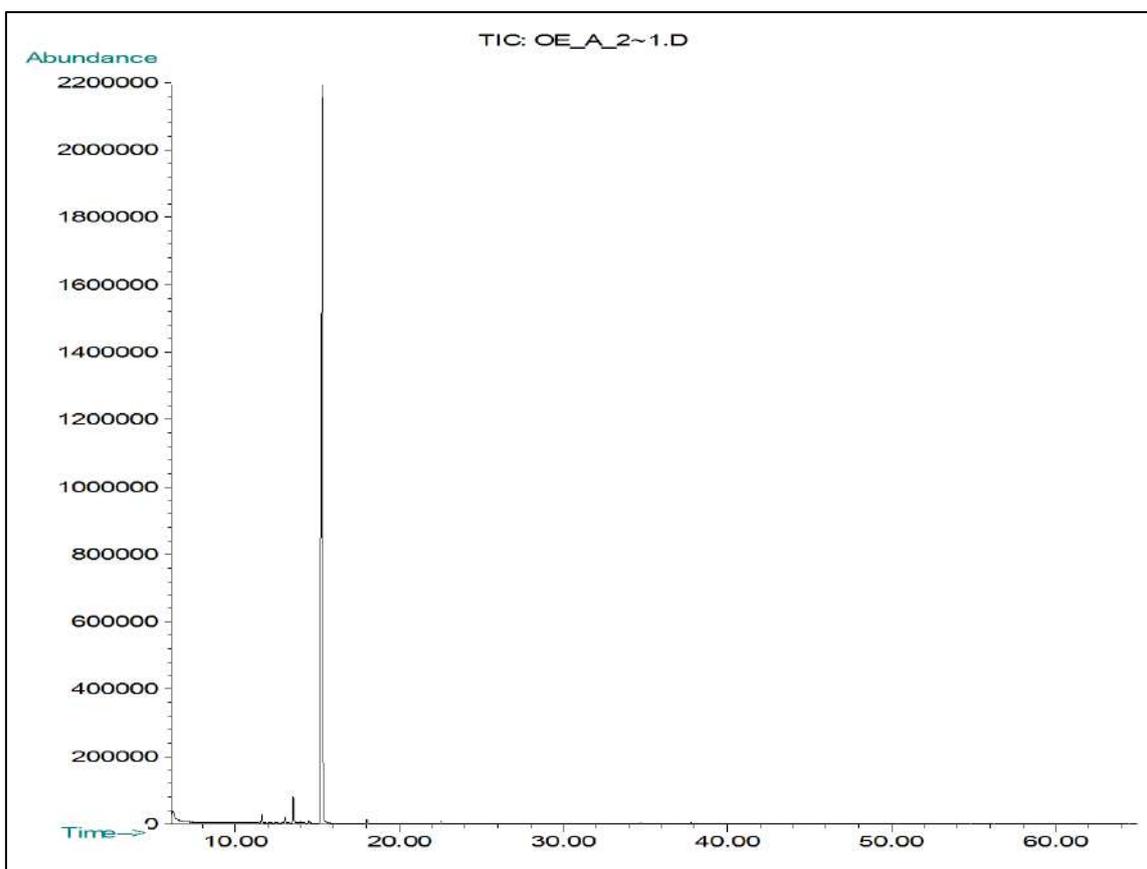


Figura AIII.1 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por hidrodestilação.

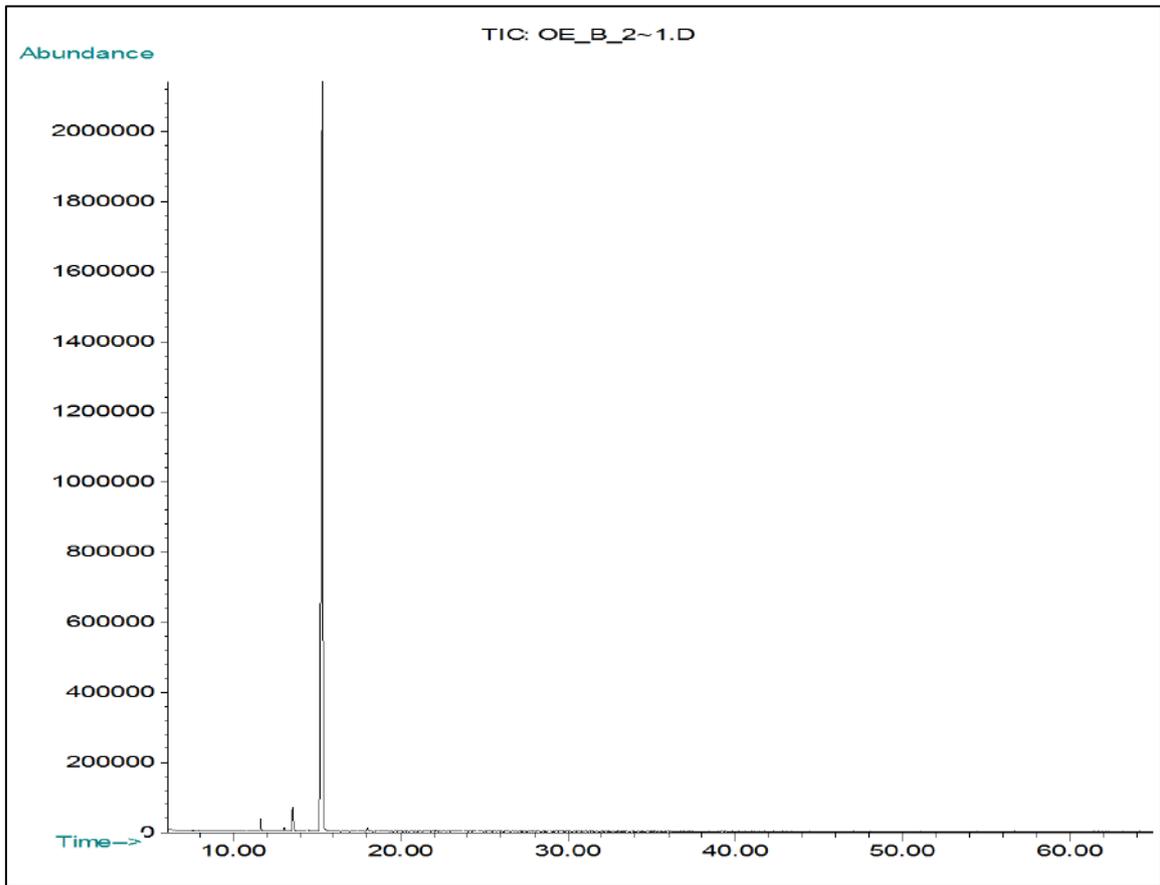


Figura AIII.2 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio.

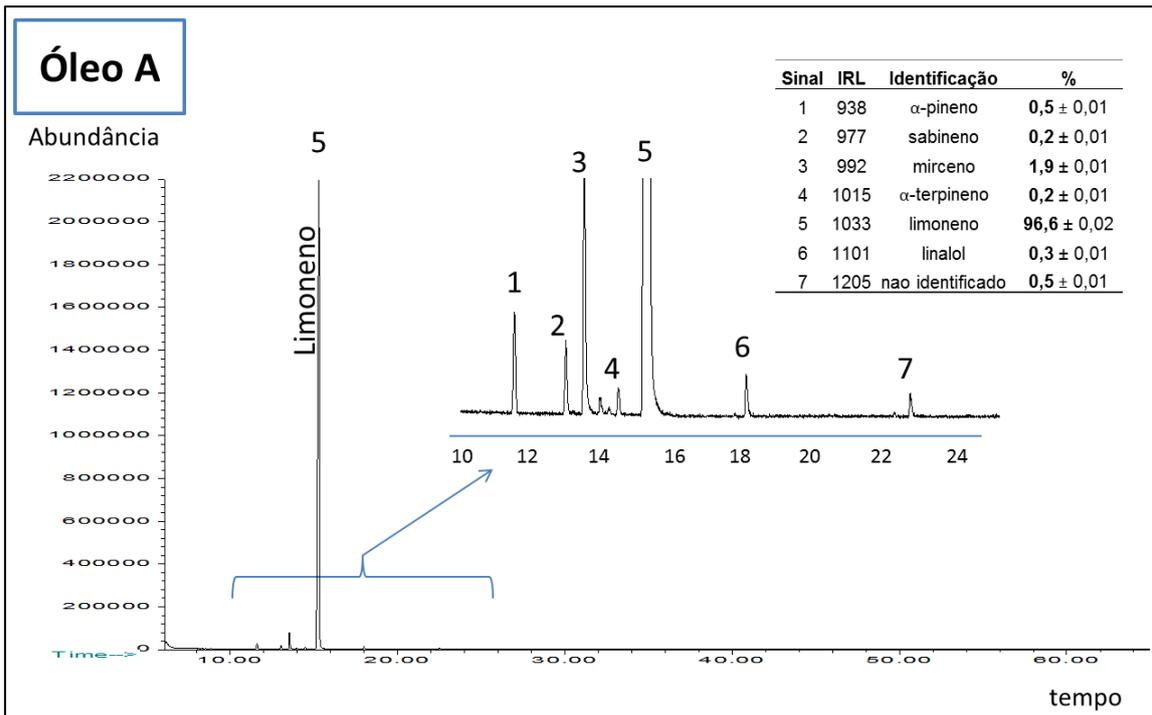


Figura AIII.3 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por hidrodestilação (em detalhes).

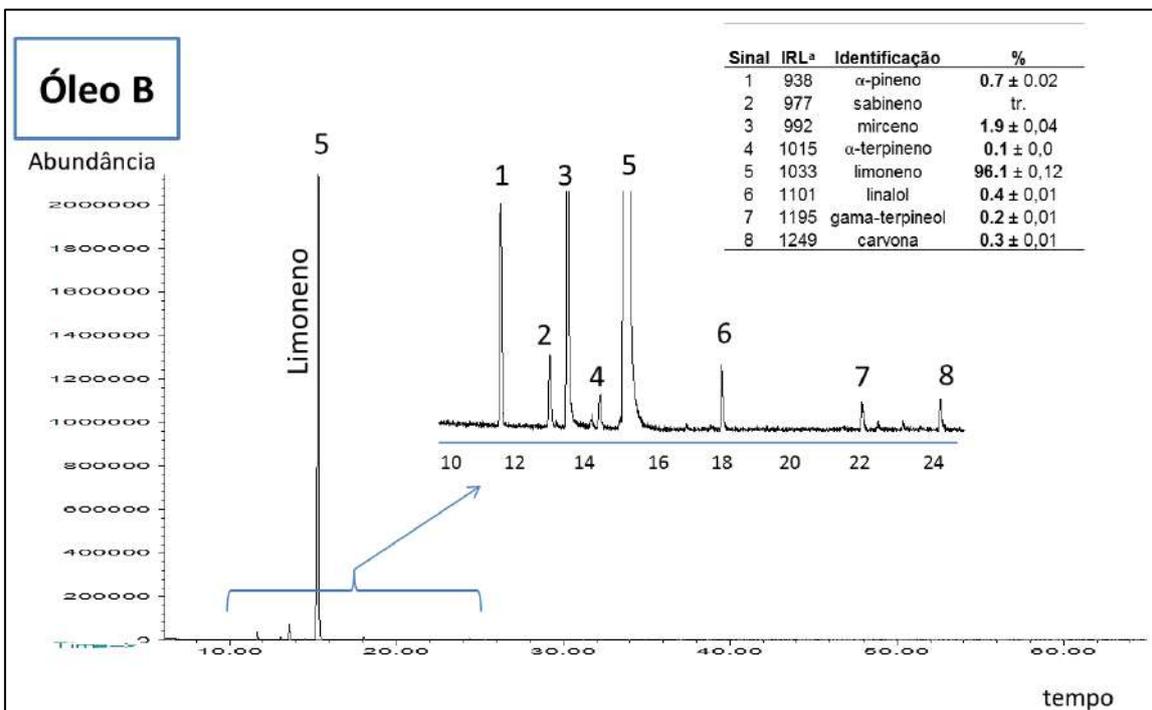


Figura AIII.4 – Gráfico obtido pela análise cromatográfica em fase gasosa de óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio (em detalhes).