

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Érika Nogueira Muller

**OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE RESÍDUOS DE LARANJA
UTILIZANDO DIFERENTES METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO**

Santa Maria, RS
2023

Érika Nogueira Muller

**OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE RESÍDUOS DE LARANJA UTILIZANDO
DIFERENTES METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de Concentração Engenharia Agroambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Agrícola.**

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius Tres
Coorientador: Prof. Dr. Giovani Leone Zabot

Santa Maria, RS
2023

Muller, Érika
OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE RESÍDUOS DE LARANJA
UTILIZANDO DIFERENTES METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO / Érika
Muller.- 2023.
66 p.; 30 cm

Orientador: Marcus Vinicius Tres
Coorientador: Giovani Leone Zobot
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Agrícola, RS, 2023

1. Casca de laranja 2. Bagaço de laranja 3.
Metodologias de extração 4. Obtenção de compostos I.
Tres, Marcus Vinicius II. Leone Zobot, Giovani III.
Titulo.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, ÉRIKA MULLER, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Dissertação) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Érika Nogueira Muller

**OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE RESÍDUOS DE LARANJA UTILIZANDO
DIFERENTES METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Área de Concentração Engenharia Agroambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Agrícola.**

Aprovada em 26 de janeiro de 2023:

Marcus Vinícius Tres, Prof. Dr. (UFSM)
(Orientador)

Giovani Leone Zobot, Prof. Dr. (UFSM)
(Coorientador)

Carolina Elisa Demaman Oro, Dra. (TransferTech - Gestão de Inovação LTDA)

Viviane Dal-Souto Frescura, Prof.a Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Maria pela sua estrutura, pelo seu corpo docente.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, por ser um lugar de excelência para estudar, e agradeço a todos os professores do Departamento de Engenharia Agrícola, obrigada pelos ensinamentos e orientações.

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Ministério da Educação) pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcus Vinicius Tres pela confiança, incentivo, dedicação e comprometimento na orientação.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Giovani que sempre se fez presente durante a condução do meu trabalho.

À empresa Tadeu sucos de Santiago/RS, pela disponibilidade do material para fazer o desenvolvimento da pesquisa e estudo.

Aos colegas do LAPE, por todo apoio e disponibilidade.

Agradeço ao Maicon Sergio por sua mentoria e conselhos dados durante a condução do trabalho de mestrado, gratidão por todos ensinamentos e paciência.

A minha família que sempre esteve presente, me apoiando e incentivando durante a minha jornada de estudos.

À Deus que sempre iluminou o meu caminho, guiou os meus passos, me dando forças para seguir em frente, me abençoando nessa etapa tão importante em minha vida.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista, que me apoiaram nessa etapa da minha vida.

RESUMO

OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE RESÍDUOS DE LARANJA UTILIZANDO DIFERENTES METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO

AUTORA: Érika Nogueira Muller
ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres
COORIENTADOR: Prof. Dr. Giovani Leone Zobot

Globalmente, quantidades significativas de resíduos de laranja são descartadas incorretamente no meio ambiente. O óleo residual de laranja é uma fonte potencial de compostos de interesse e importantes alternativas com elevados rendimentos de extração têm sido exploradas. Apropriadamente, este estudo investigou a obtenção de compostos com valor agregado a partir dos processos de extração de óleo envolvendo líquidos pressurizados (PLE) e CO₂ supercrítico (SFE-CO₂) em resíduos de laranja. Os resultados foram comparados com o procedimento padrão de Soxhlet. A avaliação dos parâmetros operacionais foi estabelecida com base no ajuste de diferentes condições de processo para pressão (150 e 350 MPa), tempo de reação (20 e 60 minutos) e temperatura (40 e 60 °C). Para a extração PLE, diferentes proporções de etanol/água destilada (50/50, 25/75 e 0/100, m/m) foram investigadas. Os resultados indicaram que os rendimentos mássicos máximos de óleo para casca e bagaço de laranja foram de 37,76% e 43,39%, respectivamente, para o método PLE. O método SFE-CO₂ expressou rendimentos máximos de 0,50% e 0,38% para casca e bagaço, respectivamente. A análise de GC-MS reportou a concentração de compostos bioativos após os diferentes métodos de extração, tais como citronela, limoneno, entre outros. A otimização dos parâmetros operacionais permitiu estabelecer critérios que expressam melhores rendimentos de óleo e tecnologias viáveis para agregar valor aos resíduos vegetais.

Palavras-chave: Resíduos à base de lignocelulose. Desempenho de extração de óleo. Casca de laranja. Bagaço de laranja. Subprodutos à base de plantas.

ABSTRACT

OBTAINING EXTRACTS FROM ORANGE RESIDUES USING DIFERENT METHODOLOGIES OF EXTRACTION

AUTHOR: ÉRIKA NOGUEIRA MULLER
ADVISOR: MARCUS VINIVIUS TRES
COADVISOR: GIOVANI LEONE ZABOT

Globally, significant amounts of orange waste are incorrectly disposed of in the environment. Orange residual oil is a potential source of compounds of interest and important alternatives with high extraction yields have been explored. Appropriately, this study investigated the effects of oil extraction processes involving (PLE) pressurized liquid extraction and (SFE-CO₂) supercritical fluid extraction with CO₂ on orange residues. The results were compared with the standard Soxhlet procedure. The evaluation of the operational parameters was established based on the adjustment of different process conditions for pressure (150 and 350 MPa), reaction time (20 and 60 minutes), and temperature (40 and 60 °C). For the PLE extraction, distinct ethanol/distilled water proportions (50/50, 25/75, and 0/100, w/w) were investigated. The results indicated that the maximum oil yields for orange peel and pomace were 37.76% and 43.39%, respectively, for the PLE method. The SFE-CO₂ method expressed maximum yields of 0.50% and 0.38% for peel and pomace, respectively. The GC-MS analysis reported the concentration of bioactive compounds after the distinct extraction methods such as citronella, limonene, among others. The optimization of operational parameters made it possible to establish criteria that express better oil yields and profitable technologies to add value to plant residues.

Keywords: Lignocellulose-based wastes. Oil extraction performance. Orange peel. Orange pomace. Plant-based by-products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cromatogramas do óleo extraído de casca (A, C e E) e de bagaço (B, D e F) após os métodos de extração Soxhlet (A e B), fluido supercrítico (SFE-CO₂) (C e D) e com líquido pressurizado (PLE) (E e F).....38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Métodos atuais de extração de óleo aplicados a biomassas de laranja.....	15
Tabela 2 – Rendimento de óleo (g, %) da biomassa de casca e bagaço de laranja em diferentes condições operacionais de pressão, tempo de reação e temperatura para extração de óleo com fluido supercrítico (SFE-CO ₂).....	29
Tabela 3 – Rendimento de óleo (g, %) da biomassa da casca de laranja em distintas condições operacionais de pressão, tempo de reação, temperatura e na proporção de etanol/água destilada (m/m) para extração de óleo líquido pressurizado (PLE).....	33
Tabela 4 – Rendimento de óleo (g, %) da biomassa de bagaço de laranja em diferentes condições operacionais de pressão, tempo de reação, temperatura e na proporção de etanol/ água destilada (m/m) para extração de óleo líquido pressurizado (PLE).....	36
Tabela 5 – Tempo de retenção, área e área (%) de compostos indicados por GC-MS para a biomassa da casca de laranja de acordo com o método de extração Soxhlet.....	42
Tabela 6 – Tempo de retenção, área e área (%) de compostos indicados por GC-MS para a biomassa de bagaço de laranja de acordo com o método de extração Soxhlet.....	44

Tabela 7 – Tempo de retenção, área e área (%) de compostos indicados por GC-MS para a biomassa da casca de laranja de acordo com o método de extração com fluido supercrítico (SFE-CO₂).....47

Tabela 8 – Tempo de retenção, área e área (%) de compostos indicados por GC-MS para a biomassa de bagaço de laranja de acordo com o método de extração com fluido supercrítico (SFE-CO₂).....49

Tabela 9 – Tempo de retenção, área e área (%) de compostos indicados por GC-MS para a biomassa da casca de laranja de acordo com o método de extração por líquido pressurizado (PLE).....51

Tabela 10 – Tempo de retenção, área e área (%) de compostos indicados por GC-MS para a biomassa de bagaço de laranja de acordo com o método de extração com líquido pressurizado (PLE).....52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	18
2.1	OBJETIVO GERAL.....	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1	ORIGEM E MORFOLOGIA.....	18
3.2	CARACTERIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS RESIDUAIS..	20
3.3	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E APLICAÇÃO RECENTE.....	22
3.4	PROCESSOS DE EXTRAÇÃO.....	23
3.4.1	Soxhlet.....	24
3.4.2	Extração com fluido supercrítico (SFE).....	24
3.4.3	Extração com líquido pressurizado (PLE).....	25
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	25
4.1	MATERIAL.....	25
4.2	MÉTODOS.....	25
4.2.1	Métodos de extração.....	26
4.2.1.1	Soxhlet.....	26
4.2.1.2	Extração com líquido pressurizado (PLE).....	26
4.2.1.3	Extração com fluido supercrítico (SFE).....	26
4.2.2	Procedimento analítico.....	27
4.2.2.1	GC-MS.....	27
4.2.3	Procedimento estatístico.....	28
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1	RENDIMENTO DE ÓLEO.....	29
5.1.1	SFE-CO ₂	29
5.1.2	PLE.....	33
5.2	GC-MS.....	40
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	55
	REFERÊNCIAS.....	56

1 INTRODUÇÃO

A indústria de sucos de frutas desempenha um papel fundamental na cadeia alimentar global. Anualmente, a produção de citros é superior a 140 milhões de toneladas em todo o mundo (KHAMSAW, SANGTA et al., 2022). A laranja ocupa uma posição de destaque no cenário da produção cítrica. A espécie é amplamente cultivada em todo o mundo e serve de base para a segurança alimentar de milhões de pessoas. Anualmente, a produção de laranja é de aproximadamente 75,4 milhões de toneladas, representando uma participação de mais de 50% da produção global de citros (OWOYEMI et al., 2022)

Globalmente, a produção de laranja representa mais de 10% da produção total de frutas (BONALES-REVUELTA et al., 2022). Com estimativas prósperas para o cenário produtivo para os próximos anos, o sistema agroindustrial deve enfrentar uma nova abordagem global centrada na exploração de tecnologias verdes e, principalmente, na minimização dos resíduos do processamento industrial (SURI et al., 2022). Esse cenário tem sido promovido pelo avanço da Agenda Global 2030 e pelas significativas preocupações ambientais. No entanto, uma diversidade de resíduos gerados pela indústria da laranja é, em grande parte, descartada no meio ambiente todos os anos.

Contextualmente, ainda que a exploração de uma série de aplicações, como ração animal, biocombustíveis, fertilizantes e, principalmente, extração de óleos essenciais tenha sido incentivada pelos novos paradigmas da sustentabilidade, apenas um pequeno fragmento é manejado, resultando em grandes volumes de resíduos com alto potencial de agregação de valor (AYALA et al., 2021). A escassez de tratamentos adequados para esses resíduos causa a contaminação de recursos, como solo e mananciais e a deterioração do potencial químico e biológico da microfauna desses locais (MIRAN et al., 2016). Considerando que a biomassa da laranja representa até 50% do peso do fruto, existe um grande número de materiais ricos em proteínas, açúcares, ácidos orgânicos e óleos essenciais que podem ser reaproveitados (ALVES et al., 2020;

SANTOS et al., 2015). Além disso, esses resíduos são amplamente explorados em biorrefinarias como matéria-prima para o processo de fermentação e produção de componentes bioativos com demandas massivas (SIDDIQUI et al., 2022).

Assim, o óleo essencial da biomassa de laranja é um valioso aditivo alimentar natural amplamente consumido globalmente (KHAMSAW et al., 2022). Esse óleo é abundante em uma variedade de constituintes químicos, como fenóis, benzenos, tolueno, ácidos orgânicos e d-limoneno, com um amplo espectro de aplicações industriais (SÁNCHEZ-BORREGO et al., 2022). As aplicações diretas do óleo de subprodutos da laranja têm sido na indústria de perfumes, produtos farmacêuticos e, mais recentemente, no tratamento médico de uma variedade de cânceres e efeitos de aromaterapia (GOLMOHAMMADI et al., 2018). Além disso, compostos fenólicos com alto potencial cardioprotetor, quimioprotetor, antimicrobiano, antibacteriano, anti-inflamatório e antioxidante são investigados em biomassas da indústria da laranja (ABDOUN et al., 2022; BRUNO et al., 2020; DE BARROS et al., 2018; KHAMSAW et al., 2022).

No entanto, a biomassa de laranja possui altas concentrações de estruturas lignocelulósicas extremamente rígidas em sua composição. Para o bagaço de laranja, estudos indicaram teores de celulose (até 37%), hemiceluloses (até 26%) e lignina (até 7%) (MANTOVAN et al., 2021). Para a casca de laranja, foram verificados os teores de celulose (69%), hemiceluloses (5,4%) e lignina (19,8%) (AYALA et al., 2021).

Uma diversidade de componentes afeta a qualidade e teor de óleo em biomassas de laranja, como as características do fruto, hábito de crescimento da planta, fatores climáticos e o processo de herança genética (FAKAYODE; ABOBI, 2018). Portanto, para obter e recuperar compostos de interesse dentro do complexo rígido da planta por métodos de extração, uma série de estratégias tem sido aplicada como alternativas potenciais que governam a ruptura da parede celular da planta, melhoram a quantidade de óleo essencial e preservam a qualidade do produto (KHAW et al., 2017; ROMANO et al., 2022).

Atualmente, essas estratégias de extração têm sido incentivadas na abordagem científica e em larga escala industrial. No entanto, os métodos de extração convencionais são extremamente desvantajosos, principalmente devido ao tempo de reação, uso significativo de solventes químicos e substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente e provável degradação térmica de compostos em condições extremas (ARGUN et al., 2022). A extração de Soxhlet é considerada o método padrão e é explorada como uma técnica de referência para investigar o desempenho de outros procedimentos. No entanto, as inovações tecnológicas têm promovido estratégias interessantes que estimulam maiores rendimentos de óleo, minimizando a entrada de energia e o desperdício direcionado ao meio ambiente (KHAW et al., 2017).

O óleo é extraído diretamente do complexo lignocelulósico da biomassa através de diversos métodos de extração, como hidrodestilação, extração com água, vapor e/ou solvente orgânico, prensagem física, etc (FAKAYODE; ABOBI, 2018). No entanto, métodos baseados em extração a altas pressões e temperaturas, como a extração com fluido supercrítico (SFE) e a extração com líquido pressurizado (PLE) têm sido amplamente explorados devido ao impacto significativo na eficiência do processo e maior contato entre o solvente e o resíduo, aumentando a proporção de compostos de interesse. Além disso, na Tabela 1 há técnicas recentes realizadas para aumentar o rendimento do óleo extraído sob uma abordagem verde. O estabelecimento de condições operacionais ótimas, como temperatura e pressão, melhora o potencial de penetração do solvente na matriz vegetal, aumentando o contato direto com o material e intensificando a extração (CASTRO-VÁZQUEZ et al., 2021).

A crescente exploração de tecnologias de base verde tem fomentado processos que envolvem a otimização do procedimento de extração. A exigência de componentes como temperatura, pressão, potência, tempo de reação e tipo de solvente delinea o potencial de extração e determina o desempenho do processo (SAVIC et al., 2022). Em teoria, essas estratégias preencheram lacunas na

aplicabilidade dos subprodutos da laranja e possibilitaram agregar valor e fazer uso sustentável desses componentes.

Tabela 1 – Métodos atuais de extração de óleo aplicados a biomassas de laranja

Matéria-prima	Método de Extração	Condições operacionais	Rendimento	Objetivo	Aplicações	Referência
Casca	Soxhlet	80–100 °C, 120–240 min e N-hexano	Até 3,24%	Quantificação de óleo essencial e pectina	Caracterização físico-química da biomassa e otimização das condições do processo	(FAKAYODE; ABOBI, 2018)
Casca	Soxhlet	360 min, cloreto de metileno, hexano, hexano + acetona (1:1) e metanol	0,40%	Comparação de métodos distintos para estabelecer os principais componentes	-	(XHAXHIU et al., 2013)
Casca	US ¹	20 °C, 0–40 min, razões volume/massa (6:1–14:1 mL/g), 28 kHz e 150 W	Até 1 mL	Otimização de parâmetros operacionais para propriedades fenólicas e antioxidantes	Propriedades antioxidantes e antimicrobianas e composição química para as indústrias alimentícia e farmacêutica	(HEYDARI et al., 2021)
Casca	US	25 °C, 25–60 min, 60V/100 W, e cloreto de metileno	Até 0,55%	Comparação de métodos distintos para estabelecer os principais componentes	-	(XHAXHIU et al., 2013)
Casca	PLE ²	46–74 °C e 2–4 ciclos de reação	Até 49,3%	Efeitos das condições operacionais e teor de fenólicos totais e propriedades antioxidantes	-	(OLABINJO et al., 2020)
Casca	EAQP ³	60–120 °C, 40–50 min e água a 1,2 mL/min	-	Otimização do processo de extração e atividades antioxidantes e anti-inflamatórias e perfil metabólico em células endoteliais	Atividades antioxidantes e anti-inflamatórias e perfil metabólico em células endoteliais	(LEO et al., 2022)
Casca	SFE ⁴	60 °C, 20 e 30 MPa, CO ₂ a 10 mL/min e etanol a 10 e 20%	Até 35,1 g/100 g massa seca	Caracterização do rendimento da extração, teor de polifenóis, perfil, atividade antioxidante e compostos orgânicos voláteis	Compostos orgânicos e polifenóis com capacidade antirradicalar	(ROMANO et al., 2022)
Casca	SFE	40 °C, 100 bar e CO ₂ a 0,5 g/min	Até 3,8%	Avaliação da atividade antimicrobiana <i>in vitro</i>	Atividade significativa contra <i>Moraxella catarrhalis</i> , <i>Streptococcus pyogenes</i> e <i>S. pneumoniae</i>	(MAI et al., 2022)
Casca	SFE	35–55 °C, 200–400 bar e CO ₂ e etanol	Até 5,79%	Otimização dos parâmetros operacionais e antioxidantes e atividades antimicrobianas	Inibição contra <i>Staphylococcus aureus</i> e produção de plásticos de qualidade alimentar com propriedades de conservação de alimentos	(CASAS CARDOSO et al., 2022)

¹US: Ultrassom/extração por ultrassom; ²PLE: extração com líquido pressurizado; ³EAQP: extração de água quente pressurizada; ⁴SFE: extração com fluido supercrítico

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta dissertação de mestrado foi obter extratos com valor agregado a partir do processamento de resíduos de laranja usando tecnologias limpas de extração.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter, identificar e caracterizar os resíduos do processamento de laranja (casca e bagaço).
- b) Aplicar as metodologias de extração: Soxhlet (éter de petróleo), líquidos pressurizados (água, etanol e suas misturas) e fluido supercrítico (CO₂) para obter extratos a partir da casca e do bagaço de laranja.
- c) Caracterizar as amostras dos extratos utilizando a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ORIGEM E MORFOLOGIA

A laranjeira (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) é uma espécie cítrica, perene, pertencente à família das Rutaceae (AGUIAR et al., 2014). Tem origem no Sudeste Asiático há cerca de 4000 anos (PASSOS et al., 2013) e posteriormente foi distribuída ao Ocidente (DONADIO et al., 2005). Na Europa, foi introduzida entre os séculos XII e XIV, utilizadas principalmente para ornamentação (DONADIO et al., 2005). No Brasil, foram introduzidos em 1530 por imigrantes portugueses com o intuito de criar um abastecimento de vitamina C no país (SIQUEIRA; SALOMÃO, 2017).

A laranjeira é uma cultura altamente exigente em condições climáticas adequadas, pois o ambiente é um fator que influencia diretamente na qualidade e maturação dos frutos. Ela necessita de temperatura na faixa de 25 a 30 °C durante o dia e, no período noturno, de 10 a 15 °C (EFROM; SOUZA, 2018), umidade relativa do ar entre 60% e 70%, com baixa velocidade do vento e regime hídrico em torno de 600 a 1300 mm ao ano (ESFRAIN; SIQUEIRA, 2018). Atualmente, o cultivo de citrus ocorre em diversos países, principalmente em áreas tropicais e subtropicais favoráveis à cultura (PASSOS et al., 2013) destacando-se como umas das frutas mais produzidas. Em 2021, foram produzidas mais de 50 milhões de toneladas da fruta mundialmente e no início de 2020 foi relatado um aumento significativo de 26,6% na exportação total dos sucos congelado, concentrado e pasteurizado nos seis primeiros meses da safra (CITRUSB, 2020).

O Brasil é o maior produtor de laranja e exportador mundial de suco de laranja. Somente em 2020, o país produziu aproximadamente 17 milhões de toneladas de laranjas, destacando-se as regiões Sudeste, Nordeste e o Sul do país, com 320.947 toneladas colhidas no Rio Grande do Sul e sua área estimada de colheita era de 21 mil hectares (IBGE, 2021). O setor citrícola brasileiro destina 97% de sua produção para o mercado externo na forma de suco concentrado e congelado e apenas 3% da produção ao mercado doméstico (NEVES & TROMBIN, 2017).

Ainda, as árvores caracterizam-se por apresentar altura de 4,5 a 12,0 m, quando adultas (REUTHER, 1973), folhas simples e aromáticas, de formato oval e coloração verde-escura e espinhos axilares (SCHNEIDER, 1968). As flores, também aromáticas, possuem normalmente cinco pétalas de coloração branca, podendo variar de quatro a oito (MATTOS JÚNIOR et al., 2005).

Os frutos possuem coloração amarela ao vermelho, quando maduros, variando conforme a variedade, possuindo formatos variados entre globoso a ovoide ou obovoide. Suas sementes, de formato obovoide a arredondado, podem conter um ou mais embriões (MATTOS JÚNIOR et al., 2005).

Existem dezenas de espécies e híbridos, com destaque para Bahia, Pêra, Natal, Valência, Hamlin, Westin e Rubi, sendo estas as variedades de laranjas mais consumidas no Brasil (CITRUSBR, 2020). A Valência é uma cultivar de ampla importância econômica devido à alta produtividade e qualidade dos frutos, sendo plantada nas principais regiões produtoras de citros do mundo (TAZIMA, et al., 2008).

3.2 CARACTERIZAÇÃO E COMPOSIÇÃO DOS MATERIAIS RESIDUAIS

Um dos principais desafios para o segmento citrícola é o destino dos resíduos gerados no processamento da laranja. As quantidades correspondem, aproximadamente, à metade de cada fruto utilizado, representados pelas cascas, sementes e resíduos de polpa. Ainda, somente no último ano, foram geradas mais de 8 milhões de toneladas de resíduos (OKINO-DELGADO et al., 2018; CYPRIANO et al., 2016). No Brasil, 50% do fruto é descartado como resíduo, representando, aproximadamente, 2% de todos os resíduos agrícolas produzidos no país (FORSTER-CARNEIRO, et al., 2013).

Com o avanço populacional e o desenvolvimento industrial verificado nas últimas décadas, o impulso da geração de resíduos denuncia uma importante problemática acerca da poluição ambiental e prejuízos que a acompanham. Segundo dados da FAO (2013), cerca de 1,3 bilhões de toneladas de alimentos, ou 1/3 do total produzido, são desperdiçados todos os anos, o que acarreta em prejuízos na ordem de US\$ 1 trilhão. No Brasil, esse desperdício de alimentos é calculado em 26,3 milhões de toneladas anuais (CEDES, 2018), representando cerca de 10% da produção brasileira, dos quais mais de 40% referem-se a frutas e hortaliças. Estima-se que, anualmente, a quantidade de resíduos de laranja lançados no ambiente varia de 15 a 25 milhões de toneladas (WIKANDARI et al., 2015). Devido à sua alta capacidade de biodegradação, resíduos de espécies frutíferas ainda representam uma perda significativa de biomassa, o que

certamente gera prejuízos econômicos às indústrias de processamento (PLAZZOTTA et al., 2017).

Os resíduos do bagaço são casca, polpa e sementes. O bagaço possui cerca de 15% de açúcares totais, 9% de açúcares redutores, 21% de pectina, 11% de celulose e 6,5% de proteínas em sua composição (MAHMOOD et al., 1998). O resíduo gerado na produção do suco corresponde a cerca de 50% do peso da fruta fresca. Esses resíduos apresentam pH em torno de 3, alto teor de umidade (79-86%) e alto teor de matéria orgânica (cerca de 95% dos sólidos totais). Estas características conferem-lhes um alto potencial de contaminantes se não forem descartados adequadamente.

Os resíduos de laranja contêm mais de 170 substâncias antioxidantes existentes em frutas cítricas, como os carotenoides, mas principalmente referindo-se à presença do flavonoide hesperidina (PEREIRA, 2017), que ainda apresenta ação antineoplásica (DEVI et al., 2015), antidiabética (UMENO et al., 2016), antimicrobiana e anti-inflamatória (IRANSHAHI et al., 2015). Saleem e Saeed (2020) indicaram o emprego das cascas de laranja como agente antimicrobiano natural.

Ainda, as cascas de laranja são um subproduto do processamento cítrico, e possuem propriedades desejáveis para sorção metálica (LUGO-LUGO et al., 2012). Os compostos bioativos estão presentes na maioria dos alimentos consumidos e em muitos materiais que estão em estudos. A diversidade de compostos químicos na natureza com uma ampla gama de propriedades biológicas e tecnológicas conhecidas e desconhecidas tem um enorme potencial a ser explorado (BECERRA et al., 2017). Esses compostos bioativos são conhecidos por seus benefícios à saúde humana, rico em vitaminas e antioxidantes. . O flavedo é composto pela pele exterior de cor amarelada, chamada epicarpo e o albedo é a parte interior, branca, com aspecto de esponja, conhecida como mesocarpo, rico em pectina (BAMPIDIS; ROBINSON, 2006). Finalmente, os óleos essenciais são óleos voláteis que são retirados das cascas das frutas cítricas e tem aplicações variadas nas indústrias farmacêuticas e

alimentícias. O d-limoneno é uma fração oleosa, sendo considerada uma das mais puras fontes de terpeno monocíclico.

3.3 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS E APLICAÇÃO RECENTE

Visando a sustentabilidade, o resíduo do processamento de laranjas vem sendo aplicado em algumas formas ecológicas como fontes renováveis. Entre as várias formas de fontes renováveis, a biomassa tem a capacidade de se tornar a futura fonte de energia devido à sua enorme disponibilidade e baixo teor de enxofre e nitrogênio elementar do que os combustíveis fósseis (KIM et al., 2013; SELIM et al., 2016)

Com o aumento da produção de suco de fruta processado, os resíduos de frutas gerados estão aumentando, que consistem em cascas de frutas, sementes e resíduos de membrana. A laranja também é usada para outros fins que não o consumo geral. A laranja é uma fruta que tem uma história significativa e continuará sendo a escolha popular como fonte de vitamina e para ajudar na manutenção da saúde. A casca de laranja contém pectina que é biopolímero natural. Este biopolímero está encontrando aplicações crescentes na indústria farmacêutica e biotecnológica. Há anos a pectina é usada na indústria de alimentos e bebidas como agente espessante, um agente gelificante e um estabilizador coloidal.

O aproveitamento de resíduos alimentícios para elaboração de derivados, além de fornecer produtos a baixo custo, também pode apresentar qualidade nutricional e sensorial semelhantes ao produto de origem ou a matéria-prima, ou ainda atender a demanda de mercado de alimentos de fácil e rápido preparo e consumo (ARAÚJO; BUDOIA, 2019). Assim, nos últimos anos, tem-se estudado formas de reaproveitamento dos resíduos de laranja. Dentre eles, na indústria farmacêutica são realizados estudos sobre compostos fenólicos cítricos com potencial antioxidante (OZTURK et al., 2018) e indústria têxtil, como corantes naturais (KUMAR; DHINAKARAN, 2017). Na biotecnologia, são realizados estudos

para produção de biocombustíveis (OKINO-DELGADO et al., 2017) e absorção de herbicidas em matrizes aquosas (PANDIARAJAN et al., 2018). Também, os resíduos de laranja são explorados na alimentação de ruminantes (LÓPEZ et al., 2010) e suplemento na ração de aves (PAULO et al., 2019) e peixes (VICENTE et al., 2019).

Entre os resíduos industriais de processamento de alimentos, cerca de 120 milhões de toneladas de resíduos de frutas cítricas como tangerinas, laranjas, limões e toranjas são produzidos em todo o mundo (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010). A biomassa é considerada como uma alternativa de recurso renovável essencial que pode ser convertida em vários produtos químicos e biocombustíveis usando diferentes processos (BAGUIAR et al., 2020; MORAIS et al., 2015). No entanto, há uma demanda incansável por soluções sustentáveis e fontes renováveis.

3.4 PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

A extração é o procedimento fundamental para caracterização e exploração dos polissacarídeos ativos de fontes vegetais. O termo extração significa retirar, da maneira mais seletiva e completa possível, as substâncias ou fração ativa contidas na droga vegetal, utilizando, para isso, uma mistura de líquidos tecnologicamente e toxicologicamente apropriados (SANTOS et al., 2013). As condições de processamento estão muito correlacionadas com composições. Antes de realizar uma extração, precisa-se levar em consideração uma série de fatores que influenciam como a natureza de origem do material vegetal, o meio extrator que será utilizado e a metodologia aplicada.

Os compostos da casca de laranja podem ser obtidos por diferentes métodos de extração, como extração Soxhlet, extração supercrítica, entre outras onde os solventes orgânicos são frequentemente usados. Portanto, é necessário o emprego de métodos eficientes de extração utilizando solventes não tóxicos,

principalmente na extração de compostos para ingestão humana, como compostos bioativos (TOOD et al., 2017).

3.4.1 Soxhlet

A extração de Soxhlet é o método mais comumente, utilizado devido ao seu menor custo de processamento, simplicidade de operação, adequação para extração inicial e a granel, recuperação total de extratos, menor tempo de reação e necessidade de menores quantidades de solvente em comparação com outros métodos convencionais, como maceração ou percolação (SEIDEL, 2012).

O extrator de Soxhlet, criado por Franz Von Soxhlet, consiste em um “dedal” onde é adicionado o material vegetal, conectado a um balão contendo o solvente e um condensador com água corrente para resfriamento. O solvente é aquecido para vaporização, condensa e cai sobre a amostra. Através de um sifão, o solvente volta para o frasco de aquecimento e o processo se repete até alcançar a extração completa (ADADI, BARAKOVA e KRIVOSHAPKINA, 2018).

3.4.2 Extração com fluido supercrítico (SFE)

A extração com fluido supercrítico tem sido considerada como a técnica verde que não só pode diminuir substancialmente a preparação da amostra esforços/tempo, mas também oferece a forma pura original extraída do composto da matriz sólida e semissólida de biomassa com maior eficiência do que a técnica de extração convencional. O SFE mais frequentemente usado é o CO₂ supercrítico, que é atóxico em baixas concentrações, não inflamável e não corrosivo, inerte para a maioria dos materiais, barato e prontamente disponível em quantidade a granel com pureza satisfatória (GE et al., 2002). Os fluidos supercríticos possuem propriedades intermediárias entre líquidos e gases, o solvente deve ser ajustado de acordo com a pressão utilizada e pela temperatura.

3.4.3 Extração com líquido pressurizado (PLE)

Técnicas de extração de alta pressão, incluindo extração de fluidos sub e supercríticos, extração de líquidos pressurizados, extração de líquidos expandidos a gás, dentre outras, estão sendo cada vez mais utilizadas para a extração de compostos naturais de matrizes complexas (MARTINEZ et al., 2021). Uma das maiores vantagens da exploração dessas técnicas é que o produto resultante dessa extração é livre de solventes. Em relação à extração com líquidos pressurizados, a sua pressão é alta o suficiente para manter o solvente no estado líquido e, acima dessa pressão, essa variável não tem influência no desempenho da extração (HERRERO, et al., 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

A cascas e bagaço de laranjas foram gentilmente cedidas pela empresa Suco Ernandes Tadeu Machado, Santiago, Rio Grande do Sul, Brasil (33°45'13"S, 70°39'55"W). Preliminarmente, as distintas matérias-primas foram separadas manualmente em casca, bagaço e sementes, posteriormente colocadas em estufa a, aproximadamente, 75 °C até peso constante. Em seguida, o material foi moído (Willey Knife Mill SL 30, Solab, Brasil) e peneirado em peneira de 2 mm para obtenção de uma fração consistente e homogênea. Por fim, as amostras foram armazenadas refrigeradas a -4 °C até o início dos procedimentos experimentais.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Métodos de extração

4.2.1.1 Soxhlet

A extração de Soxhlet foi realizada com 1 g de cada matriz de biomassa e 200 mL de éter de petróleo por 360 min em um aparelho Soxhlet (Marconi, Modelo MA491/6, Brasil). A massa extraída foi determinada por medição gravimétrica e a configuração do procedimento de extração foi executada em triplicata. A extração Soxhlet foi realizada como uma instrução para investigar o desempenho das técnicas de extração SFE-CO₂ e PLE.

4.2.1.2 Extração com líquido pressurizado (PLE)

O procedimento de PLE foi realizado com a associação de etanol e/ou água como solvente. O processo de extração foi desenvolvido com base na metodologia adotada por Confortin et al. (2021). Assim, aproximadamente 10 g de amostra de cada biomassa (previamente seca e moída) foi colocada na célula de extração. Posteriormente, foram determinadas as condições de temperatura e pressão desejadas. O parâmetro de fluxo foi contínuo durante todo o procedimento. Por fim, o sistema extrator foi mantido estático por cerca de 20 min e a extração foi estabelecida pela abertura da válvula micrométrica.

O delineamento experimental para extração de PLE foi estabelecido com base em diferentes condições de temperatura (°C), pressão (bar), tempo estático de extração (min) e a proporção de etanol/ água destilada (m/m). As temperaturas aplicadas foram 40 °C e 60 °C, as pressões foram 150 bar e 350 bar, os tempos de extração estática foram 20 min e 60 min e as porcentagens de etanol no solvente foram 0%, 25% e 50% (v/v).

Após o procedimento de extração, os frascos âmbar com as amostras do extrato foram colocados em estufa a aproximadamente 50 °C até peso constante. Posteriormente, as amostras foram armazenadas sob refrigeração a -4 °C para

análises sucessivas. O rendimento da extração foi calculado de acordo com a equação descrita por Barrales et al. (2018) (Equação 1):

$$X_0 = \frac{m_{extract}}{F} \times 100 \quad (1)$$

Onde: $m_{extract}$: massa extraída (g); F: massa da biomassa seca (g).

4.2.1.3 Extração com fluido supercrítico (SFE-CO₂)

Para o processo SFE-CO₂ foram necessários 30 g de cada matéria-prima. Primeiramente, a amostra foi inserida no vaso do reator e o processo de aquecimento foi iniciado. A extração SFE-CO₂ foi estabelecida em aparato de escala laboratorial, com dióxido de carbono (CO₂) como solvente. Para o processo de extração, foram utilizados 30 g de amostra (previamente seca e triturada) de cada biomassa e uma vazão da bomba de CO₂ de 7,45 mL/min a 7,95 mL/min. O delineamento experimental para extração foi estabelecido com base em diferentes condições de temperatura (°C), pressão (bar) e tempo estático de extração (min). As temperaturas aplicadas foram de 40 °C e 60 °C, as pressões foram de 150 bar e 350 bar e os tempos de extração estática foram de 20 min e 60 min. A densidade do fluido (ρ) foi estabelecida com base no Chemistry WebBook – National Institute of Standards and Technology (NIST). Por fim, o rendimento de extração foi calculado de acordo com a equação descrita por (BARRALES et al., 2018) e descrita na Equação 1.

$$X_0 = \frac{m_{extract}}{F} \times 100 \quad (1)$$

Onde: $m_{extract}$: massa extraída (g); F: massa da biomassa seca (g).

4.2.2 Procedimento analítico

4.2.2.1 GC-MS

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em um cromatógrafo a gás GC-2010 Plus (Shimadzu, Kyoto, Japão) acoplado a um espectrômetro de massas GCMSQP2010 Ultra (Shimadzu, Kyoto, Japão) com um injetor automático da série AOC-20is (Shimadzu, Kyoto, Japão). A coluna utilizada foi Rtx[®]-5 ms GC (30 m x 0,25 mm, espessura de filme de 0,25 µm) com 5% de difenil e 95% de dimetil polissiloxano (Restek Corporation, Bellefonte, PA, EUA). Hélio foi o gás de arraste a uma vazão de 1,20 mL min⁻¹. A temperatura do injetor foi mantida em 280 °C. Um volume de 1 µL da amostra foi injetado no modo *splitless*. A temperatura inicial do forno (50 °C) foi mantida por 1 min, depois foi aumentada de 50 °C para 300 °C a uma taxa de 15 °C min⁻¹, onde foi mantida por 12,33 min, totalizando 30 min de corrida cromatográfica. As temperaturas da interface e da fonte de íons foram mantidas em 280 °C. Os espectros de massa foram registrados na faixa de 50 a 500 unidades de massa atômica a 0,30 varredura s⁻¹. Os voláteis foram identificados por espectrômetro de massa quadrupolo com modo de impacto de elétrons (EI) gerado a 70 eV no modo de aquisição por varredura. A identificação de componentes individuais foi feita usando seus índices de retenção relativos com o Wiley Registry of Mass Spectral Data (Palisade Corporation, Newfield, NY).

4.2.3 Procedimento estatístico

Considerando a investigação estatística das distintas metodologias de extração, foi empregado o software Statistica 8.0[®] (Statsoft Inc., EUA) com nível de significância de 95% ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RENDIMENTO DE ÓLEO

5.1.1 SFE-CO₂

Considerando a casca e o bagaço de laranja, os rendimentos de óleo, em g e %, obtidos para o SFE-CO₂ em distintas condições de pressão, tempo de reação e temperatura estão indicados na Tabela 2. Considerando o resíduo da casca, obteve-se o maior valor de rendimento pelo método de extração Soxhlet ($1,69 \pm 0,30\%$, $0,05 \pm 0,00$ g). O procedimento padrão explorou o éter de petróleo como solvente por 360 min. Os resultados obtidos pelo método Soxhlet diferiram estatisticamente de todas as condições estabelecidas para a SFE-CO₂. No entanto, as diferentes combinações de avaliação para os tratamentos SFE-CO₂ não indicaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre eles. Os maiores rendimentos de óleo foram obtidos considerando o aumento da pressão (350 bar) e do tempo de reação (60 min), nas temperaturas de 40 °C e 60 °C (ensaios 7 e 8) ($0,50 \pm 0,07\%$, $0,15 \pm 0,02$ g e $0,42 \pm 0,09\%$, $0,15 \pm 0,05$ g, respectivamente). O menor valor de rendimento de óleo foi verificado no ensaio 4 ($0,21 \pm 0,05\%$, $0,06 \pm 0,01$ g), com a menor condição de pressão (150 bar), mas o maior tempo de reação (60 min) e temperatura (60 °C). Além disso, observou-se uma redução no rendimento de óleo com o aumento da temperatura e do tempo de reação em menor pressão.

Na pressão de 350 bar, houve um aumento no rendimento em um tempo de reação de 60 min, embora a variável temperatura não tenha apresentado o mesmo comportamento. Este cenário significa que a pressão foi um fator limitante na extração do óleo da casca de laranja pelo método SFE-CO₂. Um estudo relata que a polaridade do CO₂ em associação com o aumento da pressão promove significativamente a extração de compostos fenólicos de resíduos de laranja (ARGUN et al., 2022). Além disso, sob temperatura constante, o aumento da pressão influencia diretamente na densidade do fluido supercrítico, favorecendo o processo de extração e ampliando o espectro de compostos extraídos (IBRAHIM & SARBATLY, 2012).

Embora alguns estudos destaquem a temperatura como fator determinante para o rendimento de óleo, a associação dos parâmetros de temperatura e pressão tem efeitos positivos no processo de extração, pois, em pressões mais altas, altas temperaturas resultam em altos rendimentos de óleo (CASAS CARDOSO et al., 2022). De acordo com este estudo, aumentando a pressão e mantendo a menor temperatura utilizada na parametrização experimental, os resultados de rendimento de óleo foram maiores. Nesse sentido, a literatura relata que em pressões próximas ao ponto crítico, o efeito da temperatura na densidade do solvente é mais forte do que na pressão de vapor do soluto (ROMANO et al., 2022). Além disso, em pressões mais altas, menos óleo evapora, atuando positivamente na densidade do solvente e no rendimento final. Portanto, ajustar o parâmetro de pressão do solvente potencializa a ruptura de compostos lignocelulósicos e promove maior penetração na parede celular com uma rápida taxa de transferência de massa (KHAW et al., 2017).

Tabela 2 – Massa e rendimento de óleo de casca e bagaço de laranja em diferentes condições operacionais de pressão, tempo de reação e temperatura para extração de óleo com fluido supercrítico (SFE-CO₂)

Casca	Pressão (bar)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Massa de óleo (g)	Rendimento de óleo (%)
1	150	20	40	0,11 ± 0,00	0,39 ± 0,02 ^b
2	150	20	60	0,08 ± 0,01	0,29 ± 0,06 ^b
3	150	60	40	0,08 ± 0,02	0,28 ± 0,08 ^b
4	150	60	60	0,06 ± 0,01	0,21 ± 0,05 ^b
5	350	20	40	0,06 ± 0,01	0,22 ± 0,01 ^b
6	350	20	60	0,04 ± 0,03	0,27 ± 0,09 ^b
7	350	60	40	0,15 ± 0,02	0,50 ± 0,07 ^b
8	350	60	60	0,15 ± 0,05	0,42 ± 0,09 ^b
Soxhlet	-	-	-	0,05 ± 0,00	1,69 ± 0,30 ^a

Bagaço	Pressão (bar)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Massa de óleo (g)	Rendimento de óleo (%)
1	150	20	40	0,06 ± 0,01	0,21 ± 0,04 ^{cd}
2	150	20	60	0,05 ± 0,01	0,19 ± 0,06 ^d
3	150	60	40	0,04 ± 0,00	0,16 ± 0,01 ^d
4	150	60	60	0,11 ± 0,01	0,38 ± 0,06 ^b
5	350	20	40	0,05 ± 0,00	0,17 ± 0,03 ^d
6	350	20	60	0,10 ± 0,01	0,35 ± 0,04 ^{bc}
7	350	60	40	0,08 ± 0,01	0,29 ± 0,03 ^{bcd}
8	350	60	60	0,07 ± 0,00	0,23 ± 0,01 ^{cd}
Soxhlet	-	-	-	0,02 ± 0,00	0,73 ± 0,08 ^a

Para a biomassa do bagaço, observou-se maior espectro de diferenciação estatística. O maior valor de rendimento foi obtido pelo método de Soxhlet (0,73 ± 0,08%) (Tabela 2). Os resultados indicados para o método Soxhlet diferiram estatisticamente de todas as condições estabelecidas para a SFE-CO₂. No entanto, as diferentes combinações de avaliação para os tratamentos SFE-CO₂ não indicaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre eles. Os maiores rendimentos

de óleo foram obtidos considerando o aumento da pressão (350 bar) e do tempo de reação (60 min), nas temperaturas de 40 °C e 60 °C (ensaios 7 e 8) ($0,50 \pm 0,07\%$ e $0,42 \pm 0,09\%$, respectivamente). O menor valor de rendimento de óleo foi verificado no ensaio 4 ($0,21 \pm 0,05\%$), com a menor condição de pressão (150 bar), mas os maiores tempo de reação (60 min) e temperatura (60 °C). Ao contrário do cenário de resíduo de casca, o maior valor obtido do óleo extraído foi de 150 bar. O aumento da temperatura resultou em maiores rendimentos a uma pressão de 150 bar com um tempo de reação de 60 min e a 350 bar com um tempo de reação de 20 min. Isso também mostra que a pressão exerceu forte influência no rendimento da extração, pois demorou mais tempo em baixa pressão para obter o maior rendimento.

Por outro lado, foi indicada a exigência de menor tempo de extração a 350 bar. Nesse caso, o fluxo de pressão foi crucial, mesmo que a intensidade não fosse padrão no rendimento do óleo. Como o poder de solvatação do CO₂ em condições supercríticas aumenta proporcionalmente à pressão, mesmo em temperatura constante, o aumento da densidade do solvente resulta em maiores rendimentos de extração (ESPINOSA-PARDO et al., 2017). Em estudo envolvendo a extração do óleo da casca de laranja, o aumento da temperatura associado ao aumento do tempo de extração, sob baixa pressão, promove a remoção do óleo do complexo lignocelulósico rígido e promove maior rendimento (FAKAYODE & ABOBI, 2018). No entanto, os autores afirmam que um período de extração mais longo associado a temperaturas muito altas pode resultar na perda de umidade do material, dificultando a extração do óleo. Neste estudo, o tempo de reação esteve de acordo com a magnitude aceita pela literatura, mostrando que a extração em temperatura mais elevada em até 60 min é viável para maiores rendimentos de óleo. Além disso, o desenho experimental do aparelho a ser utilizado pode ser decisivo para o rendimento de óleo em diferentes condições. A literatura científica afirma que baixos rendimentos de óleo em pressões de extração mais altas podem estar relacionados ao comportamento da porosidade do leito de extração (FARÍAS-CAMPOMANES et al., 2015). Os autores relataram

que leitos de extração com alta porosidade, amplamente utilizados para a extração de óleo de bagaço de frutas, suportavam compactação heterogênea, causando aumento da pressão para direcionar o solvente para contato com partes específicas do material, conduzindo a uma extração restrita e com baixos rendimentos de óleo.

O método Soxhlet foi superior em ambas as biomassas de laranja quando comparado ao SFE-CO₂. Esse cenário está de acordo com a literatura, pois a exploração de cossolventes altamente polarizados, associados ao CO₂, em comparação ao uso de CO₂ isolado, potencializa a interação com os compostos mais polares, promovendo maior extração (CAPUZZO et al., 2013). A literatura atual relata a extração com éter de petróleo como uma técnica eficiente aplicada a resíduos de laranja e obtenção de uma diversidade de compostos (NAWAZ et al., 2020). Além disso, o uso de solventes tende a maximizar a solubilidade do soluto. A combinação de CO₂ com uma diversidade de cossolventes altamente polares atua para aumentar a polaridade do CO₂, melhorando a extração de compostos essencialmente polares (ANTICONA et al., 2020).

5.1.2 PLE

Para o PLE em condições distintas de pressão, tempo de reação, temperatura e com a proporção de etanol/ água destilada (m/m) aplicado na biomassa da casca, os resultados são apresentados na Tabela 3. O método PLE alcançou rendimentos de extratos muito maiores do que o método de extração Soxhlet ($1,69 \pm 0,30\%$). Os resultados obtidos para o método Soxhlet diferiram estatisticamente de todas as condições estabelecidas para o PLE. No entanto, as diferentes combinações de avaliação para os tratamentos de PLE não indicaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre eles. O maior rendimento de extrato foi obtido considerando 150 bar, 20 min, 60 °C e relação 25 etanol /75 água destilada (ensaio 8) ($37,03 \pm 15,18\%$). O menor valor de rendimento de óleo foi verificado no ensaio 6 ($21,40 \pm 2,56\%$), com a menor condição de pressão (150 bar), mas o

maior tempo de reação (60 min), baixa temperatura (40 °C) e uma relação 0 etanol /100 água destilada. Para este processo de extração, não houve cenário padrão, considerando as quatro variáveis a serem exploradas. No entanto, a 150 bar, os tratamentos com menor proporção de etanol/água destilada apresentaram valores reduzidos em relação aos demais.

Um desempenho totalmente oposto foi verificado para a condição de 350 bar, na qual a redução da proporção de etanol/água dissolvida apresentou os resultados mais promissores. O parâmetro tempo de reação apresentou baixa amplitude em função da pressão, assim como da temperatura. Neste caso, a pressão em associação com a concentração de solvente aplicada foi decisiva para a parametrização do rendimento de óleo. Os altos rendimentos sob PLE são totalmente favoráveis aos relatados em estudos envolvendo casca de laranja, principalmente devido ao menor consumo de energia, tempo de extração e possibilidade de aplicação de solventes de base verde (FENG, 2022). A extração envolvendo água pressurizada em alta pressão e temperatura proporciona expansão da taxa de difusão e reduz drasticamente a viscosidade, efetuando o contato do material com o solvente e maximizando o rendimento do óleo (CASTRO-VÁZQUEZ et al., 2021).

O solvente proporciona, em altas temperaturas, a redução das forças reativas intermoleculares, da viscosidade do solvente e da tensão superficial, melhorando o contato entre o solvente e o substrato (BARRALES et al., 2018). A combinação de água como solvente verde e solventes essencialmente polares promove maior extração de compostos polares, o que favorece avanços em altos rendimentos (MAHATO et al., 2019). Consequentemente, o etanol visa dissolver compostos menos polares e a água é capaz de dissolver compostos altamente polares (BARRALES et al., 2018).

Assim, este estudo indicou altos rendimentos de óleo de resíduo de casca quando comparado com a literatura, sob o método PLE. Um estudo envolvendo PLE com etanol aplicado em materiais de casca de laranja relatou altos rendimentos e associou os resultados não apenas ao aumento da temperatura

adotada no procedimento de extração, mas também às condições ambientais a que a espécie foi submetida, principalmente às características bioquímicas do solo, planta e condições climáticas predominantes (OLABINJO et al., 2020).

Tabela 3 – Massa (g) e rendimento de extrato (%) da casca de laranja em distintas condições operacionais de pressão, tempo de reação, temperatura e na proporção de etanol/água destilada (m/m) para extração com líquido pressurizado (PLE)

Casca	Pressão (bar)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	etanol/água destilada(m/m)	Massa de óleo (g)	Rendimento de extrato (%)
1	150	20	40	50/50	2.92 ± 0.23	29.24 ± 2.36 ^a
2	150	20	40	25/75	2.59 ± 0.21	25.89 ± 2.15 ^a
3	150	20	40	0/100	2.28 ± 0.17	22.83 ± 1.73 ^a
4	150	60	40	50/50	2.92 ± 0.64	29.24 ± 6.41 ^a
5	150	60	40	25/75	2.53 ± 0.08	25.35 ± 0.91 ^a
6	150	60	40	0/100	2.14 ± 0.25	21.40 ± 2.56 ^a
7	150	20	60	50/50	2.54 ± 0.00	25.45 ± 0.00 ^a
8	150	20	60	25/75	3.70 ± 1.52	37.03 ± 15.18 ^a
9	150	20	60	0/100	2.50 ± 0.02	24.99 ± 0.24 ^a
10	150	60	60	50/50	2.39 ± 0.25	23.95 ± 2.51 ^a
11	150	60	60	25/75	2.90 ± 0.03	28.99 ± 0.35 ^a
12	150	60	60	0/100	2.77 ± 1.30	27.68 ± 13.06 ^a
13	350	20	40	50/50	3.16 ± 0.14	31.60 ± 1.45 ^a
14	350	20	40	25/75	2.37 ± 0.00	23.70 ± 0.04 ^a
15	350	20	40	0/100	3.51 ± 0.07	35.13 ± 0.67 ^a
16	350	60	40	50/50	2.72 ± 0.47	27.12 ± 4.70 ^a
17	350	60	40	25/75	2.82 ± 0.53	28.19 ± 5.36 ^a
18	350	60	40	0/100	3.66 ± 0.15	36.62 ± 1.53 ^a
19	350	20	60	50/50	3,20 ± 0,08	32,04 ± 0,79 ^a

20	350	20	60	25/75	2,78 ± 0,20	27,77 ± 2,06 ^a
21	350	20	60	0/100	3,78 ± 0,22	37,76 ± 2,22 ^a
22	350	60	60	50/50	2,26 ± 1,63	22,61 ± 16,34 ^a
23	350	60	60	25/75	2,71 ± 0,33	27,13 ± 3,38 ^a
24	350	60	60	0/100	2,40 ± 1,32	24,04 ± 13,22 ^a
Soxhlet	-	-	-	-	0,05 ± 0,00	1,69 ± 0,30 ^b

O desempenho do rendimento de óleo para o bagaço no método PLE é expresso na Tabela 4. Em comparação, o rendimento de óleo no método PLE foi muito superior ao verificado para o método de extração Soxhlet ($0,73 \pm 0,08\%$). Os resultados obtidos para o método Soxhlet diferiram estatisticamente de todas as condições estabelecidas para o PLE. No entanto, as diferentes combinações de avaliação para os tratamentos de PLE não indicaram diferença significativa ($p < 0,05$) entre eles. O maior rendimento de óleo foi obtido no ensaio 2 (150 bar, 20 min, 40 °C e relação 25 etanol/75 água destilada) ($44,31 \pm 11,04\%$). Resultados interessantes foram indicados até 150 bar, 60 min, 60 °C, e uma relação 50 etanol/50 água destilada (ensaio 10) ($43,96 \pm 2,11\%$) e 350 bar, 20 min, 60 °C, e uma proporção de 50 etanol/50 água destilada (ensaio 19) ($43,39 \pm 1,40\%$). O menor valor de rendimento de óleo foi verificado no ensaio 13 ($30,59 \pm 9,83\%$), a 350 bar, 20 min, 40 °C e relação 50 etanol/50 água destilada.

Considerando os parâmetros avaliados pressão, tempo de reação e temperatura, não houve comportamento padrão. No entanto, ao contrário da biomassa da casca, a redução de etanol na variável proporção de etanol/água destilada forneceu os resultados mais promissores. Este desempenho foi observado em ambas as condições de pressão. Por outro lado, não se pode assumir que a pressão foi decisiva, pois os cenários nas condições de tempo de reação e temperatura não estabeleceram um comportamento padrão nas diferentes condições de pressão estipuladas. Assim, as diferentes concentrações de etanol em relação ao solvente limpo indicaram uma tendência no rendimento do óleo.

Alguns estudos científicos exploraram a aplicação de PLE em bagaço de laranja. Uma pesquisa inovadora afirmou até $545,96 \pm 4,66$ mg/100 g de massa seca em PLE com 50 etanol / 50 água dissolvida a 60 °C (ALLAN et al., 2022). Este resultado foi consideravelmente superior a $381,34 \pm 9,26$ mg/100 g de massa seca a 40 °C, apresentando maiores rendimentos em altas temperaturas sob solventes etanol/água. Este cenário está associado ao aumento da solubilidade dos compostos e intensificação da taxa de difusão do soluto no solvente e melhoria do processo de transferência de massa durante o processo de extração. Além disso, um estudo envolvendo biomassa de casca de laranja e SFE-CO₂ e etanol como co-solvente em diferentes concentrações e etanol sob PLE indicou $35,16 \pm 2,07$ g/100 g de massa seca à temperatura e pressão ambiente (ROMANO et al., 2022).

A otimização das condições operacionais de pressão, temperatura e co-solvente não atingiu o pico de extração dos compostos, mesmo com o aumento de proporção de etanol e baixa temperatura. Considerando os relatórios científicos, este estudo promoveu a água como o solvente mais eficiente para a biomassa de bagaço de laranja. Assim, a adição de água ao etanol promoveu um rendimento maior (até $40,1 \pm 0,3\%$) em relação a superior proporção de etanol, o que confirma o que foi discutido anteriormente sobre os resultados deste estudo (BARRALES et al., 2018).

Tabela 4 – Massa (g) e rendimento de extrato (%) de bagaço de laranja em diferentes condições operacionais de pressão, tempo de reação, temperatura e etanol/água destilada (m/m) para extração com líquido pressurizado (PLE)

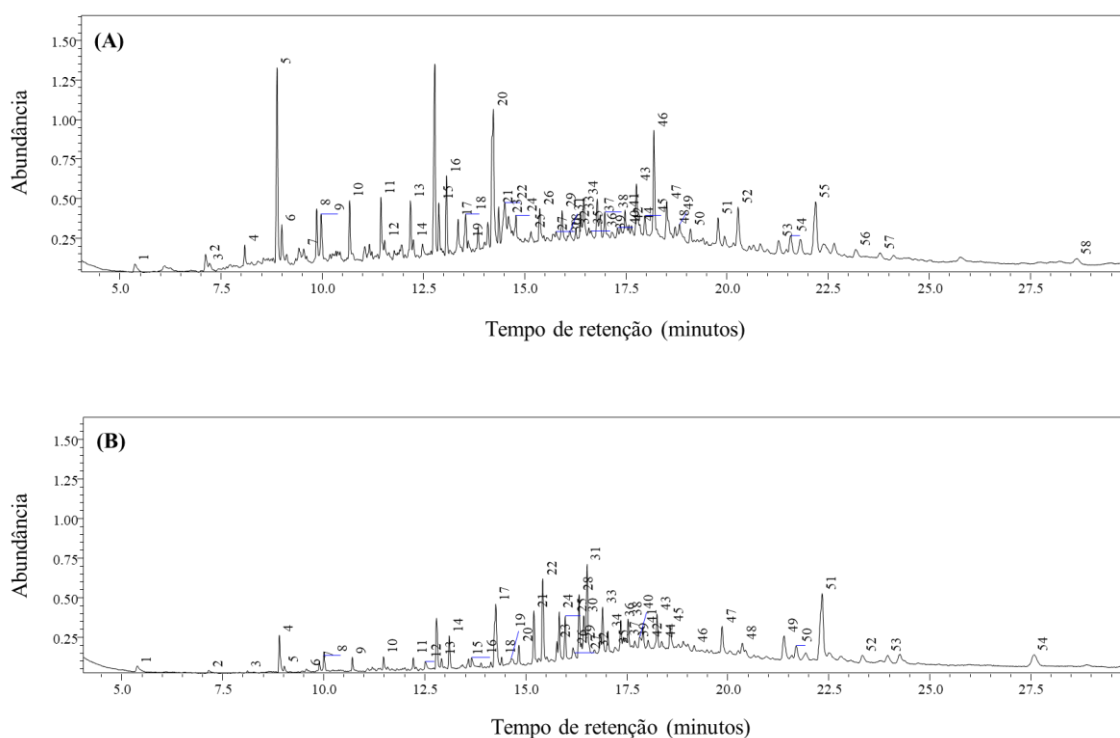
Bagaço	Pressão (bar)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	etanol / água destilada (m/m)	Massa de óleo (g)	Rendimento de extrato (%)
1	150	20	40	50/50	3,29 ± 0,16	32,92 ± 1,62 ^{ab}
2	150	20	40	25/75	4,43 ± 1,10	44,31 ± 11,04 ^a
3	150	20	40	0/100	3,60 ± 0,19	35,99 ± 1,93 ^{ab}
4	150	60	40	50/50	3,27 ± 0,09	32,63 ± 1,06 ^{ab}
5	150	60	40	25/75	3,79 ± 0,18	37,94 ± 1,88 ^{ab}
6	150	60	40	0/100	3,86 ± 0,08	38,60 ± 0,86 ^{ab}
7	150	20	60	50/50	3,71 ± 0,08	37,08 ± 0,83 ^{ab}
8	150	20	60	25/75	4,09 ± 0,14	40,95 ± 1,46 ^{ab}
9	150	20	60	0/100	4,29 ± 0,12	42,91 ± 1,28 ^{ab}
10	150	60	60	50/50	4,40 ± 0,21	43,96 ± 2,11 ^{ab}
11	150	60	60	25/75	3,98 ± 0,02	39,78 ± 0,28 ^{ab}
12	150	60	60	0/100	4,21 ± 0,05	42,02 ± 0,56 ^{ab}
13	350	20	40	50/50	3,06 ± 0,98	30,59 ± 9,83 ^b
14	350	20	40	25/75	3,58 ± 0,10	35,79 ± 0,03 ^{ab}
15	350	20	40	0/100	3,98 ± 0,08	39,82 ± 0,86 ^{ab}
16	350	60	40	50/50	3,89 ± 0,16	38,81 ± 1,78 ^{ab}
17	350	60	40	25/75	3,78 ± 0,12	37,33 ± 1,15 ^{ab}
18	350	60	40	0/100	4,10 ± 0,09	41,00 ± 0,91 ^{ab}

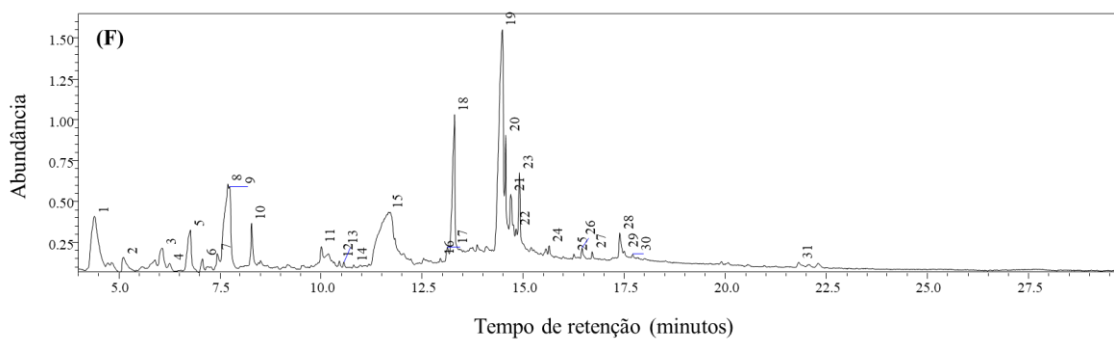
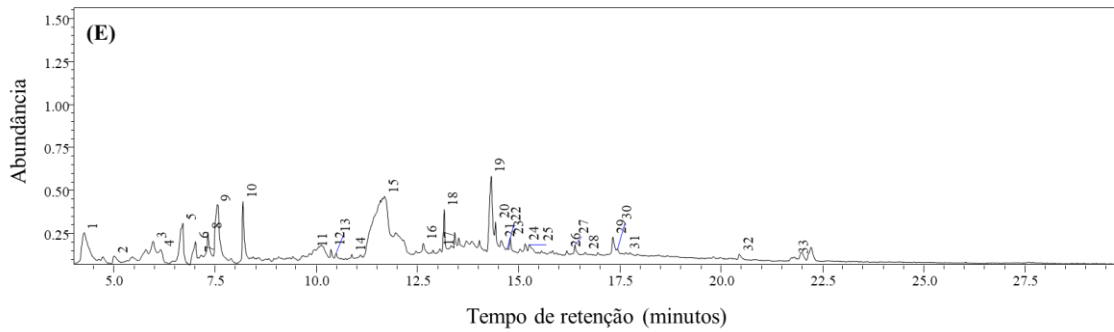
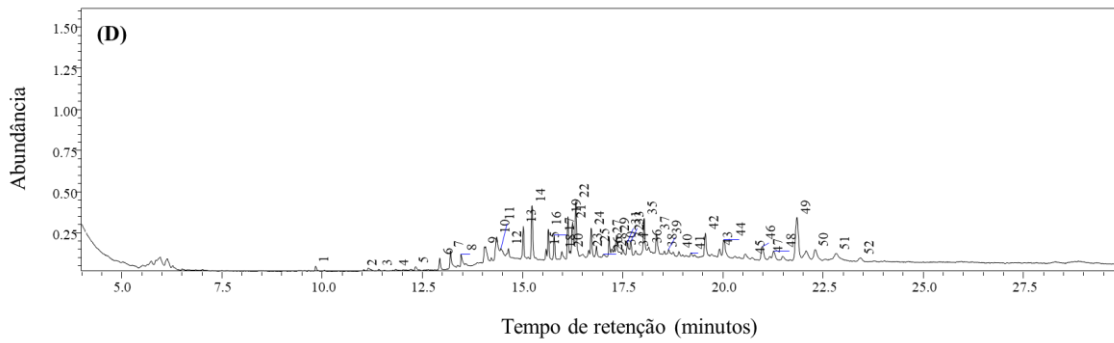
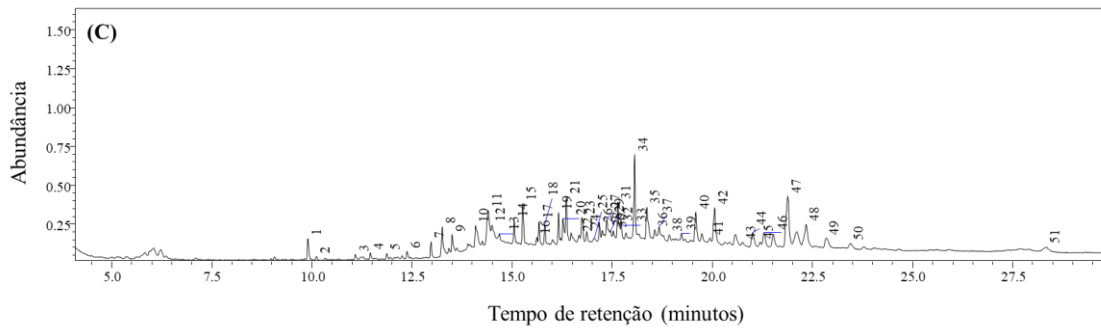
19	350	20	60	50/50	4,34 ± 0,13	43,39 ± 1,40 ^{ab}
20	350	20	60	25/75	3,78 ± 0,03	37,84 ± 0,31 ^{ab}
21	350	20	60	0/100	4,20 ± 0,00	42,03 ± 0,05 ^{ab}
22	350	60	60	50/50	4,05 ± 0,37	40,49 ± 3,69 ^{ab}
23	350	60	60	25/75	4,01 ± 0,14	40,12 ± 1,43 ^{ab}
24	350	60	60	0/100	4,06 ± 0,18	40,63 ± 1,79 ^{ab}
Soxhlet	-	-	-	-	0,02 ± 0,00	0,73 ± 0,08 ^c

5.2 GC-MS

Após cada procedimento de extração, diferentes ensaios foram analisados para a caracterização e concentração de cada biomassa de laranja explorada neste estudo. Assim, a Figura 2 relata os cromatogramas obtidos por GC-MS para os ensaios de casca de laranja após o Soxhlet (Figura 1 (A)), SFE-CO₂ (Figura 1 (C)) e PLE (Figura 1 (E)), respectivamente; e bagaço de laranja após o Soxhlet (Figura 1 (B)), SFE-CO₂ (Figura 1 (D)) e PLE (Figura 1 (F)), respectivamente.

Figura 1 – Cromatogramas do extrato extraído de casca (A, C e E) e de bagaço (B, D e F) após os métodos de extração Soxhlet (A e B), fluido supercrítico (SFE-CO₂) (C e D) e com líquido pressurizado (PLE) (E e F)





As condições de 5% de difenil e 95% de dimetil polissiloxano, hélio como gás de arraste a uma vazão de 1,20 mL min⁻¹ e 280 °C de temperatura de reação foram usadas para identificar os compostos presentes nas diferentes biomassas de laranja exploradas neste estudo. Os valores de tempo de retenção e área foram indicados para os ensaios de casca de laranja após extração via Soxhlet (Tabela 5), SFE-CO₂ (Tabela 7) e PLE (Tabela 9), respectivamente; e bagaço de laranja após Soxhlet (Tabela 6), SFE-CO₂ (Tabela 8) e PLE (Tabela 10), respectivamente.

Com base na casca após o método Soxhlet, foram identificados um total de 58 picos (Tabela 5). A resolução máxima foi alcançada em 30 minutos após a corrida cromatográfica (Figura 1 (A)). Os valores do tempo de retenção variaram entre 5,371 e 28,653 min. Os valores percentuais de área variaram entre 0,20 e 11,04%, indicando a separação de cada composto identificado. O avanço no tempo de retenção de 7,5 min indicou a presença de picos até o tempo final. Os picos 20, 5, 55, 46 e 22 foram identificados positivamente como ácido 9-octadecenóico (Z)-metil éster (CAS), acetato de Geranil, Stigmast-5-en-3-ol, (3β)-(CAS), 2,6,10,14,18,22-tetracosahexaeno,2,6,10,15,19,23-hexametil-(CAS) e ácido 9,12-octadecadienóico (Z,Z)-(CAS), respectivamente.

Para o extrato de bagaço de laranja, foram identificados um total de 54 picos (Tabela 6). Os valores do tempo de retenção variaram entre 5.385 e 27.577 min. Os valores percentuais de área variaram entre 0,15 e 10,08. O avanço no tempo de retenção de 12,5 min mostrou a presença de picos até aproximadamente 27,5 min. As atribuições correspondentes foram aplicadas aos picos 51, 17, 31, 22 e 28 (Figura 1 (B)). De acordo com a Tabela 6, esses picos foram identificados como Stigmast-5-en-3-ol,(3β)-(CAS), ácido 9-octadecenóico (Z)-, éster metílico (CAS), Triacontano e Hexatriacontano. Os picos 31 e 22 pertencem ao composto Triacontano.

Conforme detectado por estudos com objetivo de caracterização bioquímica de biomassas de laranja, o limoneno foi o primeiro composto indicado pelo método Soxhlet padrão (SATIRA et al., 2021). No entanto, o composto não foi identificado

nos ensaios após as extrações SFE-CO₂ e PLE. Além disso, conforme demonstrado na literatura, foram identificados compostos baseados essencialmente em terpenos e, principalmente, em bases aromáticas, como álcoois, ésteres e óxidos (OLABINJO; LOPEZ OLIVEIRA, 2020). Por outro lado, os resultados expressos por este estudo são interessantes, uma vez que uma série de compostos identificados não está presente em estudos sobre o mesmo tema. No entanto, foi detectada a presença de compostos à base de hidrocarbonetos, elementos oxigenados e compostos não voláteis (CHOLKE et al., 2017). Alguns compostos identificados neste estudo estão de acordo com pesquisas que envolveram compostos extraídos do óleo da casca como potenciais componentes de alta atividade microbiana (SHIN et al., 2022). Esses compostos mostraram atividade antimicrobiana para várias espécies microbianas, como *Salmonella choleraesuis*, *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*.

Tabela 5 – Tempo de retenção e área de compostos indicados por GC-MS para a casca de laranja de acordo com o método de extração Soxhlet

Pico	Composto	Tempo de retenção	Área	Área (%)
1	l-Limonene	5,371	299963	0,91
2	Decane, 2-methyl- (CAS)	7,119	371696	1,13
3	Decanal (CAS)	7,216	149396	0,46
4	Tetradecane (CAS)	8,084	324629	0,99
5	Geranyl acetate	8,887	3084539	9,40
6	Tetradecane (CAS)	9,003	483893	1,47
7	Octadecane, 1-chloro- (CAS)	9,544	156144	0,48
8	Hexadecane (CAS)	9,865	714545	2,18
9	Valencene (CAS)	9,975	780412	2,38
10	Hexadecane (CAS)	10,679	680709	2,07
11	Heptadecane (CAS)	11,453	997126	3,04
12	β-Sinensal	11,543	182014	0,55
13	Nonadecane (CAS)	12,185	615449	1,88
14	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	12,255	278621	0,85
15	Eicosane (CAS)	12,884	625535	1,91
16	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	13,072	1149351	3,50
17	Pentadecanoic acid (CAS)	13,361	489865	1,49
18	Nonadecane (CAS)	13,548	656520	2,00
19	2H-1-benzopyran-2-one, 6,7-dimethoxy- (CAS)	13,610	91556	0,28
20	9-octadecenoic acid (Z)-, methyl ester (CAS)	14,230	3622310	11,04
21	Octadecanoic acid, methyl ester (CAS)	14,364	431640	1,32
22	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)- (CAS)	14,512	1299440	3,96
23	Ethyl linoleate	14,605	339570	1,03
24	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	14,791	370010	1,13
25	Hexatriacontane	15,159	73685	0,22
26	Triacontane	15,376	602029	1,83
27	Hexatriacontane	15,702	136644	0,42
28	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	15,782	65552	0,20
29	Triacontane	15,930	477686	1,46
30	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	16,067	64392	0,20
31	Z-7-Hexadecenal	16,121	88550	0,27
32	Hexatriacontane	16,270	164567	0,50
33	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	16,387	428409	1,31
34	Triacontane	16,468	674321	2,05
35	Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester (CAS)	16,590	106516	0,32
36	Tetratriacontane (CAS)	16,645	91387	0,28
37	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	16,873	359441	1,10
38	Hexatriacontane	16,988	404394	1,23
39	Tetratriacontane (CAS)	17,157	135418	0,41
40	Hexatriacontane	17,304	160678	0,49
41	1-eicosanol (CAS)	17,486	360014	1,10
42	Hexatriacontane	17,582	120153	0,37

Pico	Composto	Tempo de retenção	Área	Área (%)
43	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	17,769	1175964	3,58
44	Tetrapentacontane	17,851	104337	0,32
45	Dotriacontane (CAS)	17,978	316566	0,96
46	2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl- (CAS)	18,201	1749528	5,33
47	Dotriacontane (CAS)	18,516	934013	2,85
48	geranyl hexanoate	18,724	190661	0,58
49	10,13-Eicosadienoic acid, methyl ester (CAS)	18,834	144273	0,44
50	Tetrapentacontane	19,102	255101	0,78
51	Hexatriacontane	19,786	601712	1,83
52	α -tocopherol- β -D-mannoside	20,281	1062908	3,24
53	Ergost-5-en-3-ol, (3 β ,24R)- (CAS)	21,283	377505	1,15
54	Stigmasta-5,23-dien-3 β -ol	21,583	475691	1,45
55	Stigmast-5-en-3-ol, (3 β)- (CAS)	22,198	1798657	5,48
56	Lupeyl acetate	23,190	277063	0,84
57	Cholest-4-en-3-one, 26-(acetyloxy)- (CAS)	23,796	295433	0,90
58	Geranyl linalool isomer	28,653	352877	1,08
			32821058	100,00

Tabela 6 – Tempo de retenção e área de compostos indicados por GC-MS para o bagaço de laranja de acordo com o método de extração Soxhlet

Pico	Composto	Tempo de retenção	Área	Área (%)
1	l-limonene	5,385	195885	0,87
2	3-cyclohexene-1-methanol, $\alpha,\alpha,4$ -trimethyl-, (S)- (CAS)	7,156	97072	0,43
3	Tetradecane (CAS)	8,111	33729	0,15
4	Geranyl acetate	8,901	614617	2,73
5	Tetradecane (CAS)	9,025	90385	0,40
6	Octadecane, 1-chloro- (CAS)	9,572	51230	0,23
7	Hexadecane (CAS)	9,892	132403	0,59
8	Valencene (CAS)	10,004	256317	1,14
9	Hexadecane (CAS)	10,708	169210	0,75
10	Heptadecane (CAS)	11,482	183622	0,82
11	Nonadecane (CAS)	12,215	140667	0,62
12	Nootkatone (CAS)	12,515	168568	0,75
13	Eicosane (CAS)	12,915	138632	0,62
14	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	13,106	477365	2,12
15	Nonadecane (CAS)	13,581	150895	0,67
16	2H-1-benzopyran-2-one, 6,7-dimethoxy- (CAS)	13,659	149940	0,67
17	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester (CAS)	14,259	1613482	7,17
18	Octadecanoic acid, methyl ester (CAS)	14,402	123364	0,55
19	Ethyl linoleate	14,641	109244	0,49
20	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	14,829	233209	1,04
21	Hexatriacontane	15,202	806097	3,58
22	Triacotane	15,419	1333294	5,92
23	Hexatriacontane	15,769	266391	1,18
24	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	15,829	745688	3,31
25	Triacotane	15,975	635325	2,82
26	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	16,169	169010	0,75
27	Z-7-hexadecenal	16,209	33869	0,15
28	Hexatriacontane	16,320	970632	4,31
29	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	16,377	166235	0,74
30	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	16,434	722146	3,21
31	Triacotane	16,519	1595007	7,09
32	Tetratriacontane (CAS)	16,696	48152	0,21
33	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	16,900	685473	3,05
34	Hexatriacontane	17,030	316945	1,41
35	Tetratriacontane (CAS)	17,200	137656	0,61
36	Hexatriacontane	17,350	484967	2,15
37	1-eicosanol (CAS)	17,471	210758	0,94
38	Hexatriacontane	17,533	546850	2,43
39	Tetratriacontane (CAS)	17,698	300791	1,34
40	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	17,815	351315	1,56

41	Dotriacontane (CAS)	17,898	353501	1,57
42	Pentatriacontane (CAS)	18,028	184749	0,82
43	2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl- (CAS)	18,250	463132	2,06
44	Hexatriacontane	18,363	78036	0,35
45	Dotriacontane (CAS)	18,570	471200	2,09
46	Tetrapentacontane	19,168	112863	0,50
47	Hexatriacontane	19,859	548024	2,43
48	α -Tocopherol- β -D-mannoside	20,360	188727	0,84
49	Ergost-5-en-3-ol, (3 β ,24R)- (CAS)	21,390	672094	2,99
50	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, (3 β ,22E)- (CAS)	21,690	356941	1,59
51	Stigmast-5-en-3-ol, (3 β)- (CAS)	22,336	2269131	10,08
52	Lupeyl acetate	23,334	281132	1,25
53	Cholest-4-en-3-one, 26-(acetyloxy)- (CAS)	23,958	300583	1,34
54	Dodecanoic acid, 1,2,3-propanetriyl ester (CAS)	27,577	571445	2,54
			22507995	100,00

De acordo com o resíduo da casca após o procedimento SFE-CO₂, foram identificados um total de 51 picos (Tabela 7). As resoluções de pico foram alcançadas em 30 minutos após a corrida cromatográfica (Figura 1 (C)). Os valores do tempo de retenção variaram de 9,895 a 28,336 min. Os valores percentuais de área variaram entre 0,37 e 8,92%, indicando a separação de cada composto identificado. O avanço no tempo de retenção de 12,5 min determinou a presença de picos até aproximadamente 27,5 min. Os picos 47, 34, 11, 42 e 48 foram identificados positivamente como Stigmast-5-en-3-ol, (3 β)-(CAS), 2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene,2,6 ,10,15,19,23-hexametil-(CAS), ácido 9,12-octadecadienóico (Z,Z)- (CAS), α -tocoferol- β -D-manosídeo e 3',4',5, 6,7,8-hexametoxiflavona, respectivamente.

Para o extrato de bagaço de laranja, foram identificados um total de 52 picos (Tabela 8). Os valores do tempo de retenção variaram de 9,834 a 23,435 min. Os valores percentuais de área variaram entre 0,12 e 9,72%. O avanço no tempo de retenção de 12,5 min demonstrou a presença de picos até aproximadamente 27,5 min. As atribuições correspondentes foram aplicadas aos picos 49, 22, 14, 21 e 19 (Figura 2 (D)). Com base na Tabela 8, esses picos foram identificados como Stigmast-5-en-3-ol,(3 β)-(CAS), Triacontane, Etanol, 2-(9,12-octadecadieniloxi)-(Z,Z)-(CAS) e Hexatriacontano. Os picos 22 e 14 pertencem ao composto Triacontano.

Tabela 7 – Tempo de retenção e área de compostos indicados por GC-MS para a casca de laranja de acordo com o método de extração com fluido supercrítico (SFE-CO₂)

Pico	Composto	Tempo de retenção	Área	Área (%)
1	Valencene (CAS)	9,895	327954	1,71
2	(-)-Isoledene	10,112	71190	0,37
3	Trans-isoelemicin	11,079	93479	0,49
4	β-sinensal	11,454	100491	0,52
5	Α-sinensal	11,864	85774	0,45
6	Nootkatone (CAS)	12,372	106354	0,56
7	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	12,970	228823	1,20
8	Pentadecanoic acid (CAS)	13,252	593887	3,10
9	2H-1-benzopyran-2-one, 6,7-dimethoxy- (CAS)	13,492	284057	1,48
10	8,11-octadecadienoic acid, methyl ester (CAS)	14,083	623042	3,25
11	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)- (CAS)	14,398	1065526	5,57
12	Ethyl linoleate	14,491	590829	3,09
13	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	14,675	204702	1,07
14	Hexatriacontane	15,046	279640	1,46
15	Triacontane	15,261	624149	3,26
16	Hexatriacontane	15,611	100367	0,52
17	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	15,668	316136	1,65
18	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	15,814	234398	1,22
19	Hexatriacontane	16,154	436118	2,28
20	Ethanol, 2-(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)- (CAS)	16,267	526558	2,75
21	Triacontane	16,351	713509	3,73
22	Tetrapentacontane	16,668	101993	0,53
23	Tetracontane	16,738	473281	2,47
24	Hexatriacontane	16,860	170977	0,89
25	Docosane (CAS)	17,052	110466	0,58
26	Tetrapentacontane	17,179	231894	1,21
27	Hexatriacontane	17,360	453161	2,37
28	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-, 2,3-dihydroxypropyl	17,405	143109	0,75
29	Citronellyl propionate	17,455	151908	0,79
30	Tetracosanoic acid, methyl ester (CAS)	17,522	187905	0,98
31	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	17,634	572808	2,99
32	Ethyl linoleolate	17,680	166236	0,87
33	Tetrapentacontane	17,718	203545	1,06
34	2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl- (CAS)	18,055	1258018	6,57
35	Tetrapentacontane	18,361	758000	3,96
36	Geranyl hexanoate	18,560	214540	1,12
37	10,13-eicosadienoic acid, methyl ester (CAS)	18,665	311836	1,63
38	Tetrapentacontane	18,920	125777	0,66
39	Hexadecanal (CAS)	19,226	108397	0,57

40	Hexatriacontane	19,580	641678	3,35
41	Stigmast-5-en-3-ol, oleate	19,936	75784	0,40
42	α -tocopherol- β -D-mannoside	20,051	820317	4,29
43	Octadecanal (CAS)	20,752	67107	0,35
44	Ergost-5-en-3-ol, (3 β ,24R)- (CAS)	21,004	362555	1,89
45	Hexatriacontane	21,192	87282	0,46
46	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, (3 β ,22E)- (CAS)	21,286	316618	1,65
47	Stigmast-5-en-3-ol, (3 β)- (CAS)	21,881	1707961	8,92
48	3',4',5,6,7,8-hexamethoxyflavone	22,339	803331	4,20
49	Lupeyl acetate	22,840	396697	2,07
50	9,19-cyclolanostan-3-ol, acetate, (3 β)- (CAS)	23,446	201700	1,05
51	Geranyl linalool isomer	28,336	311969	1,63
			19143833	100,00

Tabela 8 – Tempo de retenção e área de compostos indicados por GC-MS para o bagaço de laranja de acordo com o método de extração com fluido supercrítico (SFE-CO₂)

Pico	Composto	Tempo de retenção	Área	Área (%)
1	Valencene (CAS)	9,834	68260	0,51
2	Trans-isoelemicin	11,037	16332	0,12
3	β-sinensal	11,410	18729	0,14
4	α-sinensal	11,826	31732	0,24
5	Nootkatone (CAS)	12,328	65491	0,49
6	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	12,931	170584	1,26
7	Pentadecanoic acid (CAS)	13,203	293167	2,17
8	2H-1-benzopyran-2-one, 6,7-dimethoxy- (CAS)	13,465	197126	1,46
9	8,11-octadecadienoic acid, methyl ester (CAS)	14,050	476490	3,53
10	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)- (CAS)	14,350	464210	3,44
11	Ethyl linoleate	14,456	157784	1,17
12	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	14,646	61614	0,46
13	Hexatriacontane	15,018	418290	3,10
14	Triacotane	15,233	806423	5,98
15	Hexatriacontane	15,585	130046	0,96
16	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	15,641	401616	2,98
17	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (CAS)	15,788	322111	2,39
18	9,12-octadecadienoic acid (Z,Z)-, 2,3-dihydrox	15,979	146890	1,09
19	Hexatriacontane	16,132	579561	4,30
20	Octadecane, 3-methyl- (CAS)	16,187	78631	0,58
21	Ethanol, 2-(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)- (CAS)	16,244	688658	5,11
22	Triacotane	16,329	859054	6,37
23	Tetrapentacontane	16,653	73387	0,54
24	Tetracontane	16,712	414881	3,08
25	Hexatriacontane	16,842	161952	1,20
26	Docosane (CAS)	17,017	60986	0,45
27	Tetrapentacontane	17,160	253026	1,88
28	1-Eicosanol (CAS)	17,270	107090	0,79
29	Hexatriacontane	17,340	347102	2,57
30	Tetracosanoic acid, methyl ester (CAS)	17,505	196085	1,45
31	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	17,616	197960	1,47
32	Tetrapentacontane	17,701	263509	1,95
33	Tetrapentacontane	17,701	85910	0,64
34	Nonahexacontanoic acid (CAS)	17,820	70048	0,52
35	2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,2	18,033	553277	4,10
36	Lycopersen	18,145	106542	0,79
37	Tetrapentacontane	18,344	358744	2,66
38	Geranyl hexanoate	18,538	44176	0,33
39	10,13-eicosadienoic acid, methyl ester (CAS)	18,645	56936	0,42
40	Tetrapentacontane	18,901	71399	0,53
41	Hexadecanal (CAS)	19,205	57945	0,43
42	Hexatriacontane	19,560	410994	3,05
43	Stigmast-5-en-3-ol, oleate	19,915	164454	1,22
44	α-tocopherol- β-D-mannoside	20,028	432066	3,20
45	Octadecanal (CAS)	20,724	41441	0,31
46	Ergost-5-en-3-ol, (3β,24R)- (CAS)	20,988	340318	2,52
47	Hexatriacontane	21,170	53381	0,40
48	Stigmasta-5,22-dien-3-ol, (3β,22E)- (CAS)	21,267	179122	1,33
49	Stigmast-5-en-3-ol, (3β)- (CAS)	21,849	1311156	9,72
50	3',4',5,6,7,8-hexamethoxyflavone	22,310	289621	2,15
51	Lupeyl acetate	22,825	201629	1,49
52	9,19-cyclolanostan-3-ol, acetate, (3β)- (CAS)	23,435	130402	0,97
			13488338	100,00

Considerando a casca após o processo PLE, foram identificados um total de 33 picos (Tabela 9). A resolução máxima foi alcançada em 30 minutos após a corrida cromatográfica (Figura 1 (E)). Os valores do tempo de retenção variaram de 4,262 a 21,798 min. Os valores percentuais de área variaram entre 0,06 e 36,74%. Este desempenho estabelece uma separação aceitável dos compostos identificados. O avanço no tempo de retenção evidenciou a presença de picos até 22,5 min. Os picos 15, 19, 9, 1 e 10 foram identificados positivamente como β -D-glucopiranosídeo, metil (CAS), ciclopentadecanona,2-hidroxi-, 2-furancarboxaldeído,5-(hidroximetil)-(CAS), 1,2 -ciclopentanodiona e 2-metoxi-4-vinilfenol, respectivamente.

Para o extrato de bagaço de laranja, foram identificados um total de 31 picos (Tabela 10). Os valores do tempo de retenção variaram entre 4,396 e 21,810 min. Os valores percentuais de área variaram entre 0,10 e 24,82%. O avanço no tempo de retenção relatou a presença de picos até aproximadamente 22,5 min. As atribuições correspondentes foram aplicadas aos picos 19, 15, 1, 18 e 8 (Figura 1 (F)). Conforme estipulado na Tabela 10, esses picos foram identificados como ciclopentadecanona,2-hidroxi-, β -D-glucopiranosídeo,metil (CAS), 1,2-ciclopentanodiona, ácido hexadecanóico (CAS), 1H-pirazol,4,5-dihidro -3-metil-1-propil-(CAS).

Tabela 9 – Tempo de retenção e área de compostos indicados por GC-MS para a casca de laranja de acordo com o método de extração com líquido pressurizado (PLE)

Pico	Composto	Tempo de retenção	Área	Área (%)
1	1,2-cyclopentanedione	4,262	1616505	6,46
2	2H-pyran-2,6(3H)-dione (CAS)	5,001	278917	1,12
3	N-(3-butenyl)-N-methylcyclohexanamine	5,966	999158	3,99
4	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1-ethyl-3-methyl-, cis- (CAS)	6,150	525570	2,10
5	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	6,697	726635	2,91
6	Benzoic acid (CAS)	7,011	747413	2,99
7	4-vinylphenol	7,140	365285	1,46
8	1H-Pyrazole, 4,5-dihydro-3-methyl-1-propyl- (CAS)	7,316	876760	3,51
9	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- (CAS)	7,551	2283179	9,13
10	2-Methoxy-4-vinylphenol	8,182	1126808	4,51
11	Ethanone, 1-(3-ethylcyclobutyl)- (CAS)	9,925	286780	1,15
12	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	10,359	125760	0,50
13	γ -Ionone	10,488	77407	0,31
14	1H-pyrrole-2-carboxylic acid, 4-(benzylaminomethyl)-3,5-dimethyl-, ethyl ester	10,871	44709	0,18
15	β -D-glucopyranoside, methyl (CAS)	11,685	9188271	36,74
16	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	12,637	175868	0,70
17	9-borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-(1-methylpropoxy)-	13,045	71466	0,29
18	Hexadecanoic acid (CAS)	13,155	579833	2,32
19	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	14,315	2381274	9,52
20	Octadecanoic acid	14,421	551479	2,20
21	9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	14,563	340536	1,36
22	Ethanol, 2-(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)- (CAS)	14,706	14047	0,06
23	Bombykol	14,783	184514	0,74
24	Pentanedioic acid, 2,2-dimethyl-, bis(1-methylpropyl) ester (CAS)	15,154	198808	0,79
25	Benzene, methyl-	15,256	295102	1,18
26	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	16,183	68409	0,27
27	Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester (CAS)	16,380	159030	0,64
28	Eicosanoic acid (CAS)	16,637	33900	0,14
29	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	17,317	380182	1,52
30	Tetracosanoic acid, methyl ester (CAS)	17,440	85319	0,34
31	Eicosanoic acid (CAS)	17,640	20717	0,08
32	4H-1-benzopyran-4-one, 5,6,7-trimethoxy-2-(4-methoxyphenyl)- (CAS)	20,437	159758	0,64
33	5-Hydroxy-3',4',6,7-tetramethoxyflavone	21,798	41440	0,17
			25010839	100,00

Tabela 10 – Tempo de retenção e área de compostos indicados por GC-MS para o bagaço de laranja de acordo com o método de extração com líquido pressurizado (PLE)

Pico	Composto	Tempo de retenção	Área	Área (%)
1	1,2-Cyclopentanedione	4,396	3734475	9,04
2	2H-Pyran-2,6(3H)-dione (CAS)	5,120	851208	2,06
3	N-(3-butenyl)-N-methylcyclohexanamine	6,079	842409	2,04
4	Aziridine, 2-(1,1-dimethylethyl)-1-ethyl-3-methyl-, cis- (CAS)	6,257	279364	0,68
5	2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	6,773	1615323	3,91
6	Benzoic acid (CAS)	7,070	362019	0,88
7	4-vinylphenol	7,431	294647	0,71
8	1H-Pyrazole, 4,5-dihydro-3-methyl-1-propyl- (CAS)	7,700	3281093	7,94
9	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)- (CAS)	7,736	1637790	3,96
10	2-Methoxy-4-vinylphenol	8,283	894334	2,16
11	Ethanone, 1-(3-ethylcyclobutyl)- (CAS)	10,009	350921	0,85
12	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	10,452	98632	0,24
13	γ -lonone	10,563	77310	0,19
14	1H-pyrrole-2-carboxylic acid, 4-(benzylaminomethyl)-3,5-dimethyl-, ethyl ester	10,806	40028	0,10
15	β -D-glucopyranoside, methyl (CAS)	11,672	8501853	20,58
16	Hexadecanoic acid, methyl ester (CAS)	12,953	52081	0,13
17	9-borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-(1-methylpropoxy)-	13,125	314027	0,76
18	Hexadecanoic acid (CAS)	13,302	3757820	9,09
19	Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	14,483	10256365	24,82
20	Octadecanoic acid	14,567	987665	2,39
21	9,12-octadecadienoic acid, methyl ester	14,694	658248	1,59
22	Ethanol, 2-(9,12-octadecadienyloxy)-, (Z,Z)- (CAS)	14,824	83569	0,20
23	Bombykol	14,908	942180	2,28
24	Eicosanoic acid (CAS)	15,640	151318	0,37
25	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	16,252	78782	0,19
26	Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester (CAS)	16,455	178477	0,43
27	Eicosanoic acid (CAS)	16,705	100049	0,24
28	(R)-(-)-14-methyl-8-hexadecyn-1-ol	17,387	563157	1,36
29	Tetracosanoic acid, methyl ester (CAS)	17,496	93830	0,23
30	Eicosanoic acid (CAS)	17,705	46657	0,11
31	Stigmast-5-en-3-ol, (3 β)- (CAS)	21,810	195528	0,47
			41321159	100,00

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Resíduos de casca e bagaço de laranja foram analisados quanto à extração de óleo e obtenção de extratos pelos métodos de extração SFE-CO₂ e PLE em comparação com o método padrão de Soxhlet. Os rendimentos máximos de extrato para casca e bagaço de laranja foram de 37,76% e 43,39%, respectivamente, considerando a abordagem PLE. O aumento da temperatura (60 °C) e da pressão (350 bar) expressaram efeitos diretos no rendimento sob PLE. O SFE-CO₂ expressou rendimentos máximos de até 0,50% e 0,38% para casca e bagaço, respectivamente.

De maneira geral, os subprodutos da indústria cítrica têm aplicações potenciais devido à diversidade de compostos bioativos em sua composição. A demanda constante por produtos de base cítrica e a falta de planos de ação que explorem o potencial de resíduos e minimizem a crescente poluição do meio ambiente causada pela extração convencional com solventes orgânicos altamente nocivos têm sinalizado o surgimento de avanços em modelos sustentáveis. Este estudo investigou diferentes abordagens para o perfil de extração de óleo da casca e de bagaço de laranjas. A avaliação dos parâmetros operacionais permitiu estabelecer condições adequadas para o aumento dos rendimentos do óleo extraído. Os resultados deste estudo sugerem o método PLE como uma estratégia interessante para obter altos rendimentos de óleo a partir da biomassa de laranja. A implementação desta técnica com uma abordagem amiga do ambiente surge como uma alternativa à utilização de subprodutos da laranja para múltiplas aplicações, dentre elas na agricultura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOUN, Rehab; SPYROS, Grigorakis; KELLIL, Abdessamie; LOUPASSAKI, Sofia; MAKRIS, Dimitris. Process optimization and stability of waste orange peel polyphenols in extracts obtained with organosolv thermal treatment using glycerol-based solvents. **ChemEngineering**, v. 6, n. 3, 2022. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6030035>.
- AGUIAR, Adriano Tosoni da Eira; GONÇALVES, Charleston; PATERNIANI, Maria Elisa Ayres Guidetti Zagatto; TUCCI, Maria Luiza Sant'Anna. Instruções agrícolas para as principais culturas econômicas. **Campinas: Instituto Agrônomo**, 2014. 452p.
- ALLAN, Johnatt Allan Rocha de Oliveira; BARBOSA, Paula de Paula Menezes; MACÊDO, Gabriela Alves. High concentrate flavonoids extract from citrus pomace using enzymatic and deep eutectic solvents extraction. **Foods**, p. 1–15, 2022. <https://doi.org/10.3390/foods11203205>.
- ALVES, José; TRINDADE, Emmely; SILVA, Jean; MUMBACH, Guilherme; ALVES, Ricardo; FILHO, José; ATHAYDE-FILHO, SENA, Petrônio, Rennio. Lignocellulosic residues from the Brazilian juice processing industry as novel sustainable sources for bioenergy production: preliminary assessment using physicochemical characteristics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 9, p. 1939–1948, 2020. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200094>.
- ANTICONA, Mayra; BLESA, Jesus; FRIGOLA, Ana; ESTEVE, Maria. High biological value compounds extraction from citruswaste with non-conventional methods. **Foods**, v. 9, n. 6, 2020. <https://doi.org/10.3390/foods9060811>.
- ARAÚJO, Aline Caroline da Conceição; BUDOIA, Sueli Aparecida Gobbo. Características físico-químicas e benefícios da farinha de laranja. **Nutrição Brasil**, v. 18, n. 1, p. 49-54, 2019. <https://doi.org/10.33233/nb.v18i1.1625>.
- ARGUN, Mehmet Emin; ARGUN, Mustafa Şamil; ARSLAN, Fatma Nur; NAS, Bilgehan; ATES, Havva; TONGUR, Suheyla; CAKMAKCI, Ozgur. Recovery of valuable compounds from orange processing wastes using supercritical carbon dioxide extraction. **Journal of Cleaner Production**, v. 375, n. 134169, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134169>.
- BADGUJAR, Kirtikumar; BADGUJAR Vivek; BHANAGE, Bhalchandra. A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass

derived levulinic acid. **Fuel Processing Technology**, v. 197, p. 1–16, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106213>.

BARRALES, Francisco Manuel; SILVEIRA, Paula; BARBOSA, Paula de Paula Menezes; RUVIARO, Amanda Roggia; PAULINO, Bruno Nicolau; PASTORE, Glaucia Maria; MACEDO, Gabriela Alves; MARTINEZ, Julian. 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.

<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.08.006>.

BECERRA, Jaime-Andrés.; GONZÁLEZ, Lina-María.; VILLA, Aída-Luz. A bio-inspired heterogeneous catalyst for the transformation of limonene from orange peel waste biomass into value-added products. **Catalysis Today**, v. 302, p. 250-260, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.012>.

BONALES-REVUELTA, Joel; MUSULE, Ricardo; NAVARRO-PINEDA, Freddy; GARCÍA, Carlos. Evaluating the environmental performance of orange production in Veracruz, Mexico: a life cycle assessment approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 343, p. 131002, 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131002>.

BRUNO, Maria; RUSSO, Daniela, CETERA, Paola, FARAONE, Immacolata; LO GIUDICE, Valentina, MILELLA, Luigi, TODARO, Luigi, SINISGALLI, Chiara; FRITCH, Clemént; DUMARÇAY, Stéphane; GÉRARDIN, Philippe. Chemical analysis and antioxidant properties of orange-tree (*Citrus sinensis* L.) biomass extracts obtained via different extraction techniques. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 14, n. 3, p. 509–520, 2020. <https://doi.org/10.1002/bbb.2090>.

CAPUZZO, Andrea; MAFFEI, Massimo; OCCHIPINTI, Andrea. Supercritical fluid extraction of plant flavors and fragrances. **Molecules**, v. 18, n. 6, p. 7194–7238, 2013. <https://doi.org/10.3390/molecules18067194>.

CASAS CARDOSO, Lourdes; BASTANTE, Cristina Cejudo; SERRANO, Casimiro Mantell; DE LA OSSA, Enrique Martínez. Application of citrus by-products in the production of active food packaging. **Antioxidants**, v. 11, n. 4, 2022.

<https://doi.org/10.3390/antiox11040738>.

CASTRO-VÁZQUEZ, Lucía; LOZANO, María Victoria; RODRÍGUEZ-ROBLEDO, VIRGINIA; GONZÁLEZ-FUENTES, Joaquín; MARCOS, Pilar; VILLASECA, Noemí; ARROYO-JIMÉNEZ, Maria Mar; SANTANDER-ORTEGA, Manuel. Pressurized extraction as an opportunity to recover antioxidants from orange peels: heat

treatment and nanoemulsion design for modulating oxidative stress. **Molecules**, v. 26, n. 19, 2021. <https://doi.org/10.3390/molecules26195928>.

CEDES – Centro de Estudos e Debates Estratégicos. Perdas e desperdícios de alimentos: estratégias para redução. Disponível em: <<https://www2.camara.leg.br/a-camara/estruturaadm/altosestudios/pdf/perdas-e-desperdicio-de-alimentos-no-brasil-estrategias-para-reducao>>. Acesso em: 11 de setembro de 2022.

CHOLKE, P. B.; Bhor, A. K.; Shete, A. M.; SONAWANE, R. K. Extraction and GC-MS analysis of orange (*Citrus sinensis*) peel oil. **Research Journal of Life Sciences, Bioinformatics, Pharmaceutical and Chemical Sciences**, v. 2, n. 5, p. 41–51, 2017. <https://doi.org/10.26479/2017.0205.04>.

Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos – CitrusBR. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/noticias/?id=312803>>. Acesso em: 4 de julho de 2022.

CONFORTIN, Tássia Carla; TODERO, Izelmar; LUFT, Luciana; SCHMALTZ, Silvana; FERREIRA, Daniele; BARIN, Juliano; MAZUTTI, Marcio Antonio; ZABOT, Giovanni Leone; TRES, Marcus Vinicius. Extraction of bioactive compounds from *Senecio brasiliensis* using emergent technologies. **3 Biotech**, v. 11, n. 6, p. 1–14, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02845-1>.

CYPRIANO, D. Z.; SILVA, L. L.; MARINO, M. A.; TASIC, L. A biomassa da laranja e seus subprodutos. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, 2016. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170014>

DE BARROS, Caio Henrique Nasi; CRUZ, Guilherme Crispim Faria; MAYRINK, Willian; TASIC, Ljubica. Bio-based synthesis of silver nanoparticles from orange waste: effects of distinct biomolecule coatings on size, morphology, and antimicrobial activity. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 11, p. 1–14, 2018. <https://doi.org/10.2147/NSA.S156115>.

DEVI, K. P.; RAJAVEL, T.; NABAVI, Seyed Fazel; SETZER, William; AHMADI, Amirhossein; MANSOURI, Kowsar; NABAVI, Seyed Mohammad. Hesperidin: a promising anticancer agent from nature. **Industrial Crops and Products**, v. 76, p. 582–589, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.051>.

DIAS, Arthur Luiz Baião; AGUIAR, Ana Carolina; ROSTAGNO, Maurício. Extraction of natural products using supercritical fluids and pressurized liquids assisted by ultrasound: current status and trends. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 74, n. 105584, p. 1-20, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105584>.

- DONADIO, L. C.; MOURÃO FILHO, Francisco de Assis Alves; MOREIRA, Celio Soares. Centros de origem, distribuição geográfica das plantas cítricas e histórico da citricultura no Brasil. In: MATTOS JÚNIOR, D.; DE NEGRI, J.D.; PIO, R.M.; POMPEU JÚNIOR, J. Citros. **Campinas: Instituto Agrônomo e Fundag**, 2005, p.1–18.
- EFROM, Caio; SOUZA, Paulo. Citricultura do Rio Grande do Sul. 1 ed. Porto Alegre: Secretaria de Agricultura, Pecuária e Irrigação, v. 1, 2018. 304p.
- FRONZA, Diniz; HAMANN, Jonas Janner. Implantação de Pomares. **Santa Maria: UFSM**, 2014. 126p.
- ESPINOSA-PARDO, Faber Ariel; NAKAJIMA, Vânia Mayumi; MACEDO, Gabriela Alves; MARTÍNEZ, Julian. Extraction of phenolic compounds from dry and fermented orange pomace using supercritical CO₂ and cosolvents. **Food and Bioproducts Processing**, v. 101, p. 1–10, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.10.002>.
- FAKAYODE, Olugbenga Abiola; ABOBI, Kingsley Emmanuel. Optimization of oil and pectin extraction from orange (*Citrus sinensis*) peels: a response surface approach. **Journal of Analytical Science and Technology**, v. 9, n. 1, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2016.10.002>.
- FARÍAS-CAMPOMANES, Angela; ROSTAGNO, Mauricio; COAQUIRA-QUISPE, Joel; MEIRELES, Angela. Supercritical fluid extraction of polyphenols from lees: overall extraction curve, kinetic data and composition of the extracts. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 2, n. 1, 2015. <https://doi.org/10.1186/s40643-015-0073-5>.
- FENG, Chao Hui. Optimizing procedures of ultrasound-assisted extraction of waste orange peels by response surface methodology. **Molecules**, v. 27, n. 7, p. 1–12, 2022. <https://doi.org/10.3390/molecules27072268>.
- FERREIRA-LEITAO, Viridiana; GOTTSCHALK, Leda Maria Farias; FERRARA, Maria Antonieta; NEPOMUCENO, Alexandre Lima; MOLINARI, Hugo Bruno Correa; BON Elba. Biomass residues in Brazil: availability and potential uses. **Waste Biomass Valorization**, v. 1, p. 65–76, 2010. <https://doi.org/10.1007/s12649-010-9008-8>.
- Forster-Carneiro, T.; Berni, M. D.; Dorileo, I. L.; Rostagno, M. A. Biorefinery study of availability of agriculture residues and wastes for integrated biorefineries in Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 77 p. 78–88, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.05.007>.

Ge, Y.; Ni, Y.; Chen, Y.; Cai, T. Optimization of the supercritical fluid extraction of natural vitamin E from wheat germ using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 67, p. 239–243, 2002.

<https://doi.org/10.1111/j.13652621.2002.tb11391.x>.

GOLMOHAMMADI, Mansour; BORGHEI, Alimohammad; ZENOZI, Ali; ASHRAFI, Nariman; TAHERZADEHD, Mohammad. Optimization of essential oil extraction from orange peels using steam explosion. **Heliyon**, v. 4, n. 11, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e00893>.

GONZÁLEZ, Cecilia Guízar; MUSTAFA, Natali Rianika; WILSON, Erica Georgina; VERPOORTE, Robert; CHOI, Young Hae. Application of natural deep eutectic solvents for the “green” extraction of vanillin from vanilla pods. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 33, p. 91–96, 2018. <https://doi.org/10.1002/ffj.3425>.

HERRERO, Miguel; CASTRO-PUYANA, María; MENDIOLA, José; IBAÑEZ, Elena. Compressed fluids for the extraction of bioactive compounds. **TrAC – Trends in Analytical Chemistry**, v. 43, n. 2, p. 67–83, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.12.008>.

HEYDARI, Mahshid; ROSTAMI, Omid; MOHHAMADI, Reza; BANAVI, Parvaneh; FARHOODI, Mehdi; SARLAK, Zahra; ROUHI, Milad. Hydrodistillation ultrasound-assisted green extraction of essential oil from bitter orange peel wastes: optimization for quantitative, phenolic, and antioxidant properties. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 7, p. 1–15, 2021. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15585>.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em:

<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/laranja/rs_03/08/2022>.

Acesso em: 2 de setembro de 2022.

IRANSHAHI, Mehrdad; REZAEI, Ramin; PARHIZ, Hamideh; ROOHBAKHSH, Ali; SOLTANI, Fatemeh. Protective effects of flavonoids against microbes and toxins: the cases of hesperidin and hesperetin. **Life Sciences**, v. 137, p. 125–132, 2015.

<https://doi.org/10.1016/j.lfs.2015.07.014>.

AYALA, Jose; MONTERO, Gisela; CORONADO, Marcos; GARCIA, Conrado; CURIEL-ALVAREZ, Mario; LEÓN, Jose; SAGASTE, Carlos; MONTES, Daniela. Obtain Reducing Sugars. **Molecules**, v. 26, n. 1348, p. 1–14, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules26051348>.

KHAMSAW, Pattarapol; SANGTA, Jiraporn; CHAIWAN, Pirawan; RACHTANAPUN, Pornchai; SIRILUN, Sasithorn; SRINGARM, Korawan; THANAKKASARANEE,

- Sarinthip; SOMMANO, Sarana Rose. Bio-Circular perspective of citrus fruit loss caused by pathogens: occurrences, active ingredient recovery and applications. **Horticulturae**, v. 8, n. 8, 2022. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8080748>.
- KHAMSAW, Pattarapol; LUMSANGKUL, Chompunut; KARUNARATHNA, Anuruddha; ONSA, Nuttacha Eva; KAWICHAJ, Sawaeng; CHUTTONG, Bajaree; SOMMANO, Sarana Rose. Recovery of orange peel essential oil from 'Sai-Namphaung' tangerine fruit drop biomass and its potential use as citrus fruit postharvest diseases control. **Agriculture (Switzerland)**, v. 12, n. 5, 2022. <https://doi.org/10.3390/agriculture12050701>.
- KHAW, Kooi Yeong; PARAT, MARIE-ODILE; SHAW, Paul Nicholas; FALCONER, James Robert. Solvent supercritical fluid technologies to extract bioactive compounds from natural sources: a review. **Molecules**, v. 22, n. 7, 2017. <https://doi.org/10.3390/molecules22071186>.
- KUMAR, C. S.; DHINAKARAN, M. Extraction and application of natural dyes from orange peel and lemon peel on cotton fabrics. **International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**, v. 4, n. 5, p. 2117–2123, 2017.
- LEO, Chen Huei; FOO, Su Yi; TAN, Joseph Choon Wee; TAN, U-Xuan; CHUA, Chee Kai; ONG, En Shi. Green extraction of orange peel waste reduces TNF α -induced vascular inflammation and endothelial dysfunction. **Antioxidants**, v. 11, n. 9, 2022. <https://doi.org/10.3390/antiox11091768>.
- LÓPEZ, José Angel Siles; LI, Qiang; THOMPSON, Ian. Biorefinery of waste orange peel. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 30, n. 1, p. 63–69, 2010.
- MAHATO, Neelima; SINHA, Mukty; SHARMA, Kavita; KOTESWARARAO, Rakoti; CHO, Moo Hwan. Modern extraction and purification techniques for obtaining high purity food-grade bioactive compounds and value-added co-products from citrus wastes. **Foods**, v. 8, n. 11, 2019. <https://doi.org/10.3390/foods8110523>.
- MAI, Thanh-Chi; TRAN, Ngoc-Thinh; MAI, Dinh-Tri; MAI, Tran Thi Ngoc; DUYNEN, Nguyen Hong Thuc; AN, Tran Nguyen Minh; ALAM, Mahboob; DANGA, Chi-Hien; NGUYEN, Thanh-Danh. Supercritical CO₂ assisted extraction of essential oil and naringin from *Citrus grandis* peel: in vitro antimicrobial activity and docking study. **RSC Advances**, v. 12, n. 40, p. 25962–25976, 2022. <https://doi.org/10.1039/D2RA04068A>.
- MANTOVAN, Janaina; GIRALDO, Gina Alejandra Gil; MARIM, Beatriz Marjorie; GARCIA, Patrícia Salomão; BARON, Alessandra Machado; MALI, Suzana.

Cellulose-based materials from orange bagasse employing environmentally friendly approaches. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

<https://doi.org/10.1007/s13399-021-01279-2>.

MAO, Yujie; ROBINSON, John; BINNER, Eleanor. Understanding heat and mass transfer processes during microwaveassisted and conventional solvent extraction. **Chemical Engineering Science**, v. 233, p. 116418, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.116418>.

MATTOS JÚNIOR, D.; DE NEGRI, J.D.; PIO, R.M.; POMPEU JÚNIOR, J. **Citros**. Campinas: Instituto Agronômico e Fundag, 2005. 929p.

MAZZINI, Renata Bachin. **Caracterização morfológica e propagação de Citrus sp. e de gêneros afins com potencial ornamental**. 2009. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, SP, 2009.

MIRAN, Waheed; Nawaz, Mohsin; Jang, Jiseon; Lee, Dae Sung. Conversion of orange peel waste biomass to bioelectricity using a mediator-less microbial fuel cell. **Science of the Total Environment**, v. 547, p. 197–205, 2016.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.004>.

MORA, Bárbara Pérez; BERTONI, Fernando; MANGIAMELI, María; GONZÁLEZ, Juan; BELLU, Sebastián. Batch and fixed-bed column studies of selenite removal from contaminated water by orange peel-based sorbent. **Water Science and Engineering**, v. 13, n. 4, p. 307–316, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.wse.2020.12.003>.

MORAIS, Ana; LOPES, Andre da Costa; BOGEL-ŁUKASIK, Rafał. Carbon dioxide in biomass processing: contributions to the green biorefinery concept. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 1, p. 3–27, 2015. <https://doi.org/10.1021/cr500330z>.

MUNAGAPATI, Venkata Subbaiah; KIM, Dong-Su. Adsorption of anionic azo dye Congo red from aqueous solution by cationic modified orange peel powder. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, p. 540–548, 2016.

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.119>.

NAWAZ, Haq; Shad, Muhammad Aslam; Rehman, Najiha; Andaleeb, Hina; Ullah, Najeeb. Effect of solvent polarity on extraction yield and antioxidant properties of phytochemicals from bean (*Phaseolus vulgaris*) seeds. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 56, 2020. <https://doi.org/10.1590/s2175-97902019000417129>.

<https://doi.org/10.1590/s2175-97902019000417129>.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G. **Anuário da citricultura 2017**. São Paulo: CitrusBR, 2017. 57p.

OKINO-DELGADO, Clarissa Hamaio; PRADO, Débora Zanoni; FACANALI, Roselaine; MARQUES, Márcia Mayo Ortiz; NASCIMENTO, Augusto Santana; FERNANDES, Célio Junior da Costa; ZAMBUZZI, William Fernando; FLEURI, Luciana Francisco. Bioremediation of cooking oil waste using lipases from wastes. **PloSOne**, v. 12, n. 10, 2017. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0186246>.

KINO-DELGADO, Clarissa Hamaio; PEREIRA, Milene Stefani; DA SILVA, João Vitor Inácio; KHARFAN, Daniela; DO PRADO, Débora Zanoni; FLEURI, Luciana Francisco. Lipases obtained from orange wastes: commercialization potential and biochemical properties of different varieties and fractions. **Biotechnology Progress**, v. 35, n. 1, p. e2734, 2018. <https://doi.org/10.1002/btpr.2734>.

OLABINJO, Oyebola Odunayo; OGUNLOWO, Agboola Simeon; KAMIMURA, Eliana; OLIVEIRA, Alessandra. Optimization of pressurized liquid extraction of essential oil from citrus *sinesis* peels. **Agricultural Engineering International: CIGR Journal**, v. 22, n. 2, p. 255–263, 2020.

OLABINJO, Oyebola Odunayo; LOPEZ OLIVEIRA, Alessandra. Comparative study of extraction yield and antioxidant property of sweet orange peels (*Citrus sinesis*) essential oil. **Croatian journal of food science and technology**, v. 12, n. 2, p. 184–192, 2020.

OLEJAT, Kenneth; HATFIELD, John; ARELLANO, Collin; GARAU, Ana; SEIFRIED, Dustin; HEUVEL, Brian Venden; KINNEY, Chad. Thermo-chemical conversions of cannabis biomass and extraction by pressurized liquid extraction for the isolation of cannabidiol. **Industrial crops & Products**, v. 170, n. 113771, p. 596-601, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113771>.

OWOYEMI, Abiola; PORAT, Ron; LICHTER, Amnon; DORON-FAIGENBOIM, Adi; JOVANI, Omri; KOENIGSTEIN, Noam; SALZER, Yael. Evaluation of the storage performance of ‘Valencia’ oranges and generation of shelf-life prediction models. **Horticulturae**, v. 8, n. 7, p. 1–15, 2022. <https://doi.org/10.3390/horticulturae8070570>.

OZTURK, Baranse; PARKINSON, Charles; GONZALEZ-MIQUEL, Maria. Extraction of polyphenolic antioxidants from orange peel waste using deep eutectic solvents. **Separation and Purification Technology**, v. 206, p. 1-13, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.052>.

OZTURK, Baranse; WINTERBURN, James; GONZALEZ-MIQUEL, Maria. Orange peel waste valorization through limonene extraction using bio-based solvents.

Biochemical Engineering Journal, v. 151, n. 107298, 2019.

<https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.107298>.

PANDIARAJAN, Aarthi; KAMARAJ, Ramakrishnan; VASUDEVAN, Sudharshan; VASUDEVAN, Subramanyan. OPAC (orange peel activated carbon) derived from waste orange peel for the adsorption of chlorophenoxyacetic acid herbicides from water: adsorption isotherm, kinetic modelling and thermodynamic studies.

Bioresource Technology, v. 261, p. 329-341, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.005>.

SOBRINHO, Almir Pinto da Cunha. **Cultura dos citros**. Brasília: Embrapa, 2013. p. 15-23.

PAULO, Lorryne Moraes; GOUVEIA, Alison Batista Vieira Silva; DA SILVA, Júlia Marixara Sousa; SILVA, Weslane Justina; DOS SANTOS, Janaina Borges; SAMPAIO, Stéfane Alves; JÚNIOR, Elísio Marques de Almeida; COSTA, Karine Oliveira; DE SOUZA, Jiovanna Gonçalves; DE SOUSA, Fabricio Eumar; DOS SANTOS, Fabiana Ramos; MINAFRA, Cibele Silva. Coprodutos de frutas e carboidratos na alimentação de aves: revisão. **Pubvet**, v. 13, n. 10, p. 1–14, 2019.

<https://doi.org/10.31533/pubvet.v13n10a424.1-14>.

PEREIRA, Regina; LÓPEZ, Begoña Giménez-Cassina; DINIZ, Susana; ANTUNES, Alyne Alexandrino; GARCIA, Daniel Moreno; OLIVEIRA, Carlos Rocha; MARCUCCI, Maria Cristina. Quantification of flavonoids in Brazilian orange peels and industrial orange juice processing wastes. **Agricultural Sciences**, v. 8, n. 7, p. 631–644, 2017.

REUTHER, W. **Climate and citrus behavior**. Riverside: University of California, 1973, 337p.

ROMANO, Raffaele; DE LUCA, Lucia; AIELLO, Alessandra; ROSSI, Danilo; PIZZOLONGO, Fabiana; MASI, Paolo. Bioactive compounds extracted by liquid and supercritical carbon dioxide from citrus peels. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 57, n. 6, p. 3826–3837, 2022.

<https://doi.org/10.1111/ijfs.15712>.

SALEEM, Muhammed; SAEED, Mohammed Tariq. Potential application of waste fruit peels (orange, yellow lemon and banana) as wide range natural antimicrobial agent.

Journal of King Saud University-Science, v. 32, n. 1, p. 805810, 2020.

<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.02.013>.

SÁNCHEZ-BORREGO, Francisco José; GARCÍA-CRIADO, Noelia; GARCÍA-MARTÍN, Juan; ÁLVAREZ-MATEOS, Paloma. Determination of the composition of bio-oils from the pyrolysis of orange waste and orange pruning and use of biochars for the removal of sulphur from waste cooking oils. **Agronomy**, v. 12, n. 2, 2022. <https://doi.org/10.3390/agronomy12020309>.

SANTOS, Carolina Monteiro; DWECK, Jo; VIOTTO, Renata Silva; ROSA, André Henrique; MORAIS, Leandro Cardoso. Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 469–479, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.114>.

SANTOS, Paula Leite; PRANDO, Maryara Buriola; MORANDO, Rafaela; PEREIRA, Gleice Viviane Nunes; KRONKA, Adriana Zanin. Utilização de extratos vegetais em proteção de plantas. **Enciclopédia Biosfera**, v.9, n.17, p. 2563–2576, 2013.

SATIRA, Antonella; ESPRO, Claudia; PAONE, Emilia; CALABRÒ, Paolo Salvatore; PAGLIARO, Mario; CIRIMINNA, Rosaria; MAURIELLO, Francesco. The limonene biorefinery: from extractive technologies to its catalytic upgrading into p-cymene. **Catalysts**, v. 11, n. 3, p. 1–16, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11030387>.

SAVIC, Ivan; GAJIC, Ivana Savic; MILOVANOVIC, Miljana; ZERAJIC, Stanko; GAJIC, Dragoljub. Optimization of ultrasound-assisted extraction and encapsulation of antioxidants from orange peels in alginate-chitosan microparticles. **Antioxidants**, v. 11, n. 2, 2022. <https://doi.org/10.3390/antiox11020297>.

SCHNEIDER, H. **The anatomy of citrus**. Riverside: University of California, 1968, 398p.

SELIM, Ceylan; YILDIRAY, Topçu. Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 182–188, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.040>.

SEUNG-SOO, Kim; LY, Hoang Vu; KIM, Jinsoo; CHOI, Jae Hyung; WOO, Hee Chul. Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of Alga *Sagarssum* sp. biomass. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 242–8, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.192>.

SHIN, Seon Dae; KIM, Cheong Song; LEE, Je Hyuk. Compositional characteristics and antibacterial activity of essential oils in citrus hybrid peels. **Food Science and Technology (Brazil)**, v. 42, p. 1–9, 2022. <https://doi.org/10.1590/fst.95921>.

SIDDIQUI, Shahida Anusha; PAHMEYER, Maximilian Julius; ASSADPOUR, Elham; JAFARI, Seid Mahdi. Extraction and purification of d-limonene from orange peel

- wastes: recent advances. **Industrial Crops and Products**, v. 177, 2021, p. 114484, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114484>.
- SIQUEIRA, Dalmo Lopes; SALOMÃO, Luiz Carlos Chamhum. **Citros: do plantio a colheita**. Minas Gerais: UFV, 2017. 278p.
- SURI, Shweta; SINGH, Anupama; NEMA, Prabhat K. Current applications of citrus fruit processing waste: a scientific outlook. **Applied Food Research**, v. 2, n. 1, p. 100050, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.afres.2022.100050>.
- TAZIMA, Zuleide Hissano; AULER, Pedro Antonio Martins; NEVES, Carmen Silva Vieira Janeiro; YADA, Inês Fumiko Ubukata; JUNIOR, Rui Pereira Leite. Behaviour of 'Valencia' orange clones in Northern Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 30, n. 4, p. 970–974, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452008000400022>.
- TODD, Richard; BAROUTIAN, Saeid. A techno-economic comparison of subcritical water, supercritical CO₂ and organic solvent extraction of bioactives from grape marc. **Journal of Cleaner Production**, v. 158, p. 349–358, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.043>.
- UMENO, Aya; HORIE, Masanori; MUROTOMI, Kazutoshi; NAKAJIMA, Yoshihiro; YOSHIDA, Yasukazu. Antioxidative and antidiabetic effects of natural polyphenols and isoflavones. **Molecules**, v. 21, p. 708, 2016. <https://doi.org/10.3390/molecules21060708>.
- VICENTE, Igor; FLEURI, Luciana; CARVALHO, Pedro; GUIMARÃES, Matheus; NALIATO, Rafael; MÜLLER, Hinglidj de Carvalho; PEZZATO, Luiz; BARROS, Margarida. Orange peel fragment improves antioxidant capacity and haematological profile of Nile tilapia subjected to heat/dissolved oxygen-induced stress. **Aquaculture Research**, v. 50, n. 1, p. 80-92, 2019. <https://doi.org/10.1111/are.13870>.
- Wei, Zuofu; Qi, Xiaolin; Li, Tingting; Luo, Meng; Wang, Wei; Zu, YUANGANG; Fu, Yujie. Application of natural deep eutectic solvents for extraction and determination of phenolics in *Cajanus cajan* leaves by ultra-performance liquid chromatography. **Separation and Purification Technology**, v. 149, p. 237–244, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.05.015>.
- XHAXHIU, Kledi; KORPA, Arjan; MELE, Altin; KOTA, Teodor. Ultrasonic and soxhlet extraction characteristics of the orange peel from “Moro” cultivars grown in Albania. **Journal of Essential Oil-Bearing Plants**, v. 16, n. 4, p. 421–428, 2013. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2013.813277>.