

BIORREFINARIA DA CEBOLA ATRAVÉS DE TECNOLOGIAS LIMPAS

Palavras-Chave: [QUERCETINA, SUSTENTABILIDADE, ULTRASSOM]

Autores:

BRUNA KAZUMI IDO [FEA/UNICAMP]

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE FASOLIN [FEA/UNICAMP]

INTRODUÇÃO

A quercetina é um flavonoide com alta ação antioxidante e relacionado a prevenção de diversas comorbidades. Ela está presente em grandes quantidades nas cascas das cebolas, parte da hortaliça que é descartada durante o pré-processamento.

O desenvolvimento da biorrefinaria da cebola surge como uma alternativa para o aproveitamento máximo dessa matéria prima através da extração da quercetina presente nas cascas e avaliação e exploração da biomassa resultante após a extração.

O projeto tinha por objetivo inicial a análise comparativa da extração assistida por ultrassom com outras tecnologias verdes e métodos convencionais no desenvolvimento da biorrefinaria da cebola com foco na recuperação de quercetina.

Porém, pela impossibilidade de frequentar o laboratório, frente ao distanciamento social imposto pela pandemia, foi feita uma revisão bibliográfica aprofundada do estado da arte. Isso permitiu uma investigação minuciosa e uma maior compreensão sobre o ultrassom como técnica de extração e a possibilidade de sua utilização

para obtenção de quercetina do resíduo do processamento da cebola.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

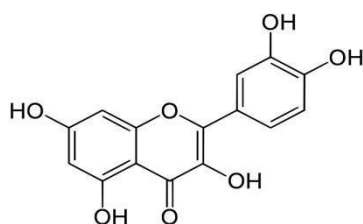
Cebola e quercetina

A cebola (*Allium cepa* L.) é a hortaliça condimentar mais difundida no mundo, com uma produção mundial anual de 93 milhões de toneladas^{1,2}. O Brasil é o 14º maior produtor desta hortaliça, contando com uma produção anual de 1,5 milhões de toneladas anuais, o que representa, aproximadamente, R\$ 2 bilhões^{3,1}.

Além da sua importância em conferir características sensoriais a alimentos, como cor, brilho, odor, textura e sabor, a cebola é uma fonte de importantes fitonutrientes. Estes componentes são essenciais na dieta humana e relacionados com a capacidade de prevenção e tratamento de doenças que está diretamente ligada aos compostos organossulfurados e os flavonóides que compõem a hortaliça⁴. Dois subgrupos de flavanóides ocorrem em cebola: as antocianinas, responsáveis pela coloração avermelhada de algumas variedades, e os flavonoides, tais como quercetina e campferol, que conferem a cor amarelada⁵.

A quercetina ([Figura 1](#)) é um composto antioxidante formado por dois anéis aromáticos e interligados por um anel pirano que representa 95% do total de flavonoides ingeridos na dieta humana, correspondendo ao consumo diário estimado entre 50 e 500 mg⁶.

Figura 1. Representação da estrutura da quercetina



Fonte: Adaptado de DAMODARAN⁷.

Suas fontes majoritárias são a cebola, brócolis e maçã. Hertog *et al.*⁸ avaliaram as concentrações de quercetina em cebola, obtendo teor médio de 284-486 mg/kg. Segundo Bentz⁹, o consumo de quercetina proporciona retardamento do envelhecimento e efeito protetor, atuando na redução dos riscos de desenvolvimento de certos tipos de câncer e doenças cardiovasculares. Esses possíveis benefícios estão associados ao seu potencial de eliminar espécies altamente reativas, a exemplo dos radicais peroxinitrito e hidroxila⁷.

A indústria da cebola produz resíduos que totalizam cerca de 15% da produção total. No Brasil, aproximadamente 21% da cebola produzida é perdida no decorrer das etapas da cadeia produtiva, resultando em um prejuízo aproximado de 467 milhões de reais¹⁰.

Dentre os principais resíduos, tem-se as cascas de cebola, estas possuem mais de 80% do teor total de flavanóides na forma de derivados de quercetina. Todavia, todo esse potencial não é aproveitado, uma vez que são descartadas na etapa de pré-processamento. O

mal aproveitamento destes resíduos se dá por duas razões principais: a primeira é relacionada ao forte odor, que inviabiliza seu uso como forragem para animais, já a segunda razão é ocasionada pela impossibilidade de seu uso como fertilizante orgânico, devido ao rápido desenvolvimento de agentes fitopatogênicos, tais como o *Sclerotium cepivorum*. Dessa forma, as soluções de descarte mais comumente utilizadas são os aterros sanitários e a incineração; porém, ambas resultam em custos econômicos e impactos ambientais elevados¹¹.

Como uma solução alternativa para o aproveitamento de resíduos e excedentes da cebola, é possível realizar a extração da quercetina presente na casca baseando-se no conceito de biorrefinaria, que consiste no aproveitamento do potencial máximo da biomassa e a obtenção de múltiplos produtos a partir de uma matéria prima^{10,12}. Essa abordagem se enquadra nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável – ODS 12 “Consumo e produção responsáveis” definido pela ONU para o ano de 2030, cujo intuito é alcançar o manejo sustentável, uso eficiente dos recursos naturais, reduzir a geração de resíduos através da prevenção, reciclagem, redução e reutilização¹³.

Extração e recuperação de quercetina

Para a escolha da metodologia de extração, deve-se levar em conta a versatilidade, facilidade e tempo de extração, eficiência, custo do método, dentre outros. A obtenção da quercetina é possível a partir de técnicas de extração sólido-líquido convencionais, que ocorrem por meio da extração direta através do uso de solventes orgânicos como o metanol, etanol, hexano, acetato de etila ou acetona. Porém, muitos destes solventes orgânicos são tóxicos e

prejudiciais ao meio ambiente e ao manipulador. Esta técnica também apresenta alto consumo energético devido aos altos tempos de processamento além de gerar grande quantidade de efluentes. Além disso, as técnicas convencionais podem resultar na degradação de algumas substâncias químicas que são sensíveis aos fenóis. O longo período de extração, aquecimento severo e o uso de solventes orgânicos na extração convencional, podem causar a liberação de enzimas oxidativas que promovem a degradação destes compostos^{14,15}.

Devido às desvantagens citadas e ao baixo caráter sustentável da técnica de extração convencional, as técnicas de extração verde têm sido cada vez mais estudadas e exploradas. A extração verde tem por objetivo o desenvolvimento de métodos alternativos que demandem menos energia, permitam o uso de solventes seguros alternativos e garantam um extrato seguro de alta rentabilidade¹⁶.

Extração assistida por ultrassom

A extração assistida por ultrassom (US) surge como uma tecnologia potencial na extração de compostos bioativos. O ultrassom é uma onda sonora com frequência na faixa de 20 kHz – 1MHz, que permite a geração de um processo chamado de cavitação ([Figura 2](#)). O fenômeno de cavitação consiste na formação de microbolhas em um líquido que implodem, rompendo as células e permitindo a entrada de solvente em seu interior.^{16,14} As microbolhas produzidas pelo processo de cavitação aumentam e diminuem seu tamanho devido a oscilações de pressão (ciclos de compressões e rarefações alternadas), resultando em forças de cavitação ocasionadas pela passagem das ondas mecânicas no meio líquido. Ao atingirem o

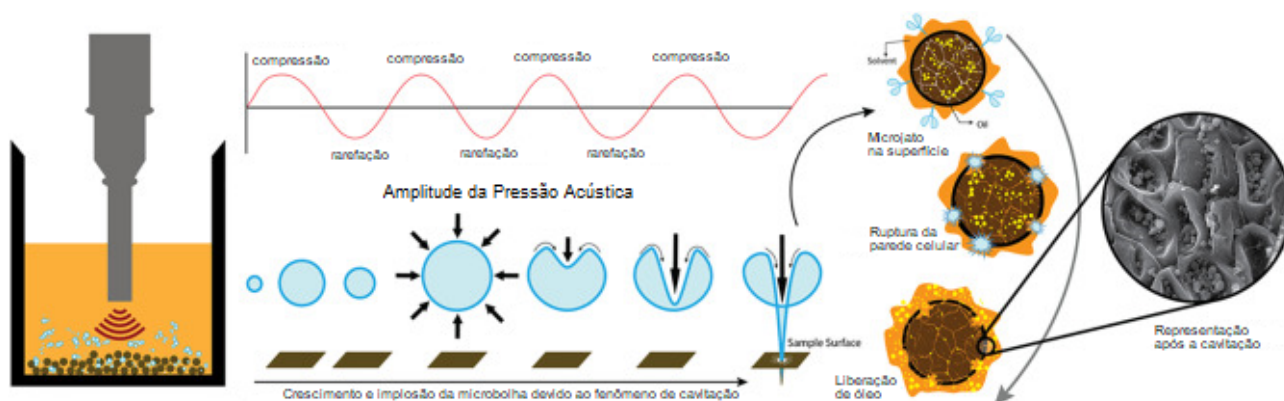
ponto crítico, liberam uma grande quantidade de energia, de forma que impulsionam o colapso das bolhas. As microbolhas que implodem acerca da superfície da matriz vegetal de interesse, geram uma alta temperatura e pressão, que por sua vez, ocasionam em um microjato que rompe a parede celular e que permite a transferência do conteúdo intracelular para o meio, contribuindo com a penetração e rendimento da extração¹⁴.

Essa metodologia extrativa oferece vantagens sobre a técnica convencional, como menor tempo de exposição, menor uso de solventes, maior rendimento, maior reprodutibilidade e menor consumo energético, além de ocasionar no aumento da transferência de massa¹⁴.

Dentre os equipamentos de ultrassom mais empregados, tem-se o banho de ultrassom e a sonda ultrassônica. O banho de ultrassom compreende na utilização de um tanque de aço inoxidável com um ou mais transdutores que atuam na faixa de frequência aproximada de 40 kHz. Esta técnica configura-se como mais acessível quando comparada ao método de sonda ultrassônica, uma vez que requer equipamentos mais baratos e de fácil aquisição, além de permitir a extração de um grande número de amostras simultaneamente. Por outro lado, apresenta menor reprodutibilidade que a técnica de ultrassom com sonda, atua com baixas potências e promove uma propagação de onda sonora (sonicação) de forma indireta, resultando em desperdício energético¹⁴.

No que compete à técnica de sonda ultrassônica, são aplicadas frequências variadas utilizando-se um transdutor acoplado à sonda e imerso no reator, de modo que a propagação das ondas ocorre diretamente no

Figura 2. Esquema do processo de cavitação durante a extração de compostos pelo US



Adaptado de: SENRAYAN *et al.*¹⁷.

meio de extração e, conseqüentemente, minimizam as perdas energéticas. Ademais, atuam com altas potências e possuem maiores rendimentos de extração, visto que liberam grande quantidade de energia em uma pequena área, acarretando no aumento da temperatura do sistema¹⁴.

Mikheev *et al.*¹⁸ analisaram comparativamente as vantagens e desvantagens do emprego da sonda ultrassônica e banho de ultrassom por meio de uma abordagem de preparação rápida e verde para dispersões aquosas de fulerenos e fulerenos endoédricos estáveis com o tempo. Com relação à eficiência e capacidade de sonicação, concluíram que a sonda ultrassônica se mostra mais vantajosa posto que fornece uma maior quantidade de energia e maior variação dos tipos de sonda (comprimento, formas e área de aplicação). O maior rendimento, menor tempo de extração e maior reprodutibilidade da sonda ultrassônica foram identificados devido a maior temperatura e liberação de energia no meio durante a extração e pela possibilidade de reproduzir a imersão de sonicação. Em contraponto, a sonda ultrassônica é vista como desvantajosa no que diz respeito aos quesitos ecológico e financeiro, uma vez que utiliza solvente puro orgânico e pela

necessidade de empregar etapas de purificação da amostra.

No que diz respeito à utilização da técnica para extração de quercetina não há relatos de trabalhos utilizando a sonda ultrassônica. Jin *et al.*¹⁹ avaliaram a otimização das técnicas de extração convencional com etanol, extração assistida por ultrassom em banho (US) e extração assistida por microondas (EAM) de quercetina a partir da casca de cebola. Os resultados mostraram que a metodologia US obteve um rendimento 10,5% superior ao método convencional. O que pode ser explicado pela alteração na tensão superficial da celulose gerado pelo ultrassom e pelo aparecimento de pequenas fossas na superfície da planta que facilitam seu rompimento e propiciam uma maior difusão e osmose dos compostos, aumentando o rendimento da extração. No entanto, verificou-se que a EAM apresentou um rendimento maior em relação às demais técnicas, visto que a rápida elevação da temperatura da água contribui para um melhor rendimento da extração de compostos termoestáveis como a quercetina. Contudo, estudos com a utilização de sonda ultrassônica com e sem uso de temperatura precisam ser realizados para avaliar sua

viabilidade na melhoria da obtenção de quercetina.

CONCLUSÃO

A metodologia de sonda ultrassônica se mostra como uma alternativa vantajosa quando comparada à técnica de banho de ultrassom e extração convencional devido suas características de minimização de gasto de energia, atuação em altas potências e maiores rendimentos e reprodutibilidade, liberação de grandes quantidades de energia e menor tempo de extração. Por meio do presente trabalho foi possível observar a necessidade da exploração da sonda ultrassônica com e sem auxílio de temperatura como forma de aumentar o rendimento da extração de quercetina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] FAOSTAT, 2019. **Countries by commodity - Onions, shallots, green.** FAO.
- [2] SANTIAGO *et al.*, 2020. **Production of flavonol quercetin and fructooligosaccharides from onion (*Allium cepa* L.) waste: An environmental life cycle approach.** Chem. Eng. J.
- [3] BRASIL, 2019. **Produção de Cebola - Brasil e SP: Produção Agropecuária.** IBGE.
- [4] GALO *et al.*, 2018. **Estudo da extração da quercetina a partir da cebola roxa e seu uso como conservante alimentar natural.** J. Eng. Exact Sci.
- [5] BREWSTER, J.L., 2008. **Onions and other vegetable alliums.** 2 ed. W., UK.
- [6] DESCHNER *et al.*, 1991. **Quercetin and rutin as inhibitors of azoxymethanol-induced colonic neoplasia.**
- [7] DAMODARAN *et al.*, 2018. **Química de Alimentos de Fennema.** Artmed Editora.
- [8] HERTOOG *et al.*, 1993. **Intake of potentially anticarcinogenic flavonoids and their determinants in adults.** Nutr. Cancer.
- [9] BENTZ, 2009. **A Review of Quercetin: Chemistry, Antioxidant Properties, and Bioavailability** — Journal of Young Investigators. J. Young Investig.
- [10] ROLDÁN *et al.*, 2008. **Characterisation of onion (*Allium cepa* L.) by-products as food ingredients with antioxidant and antibrowning properties.** Food Chemistry.
- [11] SCHIEBER *et al.*, 2001. **Determination of Phenolic Acids and Flavonoids of Apple and Pear by High-Performance Liquid Chromatography.** J. of Chromatography.
- [12] ALVIM *et al.*, 2015. **Biorrefinarias: Conceitos, classificação, matérias primas e produtos,** J. of bioenergy and food science.
- [13] UNITED NATIONS, 2019. **Sustainable Development Goals.** Un.Org.
- [14] CHEMAT *et al.*, 2017. **Review of Green Food Processing techniques. Preservation, transformation, and extraction.** Innov. Food Sci. Emerg. Technol.
- [15] REN *et al.*, 2020. **Effect of storage, food processing and novel extraction technologies on onions flavonoid content: A review.** Food Res. Int.
- [16] AGUILAR *et al.*, 2019. **Emerging strategies for the development of food industries.** Bioengineered.
- [17] SENRAYAN *et al.*, 2020. **Ultrasonic acoustic-cavitation as a novel and emerging energy efficient technique for oil extraction from kapok seeds.** Innovative Food Sci. & Emerging Technologies.
- [18] MIKHEEV *et al.*, 2021. **Green and rapid preparation of long-term stable aqueous dispersions of fullerenes and endohedral fullerenes.** Ultrasonics Sonochemistry.
- [19] JIN *et al.*, 2011. **Optimization of various extraction methods for quercetin from onion skin using response surface methodology.** Food Sci. and Biotechnology.