

REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DE FRUTA: LARANJA, UVA E MAÇÃ DENTRO DO CONCEITO DE BIORREFINARIA

RESUMO

O processamento de sucos, licores, sidras e vinhos geram grandes quantidades de resíduos agroindustriais (bagaço de fruta) após algumas operações unitárias como prensagem, fermentação e filtração (aproximadamente 25 a 45% do peso da fruta). Este bagaço é rico em compostos de alto valor industrial, como pectina e compostos fenólicos. Muitos estudos avaliam a extração desses produtos de maneira isolada. No entanto, a maioria dos processos abordados não são focados em metodologias sustentáveis ou englobam o conceito de biorrefinaria. Assim, este artigo de revisão tem como objetivo investigar o potencial tecnológico do bagaço de laranja, uva e maçã dentro de uma perspectiva de biorrefinaria para a extração de compostos fenólicos e pectina. As frutas foram escolhidas devido ao amplo mercado de bebidas que protagonizam. Estratégias ecologicamente corretas serão brevemente elucidadas dentro dessa perspectiva, como solventes eutéticos profundos naturais (NADES), ultrassom e extração por líquido pressurizado. Através desse levantamento, conclui-se que há o potencial de resíduos de frutas oriundos da indústria de bebidas para recuperação de compostos através de tecnologia limpa.

INTRODUÇÃO

O consumo global de suco e néctar em 2017 atingiu 36 bilhões de litros, com predominância de consumo pela União Europeia (UE), com 9.187 milhões de litros¹. A produção mundial de maçã em 2020 atingiu 86 milhões de toneladas, enquanto a produção de laranja e uva atingiu 75 e 78 milhões de toneladas, respectivamente². De acordo com o mais recente AIJN Market Report¹, a laranja ainda figura como o melhor sabor no mercado europeu de sucos (36,5%), seguido por sabores mistos (19,2%) e maçã (15,7%).

Dentro desse cenário, um dos desafios é o descarte do bagaço do processamento das bebidas de maçã, laranja e uva. Esse resíduo, que representa cerca de 25 a 45% do peso dos frutos³, pode ser classificado como subproduto e encaminhado para processamento posterior, pois mantém compostos cuja recuperação pode ser interessante para outras indústrias alimentícias, químicas e farmacêuticas. As biorrefinarias surgem a partir da necessidade de concentrar o local de transformação dessa matéria-prima recuperada de outros processos industriais, utilizando tecnologias sustentáveis, em especial, as biomassas lignocelulósicas aparecem como principal fonte de biomassa de segunda geração, para abastecimento das biorrefinarias⁴.

Assim, este resumo de revisão tem como objetivo explorar o estado da pesquisa da recuperação de compostos de alto valor na perspectiva de uma biorrefinaria de bagaço de frutas. Além disso, resume os potenciais compostos de alto valor que podem ser recuperados do bagaço e perspectivas de aplicação.

OBJETIVO

Objetivo geral: Revisar produções científicas na área de biorrefinaria a partir de matérias-primas de segunda geração na indústria de bebidas. Objetivos específicos: Revisar conceitos e estratégias para projeção de uma biorrefinaria; Explorar o potencial de recuperação de compostos de alto valor de cada resíduo de processamento; Abordar métodos de extração sustentáveis; e Analisar tendências para aplicação desses extratos.

POTENCIAL DO BAGAÇO AGRO-INDUSTRIAL

Em geral, o suco de laranja pode ser obtido por prensagem mecânica, seguida da etapa de acabamento onde os sólidos remanescentes são separados da fração líquida por meio de uma tela de aço inoxidável e uma prensa-rosca⁵. A casca de laranja restante é o principal resíduo agroindustrial desse processamento. Após a extração aquosa combinada com ultrassom e micro-ondas, do resíduo de casca (20 % do peso da fruta), Boukroufa e colaboradores⁶ foram capazes de recuperar 4 kg de pectina, 346 g de óleo essencial e 11,71 g equivalente de ácido gálico (EAG) de compostos fenólicos.

Há um interesse especial na recuperação do óleo essencial da casca de laranja, composto por limoneno como principal terpeno (95%) e mirceno (1,7 %)⁷. O óleo essencial compreende de 1 a 2% da composição da casca de laranja⁶. No entanto, mesmo após sua extração, esse resíduo pode ser fonte de compostos fenólicos. Na casca de laranja descartada pela indústria de sucos, a hesperidina é a mais abundante, enquanto narirutina, tangeritina, hesperetina e diosmetina também podem ser identificadas nos extratos⁸, o que corrobora com o conceito de biorrefinaria⁷.

Para o suco de maçã, a fruta é desintegrada e a polpa é submetida a pressão mecânica através de telas perfuradas. O sumo obtido pode ser despectinizado, podendo passar por operações de clarificação e filtração⁹. As mesmas etapas são seguidas para a produção de sidra onde após a despectinização, o mosto é transferido para o fermentador¹⁰.

Quanto aos compostos fenólicos encontrados no suco de maçã, a principal classe fenólica corresponde aos flavonóides e, dentro deste grupo, 70% correspondem aos flavanóis, 15% dihidrocalconas e 11% flavonóis¹⁰.

Na literatura, muitos estudos vêm explorando o potencial do bagaço de maçã para a recuperação de compostos fenólicos. Na produção de sidras, por exemplo, pode ser interessante reincorporar o bagaço no próprio processamento. Segundo Bortolini e colaboradores¹⁰, a adição de bagaço imobilizado durante a fermentação da sidra aumenta o teor de açúcares e nitrogênio no mosto. Melhora a cinética da fermentação e pode evitar paradas durante o processo de fermentação devido à falta desses elementos¹¹. Esses extratos também podem apresentar atividade antimicrobiana, como visto por Zardo e colaboradores¹², que otimizaram o processo de extração de compostos fenólicos do bagaço de maçã Gala, apresentando atividade antimicrobiana com crescimento reduzido de *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e *Salmonella enterica*. O efeito antimicrobiano foi atribuído principalmente às altas quantidades de epicatequina, procianidinas e quercetina.

Suco de uva e vinhos são mercados de interesse para as biorrefinarias. O suco de uva pode ser obtido através de métodos de arraste a vapor¹³, enquanto para a produção de vinho, o esmagamento e inóculo permitem a fermentação do mosto¹⁴. Os flavanóis

encontrados no suco de uva são a catequina e a epicatequina, enquanto entre as antocianinas destacam-se a malvidina-3-glicosídeo, as petunidinas, as peonidinas e as cianidinas^{15 16}. As antocianinas, em particular, apresentam baixa estabilidade durante um longo período de armazenamento¹³.

A pectina é um produto valioso obtido a partir de casca de laranja^{6 17}, bagaço de maçã^{18 19} e bagaço de uva^{20 21}. Os rendimentos médios presentes nestes bagaços são de 18%, 23% e 6%, para bagaço de laranja, maçã e uva, respectivamente^{20 18 6}. Porém, esses valores podem variar de acordo com o método de extração aplicado e a variedade do fruto.

Após a extração fenólica, a pectina é o seguinte composto de interesse dentro de uma biorrefinaria de resíduos de frutas. Para recuperar a pectina, o bagaço é submetido a uma extração a alta temperatura em meio aquoso ácido. O ácido cítrico pode ser uma opção sustentável para aumentar a acidez do meio aquoso ($\text{pH} \cong 2$)²⁰. A extração pode ocorrer nessas condições de 1 a 3 horas¹⁸. A fração sólida (fração lignocelulósica) é separada da pectina dissolvida no meio aquoso. A pectina é precipitada da porção líquida adicionando 2 volumes de etanol anidro frio e mantida a 4°C durante a noite.

Com relação a aplicações, hidrogel de pectina/gelatina carregado com curcumina mostrou resultados potenciais na cicatrização de feridas²². A pectina também é encontrada como uma matriz para adesivos de liberação transdérmica de drogas, como hidrogel de pectina/celulose bacteriana carregado com ibuprofeno²³.

Panic e colaboradores¹⁷, Benvenuti e colaboradores²⁴ e Gómez e colaboradores²⁵ publicaram estudos relevantes sobre a utilização de métodos e tecnologias limpas para obtenção desses compostos de alto valor agregado, para casca de laranja, bagaço de jaboticaba e purê de banana, respectivamente. Nota-se que a combinação de solventes eutéticos profundos naturais (NADES) e tecnologias limpas (ultrassom, líquido pressurizado) pode promover a extração de compostos fenólicos e pectina de uma maneira mais sustentável. O ultrassom é uma tecnologia emergente em que a emissão de energia por um transmissor para um receptor vibra as moléculas de ar e provoca os efeitos de compressão e rarefação²⁶. Em meio líquido, esses ciclos de compressão e rarefação causam as bolhas de cavitação, causando o cisalhamento das células próximas²⁷. Com a extração por líquido pressurizado, o processo demanda de menos solvente, e podem ser aplicados solventes menos poluentes. A temperatura pode variar de 20 a 200 °C e a pressão entre 35 e 200 bar. O tempo de cada ciclo pode variar de 10 a 30 minutos^{28 29}.

A partir do bagaço de fruta, mesmo após a recuperação de compostos fenólicos e pectina, a fração lignocelulósica persiste, onde compostos de interesse podem ser recuperados. O resíduo de grão de café, rico em hemicelulose, apresenta potencial para produção de xilanase, a partir da fermentação em estado sólido com *Aspergillus niger*, com posterior aplicação da enzima para clarificação de sucos de fruta³⁰.

Melikoglu e colaboradores³¹ produziram nanocelulose cristalina (NCC) de bagaço de maçã com tamanho médio de partícula de 20 nm e formato de agulha. Kian e colaboradores³² exploraram o potencial do caule da oliveira, obtendo entre 10 a 15% de rendimento de NCC enquanto Coelho e colaboradores³³ obtiveram um rendimento de 10% a partir de bagaço de uva. Ambos os NCC mostraram potencial para reforço da estrutura do biofilme.

CONCLUSÃO

Através desse levantamento de referenciais teóricos, é possível concluir que as matérias-primas de segunda geração, oriundas do bagaço de descarte de indústrias de bebidas, são aptas para alimentar um modelo de biorrefinaria.

Os bagaços de laranja, maçã e uva mantêm compostos fenólicos e pectina após o processamento, que podem ser recuperados através de métodos mais sustentáveis e com tecnologia limpa, e incorporados em outro processo. Além disso, a fração lignocelulósica que persiste após as extrações pode ser utilizada na produção de nanocelulose.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. AIJN-European Fruit Juice Association 2018. Liquid Fruit Market Report Disponível em: <https://aijn.eu/en/publications/market-reports-1/publication-2>. Acesso: 04 Jan. 2021.
2. FAOSTAT. Statistical Database. Disponível em: http://www.fao.org/faostat/en/#data/OA_. Acesso: 04 Jan 2021.
3. WALDBAUER, K.; MCKINNON, R.; KOPP, B. Apple Pomace as Potential Source of Natural Active Compounds. **Planta Medica**, vol. 83, no. 12–13, p. 994–1010, 2017. <https://doi.org/10.1055/s-0043-111898>.
4. HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Moving towards the second generation of lignocellulosic biorefineries in the EU: Drivers, challenges, and opportunities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 101, no. June 2018, p. 590–599, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.041>.
5. PEREZ-CACHO, Pilar Ruiz; ROUSEFF, Russell. Processing and storage effects on orange juice aroma: A review. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 56, n. 21, p. 9785-9796, 2008.
6. BOUKROUFA, Meryem et al. Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 72-79, 2015.
7. HILALI, Soukaina et al. Green extraction of essential oils, polyphenols, and pectins from orange peel employing solar energy: Toward a zero-waste biorefinery. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 13, p. 11815-11822, 2019.
8. BARRALES, Francisco Manuel et al. Recovery of phenolic compounds from citrus by-products using pressurized liquids—An application to orange peel. **Food and Bioproducts Processing**, v. 112, p. 9-21, 2018.
9. NOGUEIRA, A. et al.. Efeito do processamento no teor de compostos fenólicos em suco de maçã. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, v. 9, n. 3, p. 7, 2003.
10. BORTOLINI, D. G. et al. A new approach to the use of apple pomace in cider making for the recovery of phenolic compounds. **LWT-Food science and Technology**, vol. 126, p. 109316, 2020. DOI 10.1016/j.lwt.2020.109316.
11. ALBERTI, A. et al. Distribution of phenolic compounds and antioxidant capacity in apple tissues during ripening. **Journal of Food Science and Technology**, vol. 54, no. 6, p. 1511–1518, 2017. <https://doi.org/10.1007/s13197-017-2582-z>.
12. ZARDO, D. M. et al. Influence of solvents in the extraction of phenolic compounds with antibacterial activity from apple pomace. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, vol. 00, no. 00, p. 1–9, 2020. DOI 10.1080/01496395.2020.1744652.
13. MENDES LOPES, M. L. et al. Grape juice obtained using steam extraction and other small-scale extraction methods: phenolic content, antioxidant capacity and stability during storage. **International Journal of Food Science and Technology**, vol. 51, no. 7, p. 1696–1702, 2016. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13144>.

14. CASTILHOS, M. B. M. et al. Influence of two different vinification procedures on the physicochemical and sensory properties of Brazilian non-Vitis vinifera red wines. **LWT - Food Science and Technology**, vol. 54, no. 2, p. 360–366, 2013. DOI 10.1016/j.lwt.2013.06.020.
15. DA SILVA, M. J. R. et al. Grape juices produced from new hybrid varieties grown on Brazilian rootstocks–Bioactive compounds, organic acids and antioxidant capacity. **Food chemistry**, 2019, 289: 714-722.
16. CAPANOGLU, E. et al. Changes in polyphenol content during production of grape juice concentrate. **Food Chemistry**, vol. 139, no. 1–4, p. 521–526, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.023>.
17. PANIĆ, Manuela et al. Natural deep eutectic solvent as a unique solvent for valorisation of orange peel waste by the integrated biorefinery approach. **Waste Management**, v. 120, p. 340-350, 2021.
18. DRANCA, Florina; VARGAS, Maria; OROIAN, Mircea. Physicochemical properties of pectin from Malus domestica ‘Fälticeni’ apple pomace as affected by non-conventional extraction techniques. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 105383, 2020.
19. SHIVAMATHI, C. S. et al. Optimization of ultrasound assisted extraction of pectin from custard apple peel: Potential and new source. **Carbohydrate polymers**, v. 225, p. 115240, 2019.
20. SPINEI, Mariana; OROIAN, Mircea. The Influence of Extraction Conditions on the Yield and Physico-Chemical Parameters of Pectin from Grape Pomace. **Polymers**, v. 14, n. 7, p. 1378, 2022.
21. MINJARES-FUENTES, R. et al. Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach. **Carbohydrate polymers**, v. 106, p. 179-189, 2014.
22. BOSTANCI, Nazlı Seray et al. pH responsive release of curcumin from photocrosslinked pectin/gelatin hydrogel wound dressings. **Materials Science and Engineering: C**, p. 112717, 2022.
23. KRATHUMKHET, Nattinee; IMAE, Toyoko; PARADEE, Nophawan. Electrically controlled transdermal ibuprofen delivery consisting of pectin-bacterial cellulose/polypyrrole hydrogel composites. **Cellulose**, v. 28, n. 18, p. 11451-11463, 2021.
24. BENVENUTTI, Laís; ZIELINSKI, Acácio Antonio Ferreira; FERREIRA, Sandra Regina Salvador. Pressurized aqueous solutions of deep eutectic solvent (DES): A green emergent extraction of anthocyanins from a Brazilian berry processing by-product. **Food chemistry: X**, v. 13, p. 100236, 2022.
25. GÓMEZ, Analia Verónica et al. Microwave-assisted extraction of soluble sugars from banana puree with natural deep eutectic solvents (NADES). **Lwt**, v. 107, p. 79-88, 2019.
26. O’BRIEN JR, William D. Ultrasound–biophysics mechanisms. **Progress in biophysics and molecular biology**, v. 93, n. 1-3, p. 212-255, 2007.
27. TIWARI, B. K.; O’DONNELL, C. P.; CULLEN, P. J. Effect of non thermal processing technologies on the anthocyanin content of fruit juices. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 20, no. 3–4, p. 137–145, 2009. DOI 10.1016/j.tifs.2009.01.058.
28. TURNER, C., WALDEBÄCK, M. **Separation extraction and concentration processes in the food, beverage and nutraceutical industries**, in: S. Rizvi (Ed.), in: **Series in Food Science, Technology and Nutrition**, vol. 202, Woodhead Publishing, Cambridge, 2010.
29. RICHTER, B. E. et al. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. **Analytical Chemistry**, vol. 68, no. 6, p. 1033–1039, 1996. <https://doi.org/10.1021/ac9508199>.
30. RAVINDRAN, Rajeev; WILLIAMS, Gwilym A.; JAISWAL, Amit K. Spent coffee waste as a potential media component for xylanase production and potential application in juice enrichment. **Foods**, v. 8, n. 11, p. 585, 2019.
31. MELIKOĞLU, Arzu Yalçın; BILEK, Seda Ersus; CESUR, Serap. Optimum alkaline treatment parameters for the extraction of cellulose and production of cellulose nanocrystals from apple pomace. **Carbohydrate polymers**, v. 215, p. 330-337, 2019.
32. KIAN, L. K. et al. Properties and characteristics of nanocrystalline cellulose isolated from olive fiber. **Carbohydrate polymers**, v. 241, p. 116423, 2020.
33. COELHO, Caroline CS et al. Cellulose nanocrystals from grape pomace: production, properties and cytotoxicity assessment. **Carbohydrate polymers**, v. 192, p. 327-336, 2018.