



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS**

Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos e Ciência de Alimentos

**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO BASEADA EM MODELO DE PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL E PECTINA**

Autora: Jessyka Silva da Costa

Orientador: Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues

Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio de Souza Castro

ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL

2019

JESSYKA SILVA DA COSTA

**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO BASEADA EM MODELO DE PROCESSO DE
EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL E PECTINA**

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues
Co-Orientador: Prof. Dr. Sérgio de Souza Castro

ITAPETINGA
BAHIA – BRASIL

2019

664.804 Costa, Jessyka Silva da
C873a Análise e otimização baseada em modelo de processo de extração de
óleo essencial e pectina. / Jessyka Silva da Costa. - Itapetinga: UESB,
2019.
98f.

Dissertação apresentada como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Sob a orientação do Prof. D.Sc. Luciano Brito Rodrigues e coorientação do Prof. D.Sc. Sérgio de Souza Castro.

1. Laranja - Subprodutos. 2. Laranja - Avaliação do Ciclo de Vida. 3. Óleo essencial e pectina – Extração - Otimização de processos. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos. II. Rodrigues, Luciano Brito. III. Castro, Sérgio de Souza. IV. Título.

CDD(21): 664.804

Catálogo na fonte:
Adalice Gustavo da Silva – CRB/5-535
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para Desdobramento por Assunto:

1. Produção integrada - Avaliação de impacto
2. Pectina – Extração - Laranja
3. Óleo essencial – Extração - Laranja



Áreas de Concentração: Engenharia de Alimentos
Ciência de Alimentos

DECLARAÇÃO DE APROVAÇÃO

Título: ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO BASEADA EM MODELO DE PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL E PECTINA.

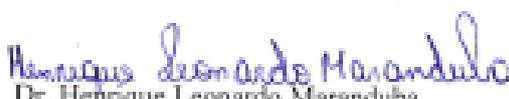
Autor (a): JESSYKA SILVA DA COSTA

Orientador (a): Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues

Coorientador (a): Prof. Dr. Sérgio de Sousa Castro

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de *MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE ALIMENTOS*, pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Ranael da Costa Ilhéu Fontan
Membro UESB


Dr. Henrique Leonardo Maranduba
Membro Externo - IFBA


Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues
Orientador - UESB
Presidente da Banca

Itapetinga-BA, 25 de fevereiro de 2019.

À minha amada mãe,
Ao meu herói, meu pai,
Ao melhor de mim, meu irmão,
A meus irmãos de coração, meus amigos,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Deus, hoje eu não quero te pedir nada, porque eu já pedi tanto e tanta coisa me foi dada! Eu **só** quero **agradecer**: a você, o meu muito obrigada!

Agradeço a todos os momentos, os bons e os difíceis. Os bons, por terem me proporcionado toda luz que eu precisava. Aos difíceis, pois foram eles que me tonaram uma pessoa melhor.

A tudo que foi vivido, AGRADEÇO!

Ao universo, que conspirou e vem conspirando para que tudo desse certo, e que emana toda energia positiva que trago dentro de mim.

À minha família, minha mãe (Tereza) e ao meu pai (Daniel), e ao meu irmão e amigo, Leonardo, por todo carinho que nunca deixaram faltar, agradeço imensuravelmente por vocês existirem, os amo incondicionalmente, vocês são o melhor de mim!

A minha família de coração, que Deus me deu a honra de fazer parte da vida delas, Gabriela por ser meu porto seguro, minha âncora e sempre estar presente, obrigada meu anjo! E a Amanda por me fazer tão bem sempre, e ser uma pedrinha preciosa...amo muito vocês.

Aos demais amigos, e não menos importante, Aretha, Luisa, Sayonara, Silvana, Nyanne, Cilene, mãe Joana, Janaína, que de maneira ímpar, me ajudam e me ensinam à tomar-me uma pessoa melhor a cada dia.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues, agradeço pela orientação, confiança, amizade, e por todo aprendizado e conselhos dados durante todo esse tempo, muito obrigada.

Ao meu co-orientador do Prof. Dr. Sérgio de Souza Castro, pelas críticas e sugestões feitas durante o trabalho, como também todo auxílio prestado.

Ao Prof. Dr. Henrique Maranduba, por todas as contribuições prestadas para o estudo.

Ao Grupo de Estudos em Materiais e Meio Ambiente (GEM²A), por todos os momentos, boas conversas, conselhos, a eles meu muito obrigada!! Em especial a Camila, que foi verdadeiramente uma luz em meu caminho, que durante minhas dificuldades sempre esteve disponível a me ajudar.

A todos da coordenação da pós-graduação por todo apoio dado durante todo este período do mestrado.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, por me disponibilizar os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de estudos.

Aos demais amigos que conquistei durante o mestrado, e que estiveram presentes em minha vida nesses dois anos, dividindo momentos e compartilhando alegrias.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho e ainda àqueles que, seja nos bastidores ou como protagonista, torceram e sempre desejaram o melhor, ainda que não estejam citados aqui, tenho vocês no meu coração.

Meu muito obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE QUADROS	VI
LISTA DE APÊNDICES	VIII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Setor citrícola no Brasil.....	3
2.2 A laranja e sua estrutura morfológica	4
2.3 Indústria de suco de laranja e disponibilidade do resíduo.....	5
2.4 Óleos essenciais.....	7
2.5 Pectina	9
2.6 Avaliação do Ciclo de Vida	12
2.7 ACV em sistemas alimentares: perspectivas e desafios.....	14
2.8 Modelos matemáticos clássicos em processos de extração	25
3. OBJETIVOS	29
3.1 Geral	29
3.2 Específicos	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Caracterização do objeto de estudo.....	30
4.2 Avaliação do ciclo de vida	34
4.3 Modelagem Matemática.....	41
4.3.1 Descrição do modelo	41
4.3.2 Descrição e considerações do modelo	42
4.3.3 Teoria, balanço e equacionamento do processo	43
4.3.4 Discretização do modelo e consistência matemática.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 Análise de Inventário	48
5.2 Avaliação de impacto.....	49
5.2.1. Pectina	52
5.2.2 Unidade de processo Hidrólise	54
5.3 Modelagem matemática e simulação da hidrólise ácida e influência de variáveis de processo.....	57
5.3.1 Simulações da etapa de hidrólise	57
5.3.3. Simulação de parâmetros na operação de hidrólise avaliando o efeito da variação do pH no rendimento de pectina.....	61
5.3.4 Simulação de parâmetros na operação de hidrólise avaliando o efeito da variação da temperatura no rendimento da pectina	62
5.4 Avaliação dos impactos ambientais nos cenários propostos	63
5.4.1 Comparação ambiental de diferentes ácidos utilizados na operação de hidrólise.....	63
5.4.2 Comparação entre diferentes combustíveis usados na hidrólise	65
6. CONCLUSÕES	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICES.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição da área plantada de laranja no país	3
Figura 2. Estrutura morfológica da laranja	4
Figura 3. Processo de produção da pectina.	10
Figura 4. Fases de uma ACV, conforme ISO 14040.....	13
Figura 5. Representação gráfica do processamento da laranja convencional e produção de pectina a partir de resíduos dos óleos essenciais.....	31
Figura 6. Localização geográfica da região Norte produtora de citros no estado da Bahia..	32
Figura 7. Extrator de suco de laranja do tipo espremedor (a) e Operação do extrator (b)	33
Figura 9. Esquema do Reator de hidrólise utilizado no modelo.	42
Figura 10. Consumo energético e uso da água para fabricação de óleo essencial e pectina.	49
Figura 11. Contribuição relativa associada à fabricação do óleo essencial para cada categoria de impacto considerada no estudo.....	50
Figura 12. Resultados da avaliação de impacto associado à fabricação da extração da pectina.....	52
Figura 13. Resultados (%) da avaliação de impacto da unidade de processo de hidrólise da extração de pectina.....	55
Figura 14. Concentração de volume de pectina (kg/m^3) em função do tempo (segundos) para extração padrão (P), com ácido clorídrico em temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ e pH de 2,2.	58
Figura 15. Concentração de volume de pectina (kg/m^3) em função do volume de água (L) para extração no Cenário 1, fixando o ácido (pH 2,2) e a temperatura em $90\text{ }^\circ\text{C}$ e o tempo.....	60
Figura 16. Concentração da pectina (kg/m^3) em função do tempo (segundos) para extração em Cenário 2, com ácido clorídrico variando o pH (1,5; 2; (P); 2,5; 3) e fixando à temperatura em $90\text{ }^\circ\text{C}$	61
Figura 17. Concentração de volume de pectina (kg/m^3) em função do tempo (segundos) para extração em Cenário 2, fixando o pH padrão (2,2) e variando à temperatura ($120\text{ }^\circ\text{C}$, $100\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$ (P), $80\text{ }^\circ\text{C}$ e $70\text{ }^\circ\text{C}$).....	62
Figura 18. Comparação entre três diferentes tipos de ácidos que podem ser utilizados na fabricação de pectina na unidade de processo hidrólise.	64
Figura 19. Comparações entre diferentes fontes energéticas que podem ser utilizadas na fabricação de pectina para a geração de energia térmica na unidade de processo hidrólise.....	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Estudos de ACV relacionados à avaliação do ciclo de vida de processamento de laranjas e seus subprodutos.	17
Quadro 2. Bases de dados e palavras-chaves abordadas como sistema de busca de estudos literários sobre ACV.	30
Quadro 3. Conjunto de processos selecionados da base Ecoinvent para a avaliação dos impactos ambientais associados à produção do óleo essencial e pectina.	38
Quadro 4. Descrição de categorias de impacto ambiental selecionadas para o estudo.....	39
Quadro 5. Dados assumidos para análise da comparação de impactos dos ácidos utilizados na Hidrólise da pectina e os processos selecionados na base Ecoinvent.	40
Quadro 6. Conjunto de processos da base de dados Ecoinvent para a comparação do desempenho ambiental de diferentes fontes de geração de energia térmica utilizados na Hidrólise da pectina.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporções fixas para as condições de operação na hidrólise.	34
Tabela 2. Descrição da alocação Econômica.	37
Tabela 3. Valores das variáveis para cálculos dos componentes da hidrólise.	47
Tabela 4. Impactos ambientais por um quilograma de Óleo essencial e de Pectina.	50
Tabela 5. Parâmetros relativos à extração de pectina a partir de cascas de laranja para o modelo padrão.	57
Tabela 6. Parâmetros relativos para os cenários da extração de pectina.	59

LISTA DE APÊNDICES

Apêndices 1. Inventário da produção de 1kg de pectina.	76
Apêndices 2. Resultado da avaliação de impactos ambientais do óleo essencial por unidade de processo.	79
Apêndices 3. Resultado da avaliação de impactos ambientais da pectina por unidade de processo.	80
Apêndices 4. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise.	81
Apêndices 5. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise (“zero impacto para o bagaço”).	82
Apêndices 6. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise usando diferentes fontes de combustível.	83
Apêndices 7. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise usando diferentes ácidos.	84

RESUMO

COSTA, J.S. **Análise e otimização baseada em modelo de processo de extração de óleo essencial e pectina**. Itapetinga-BA: UESB, 2019. p.98. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).

Esse estudo avaliou os potenciais impactos ambientais associados ao processo integrado de aproveitamento dos coprodutos provenientes do processamento da laranja (óleo essencial e pectina). Uma Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) atribucional foi realizada de acordo com as normas NBR ISO 14040 e NBR ISO 14044. O sistema de produto considerou todas as etapas de extração do óleo essencial e pectina. O estudo utilizou uma abordagem do berço ao portão (*cradle-to-gate*), considerando como unidade funcional de 1 kg de pectina. Foram consideradas nove categorias de impacto do método *ReCiPe Midpoint (H)* v.1.02., utilizando o *software* SimaPro® versão 8.5.2.0 PhD para modelagem do sistema de produto e dos impactos. Juntamente com a avaliação dos impactos, foi realizada uma modelagem matemática com o auxílio do *software* Scilab 6.0.1. Essa etapa permitiu entender o efeito de alguns parâmetros, como: pH, temperatura, tempo e volume de água no processamento da pectina, para obtenção de cenários passíveis para avaliação de impactos. Os resultados da avaliação de impacto indicaram os principais *hotspots* do processo, em particular na produção da pectina, em que o fluxo de energia elétrica, o uso de ácido clorídrico e o consumo de água, foram os principais contribuintes. A modelagem matemática demonstrou a influência desses fluxos em termos de rendimento do processo, cujas condições ótimas de extração foram: temperatura no intervalo entre 90°C – 100°C, pH em torno 1,5 e tempo de extração de 1h. As alternativas de redução dos impactos neste processo mostrou o ácido clorídrico como a alternativa viável, mesmo diante das consequências ambientais decorrentes do fluxo envolvido no processo de sua produção primária. A fonte de combustível para a caldeira com o menor índice de contribuição em oito das nove categorias foi o gás natural, expondo ser a fonte mais viável. O estudo permitiu verificar os efeitos dos parâmetros de processamento na extração de óleo essencial e pectina em termos de fluxos relevantes de massa, energia e impactos ambientais para cada produto. As etapas de consumo de energia e água, uso de ácidos, resíduos gerados, tempo de processamento e combustíveis utilizados na caldeira são, as etapas de processamento que se apresentam como passíveis de melhorias. Assim, a abordagem pode auxiliar a superar os desafios na avaliação da sustentabilidade no setor da indústria cítrica, além de alinhar-se aos princípios da Economia Circular, uma vez que contribui para o aproveitamento de produtos pela sua integração em outras linhas de processo.

Palavras-chave: subprodutos da laranja, otimização de processos, avaliação do ciclo de vida, produção integrada, depleção de recursos.

ABSTRACT

COSTA, J.S. **Analysis and optimization based on the essential oil and pectin extraction process model**. Itapetinga-BA: UESB, 2019. p.98. Dissertação. (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos).

This study evaluated the potential environmental impacts associated with the integrated process of using the by-products from orange processing (essential oil and pectin). An attributional Life Cycle Assessment (LCA) was carried out according to NBR ISO 14040 and NBR ISO 14044. The product system considered the extraction stages of essential oil and pectin. The study used a cradle-to-gate approach, considering a functional unit of 1 kg of pectin. Nine impact categories of the ReCiPe Midpoint (H) v.1.02 method were considered, using the SimaPro® software version 8.5.2.0 PhD to model the product system and model the impacts. Along with the impact assessment, a mathematical modeling performed with the aid of the Scilab 6.0.1 software. This step allowed us to understand the effect of some parameters, such as: pH, temperature, time and volume of water in the processing of pectin, to obtain scenarios liable to assess impacts. The results of the impact assessment indicated the main hotspots in the process, particularly in the production of pectin, in which the flow of electrical energy, the use of hydrochloric acid and the consumption of water, were the main contributors. Mathematical modeling demonstrated the influence of these flows in terms of process yield, in which the optimal extraction conditions were: temperature ranging between 90 °C to 100 °C, pH around 1.5 and extraction time of 1h. The alternatives to reduce impacts in this process, showed hydrochloric acid as the viable alternative, even in view of the environmental consequences resulting from the flow involved in the process of its primary production. The fuel source for the boiler with the lowest contribution rate in eight of the nine categories was natural gas, making it the most viable source. The study allowed to verify the effects of the processing parameters on the extraction of essential oil and pectin in terms of relevant mass, energy and environmental impacts for each product. The stages of energy and water consumption, use of acids, waste generated, processing time and fuels used in the boiler are the stages of processing that are likely to be improved. Therefore, the approach can help to overcome the challenges in assessing sustainability in the citrus industry sector, in addition to aligning with the principles of Circular Economy, since it contributes to the use of products through their integration in other process lines.

Keywords: orange byproducts, process optimization, life cycle assessment, integrated production, resource depletion.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de alimentos atende uma das necessidades humanas mais importantes e básicas, e se desenvolve paralelamente à evolução da humanidade para assegurar um fornecimento estável (GRUNERT, 2005). O processamento de frutas, como bananas, mangas e frutas cítricas, gera quantidades significativas de subprodutos que geralmente contêm compostos valiosos em suas cascas, polpas e sementes. Esses subprodutos representam um problema complexo de descarte de resíduos e encargos econômicos adicionais para a produção (PUTNIK *et al.*, 2017).

As unidades operacionais envolvidas no processamento de alimentos têm enfrentado desafios em relação à sustentabilidade de sistemas alimentares, em termos de mudanças climáticas, biodiversidade, manejo de resíduos, demanda de água, energia e da qualidade do solo, abrangendo uma série de questões associadas à segurança do abastecimento, saúde, qualidade e economia (WOODHOUSE *et al.*, 2018).

A citricultura brasileira detém a liderança mundial e tem se destacado em termos de produção e exportação. A laranja doce (*Citrus unshiu*) representa a principal espécie cítrica cultivada no país, sendo 70% de sua produção destinada ao processamento de suco (LERMA-GARCÍA *et al.*, 2016). A indústria de suco de laranja gera em média dez milhões de toneladas de resíduos (bagaço) por ano, que podem ser reutilizados na obtenção de produtos de alto valor agregado, como os óleos essenciais, açúcares, pigmentos, gorduras, ácidos, carboidratos insolúveis, flavonoides, e pectinas para indústria de alimentos (PUTNIK *et al.*, 2017).

Os óleos essenciais são substâncias fitoquímicas fornecedoras de atividades antioxidantes e antimicrobianas naturais, atuando sobre bactérias e fungos, e outras atividades como, aromatizantes e flavorizantes (PUTNIK *et al.*, 2017). A pectina é um polissacarídeo de alto valor, usado como gelificante, espessante, emulsificante e texturizante nos alimentos, além da formulação de medicamentos na indústria farmacêutica (SRIVASTAVA e MALVIYA, 2011).

Atualmente, a crescente demanda mundial por água, alimentos e fibras, impulsionada pelo aumento da população e pelos novos padrões de consumo, pressiona a agricultura para um desenvolvimento controlado dos recursos naturais. Numa abordagem mais ampla, as organizações públicas e privadas necessitam desenvolver novos processos, métodos, sistemas com foco no incremento da segurança do alimento e da saúde humana, no intuito de reduzir os impactos ambientais negativos causados ao meio ambiente (GARNETT, 2011; EMBRAPA, 2018; TALENKAR *et al.*, 2018).

Neste cenário, a identificação do conjunto de etapas necessárias para que um produto cumpra sua função, contando com aquisição de recursos naturais aplicados em sua produção, podem afetar as estimativas de impactos ambientais adversos de um sistema de produto. Partindo deste contexto, faz-se necessário caracterizar o sistema de produto envolvido e obter informações

sobre todas as unidades de processos incluídas no sistema, o uso de matérias primas, insumos, recursos e resíduos gerados para identificação de soluções sustentáveis nos setores agroindustriais.

De acordo com Meynard *et al.* (2017) uma opção de melhoria do desempenho ambiental de um produto alimentício consiste em aperfeiçoar ou substituir a tecnologia usada na etapa de processamento, permitindo a produção da matéria-prima desejada, muitas vezes de forma mais eficiente em termos operacionais e ambientais.

Para avaliar completamente as mudanças na tecnologia de processamento de alimentos, torna-se necessária uma avaliação do desempenho ambiental atrelada a critérios mais comuns de viabilidade de um processo, como qualidade, segurança do alimento e retorno esperado do investimento. Nesse contexto, o pensamento do ciclo de vida permite ir além do foco tradicional no local de produção e nos processos de fabricação, permitindo a inclusão dos impactos ambientais, sociais e econômicos de um produto ao longo de todo o seu ciclo de vida, onde a cadeia de processamento é reconhecida como fundamental para a sustentabilidade em sistemas alimentares (NOTARNICOLA *et al.*, 2017).

Existem vários métodos para avaliar o desempenho ambiental de uma tecnologia de processamento de alimentos, dentre os quais um dos mais utilizados e aceitos internacionalmente com essa finalidade, por englobar uma visão que contempla todas as etapas ou estágios de produção é a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).

Este trabalho avaliou o desempenho ambiental do processo integrado da obtenção dos subprodutos provenientes do processamento da laranja (óleo essencial e pectina), visando a identificação de pontos críticos e a proposição de melhorias.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Setor citrícola no Brasil

O sistema agroalimentar brasileiro vem apresentando avanços no âmbito produtivo, destacando-se no setor agrícola. Nas últimas décadas, a ciência, tecnologia e a inovação, em conjunto com a disponibilidade de recursos naturais, políticas públicas, competência dos agricultores e a organização das cadeias produtivas, tornaram o Brasil um grande protagonista na produção e exportação de produtos agrícolas. Esse desempenho contribuiu para o desenvolvimento econômico, social e ambiental do País (EMBRAPA, 2018).

Os citros são uma das culturas de frutas mais abundante do mundo. Introduzida no Brasil logo no início da colonização, as laranjas encontraram no país melhores condições para vegetar e produzir, expandindo-se por todo o território nacional, tornando um dos mais importantes produtos agrícolas produzidos em todo o mundo (FAO, 2015).

A união de uma citricultura desenvolvida e uma indústria competitiva fez com que o Brasil se tornasse o maior produtor mundial de laranjas desde a década de 1980, superando os Estados Unidos não só em produção como também em tecnologia. Em termos de área plantada, estima-se que as frutas cítricas ocupem em solo nacional aproximadamente 837 mil hectares e que 30% do volume produzido por ano é destinado à exportação da fruta *in natura* e consumo doméstico, enquanto que o restante é encaminhado à produção de suco (70%) (CITRUSBR, 2018).

As principais áreas plantadas da citricultura brasileira encontram-se no estado de São Paulo, devido ao clima e solo dessa região serem propícios a esta atividade. A região nordeste também se destaca em termos de produção, mais especificamente nos estados da Bahia e de Sergipe (Figura 1) (CITRUSBR, 2018).



Figura 1. Distribuição da área plantada de laranja no país

Fonte: FAO, 2015.

2.2 A laranja e sua estrutura morfológica

Entre as árvores frutíferas, uma das mais conhecidas, cultivadas e estudadas em todo o mundo é a laranjeira doce, cujo nome científico é *Citrus sinensis*. A laranja doce (*Citrus sinensis*) é um fruto cítrico que faz parte de uma das espécies de importância no setor industrial, pertencendo ao grupo das frutas mais populares e cultivadas em todo o mundo, tendo como principal produto, o suco, sendo possível extrair outros compostos, como os óleos essenciais (CONAB, 2011).

A morfologia da laranja é constituída de casca, membrana, vesículas de suco e sementes. As cascas são subdivididas em flavedo (ou epicarpo, que são as superfícies periféricas coloridas), albedo (mesocarpo, as camadas médias brancas macias). No flavedo estão presentes os carotenoides, flavonoides que são responsáveis pela coloração alaranjada do fruto maduro, além dos óleos essenciais e compostos fenólicos que proporcionam seu aroma e sabor característico. O albedo é composto por pectina, lignina, celulose e hemiceluloses (Figura 2) (PUTNIK *et al.*, 2017).

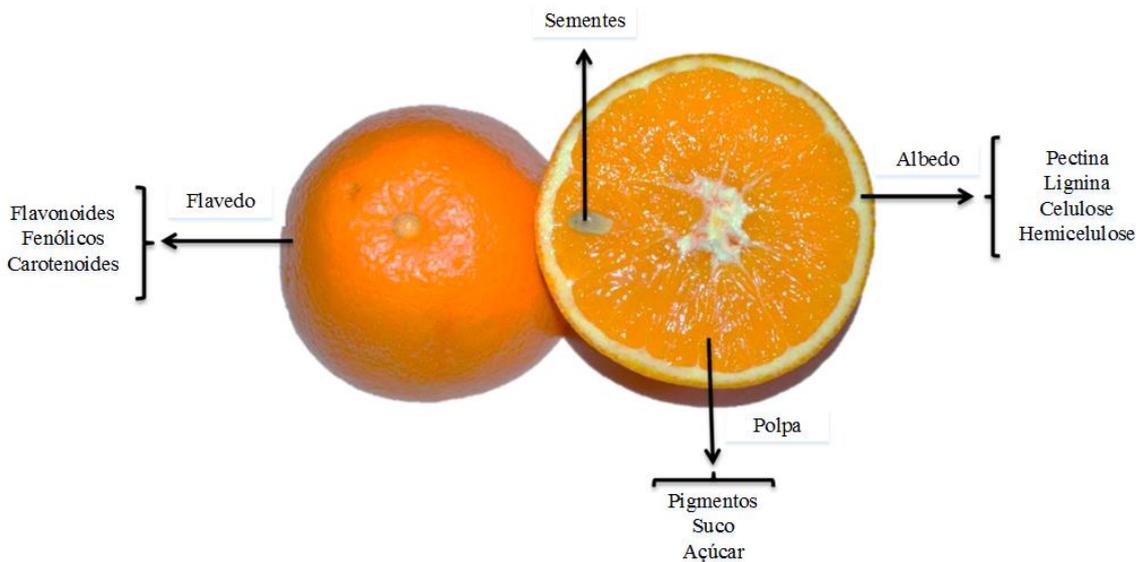


Figura 2. Estrutura morfológica da laranja

Fonte: Putnik *et al.*, 2017.

O processamento de suco concentrado no Brasil está restrito praticamente a quatro principais variedades de laranja: a *Hamlin* é considerada como maturação precoce, a Pera (Doce) conhecida como meia estação e a Natal e a Valência, que são consideradas como as laranjas tardias. Com essas quatro variedades, a indústria realiza o processamento de laranjas entre julho e dezembro de cada ano com maiores índices de sazonalidade, e em fevereiro, com menores índices. De março a maio ocorre o período de entressafra (TETRA PAK, 2018).

2.3 Indústria de suco de laranja e disponibilidade do resíduo

A Instrução Normativa n° 01, de 7 de janeiro de 2000 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, define suco de laranja como “bebida não fermentada e não diluída, obtida da parte comestível da laranja (*Citrus sinensis*) através de processo tecnológico adequado”. O suco não poderá conter substâncias estranhas à fruta, sendo proibida a adição de aromas e corantes artificiais (BRASIL, 2000).

O sistema agroalimentar citrícola brasileiro gera faturamento em torno de US\$ 1,0 bilhão por ano. Estima-se que mais de 40% das laranjas produzidas sejam processadas anualmente pela indústria alimentar, esse processamento inclui os sucos e enlatados (BUSTAMANTE *et al.*, 2016). Dados recentes mostram o ranking das principais mercadorias exportadas no país no ano de 2017, no qual o suco de laranja concentrado encontra-se entre as 10 principais commodities mundiais, perdendo apenas para soja, milho, açúcar, óleo de soja, carne de frango e chá verde, exportando 1.335,233 t/ano (FAO, 2019).

O resíduo agroindustrial da laranja é constituído principalmente de cascas, sementes e tecidos internos e representa de 40% a 60% da fruta. Estima-se que o volume do material descartado pelas indústrias de suco é, em média, de 50% dos frutos, equivalente a 19 milhões de toneladas por ano. As frações do rendimento da laranja contêm casca (60% a 65%), tecidos internos (30% a 35%) e sementes (0% a 10%) e possui altos níveis de açúcares solúveis, pectina, proteínas, hemiceluloses e fibras de celulose (AWAN *et al.*, 2013).

Atualmente as atividades industriais concentram-se para transformar esses resíduos em outros produtos, bem como sugerir uma alternativa sustentável, pois o aproveitamento integral de frutas e outros produtos de origem vegetal podem minimizar a produção de resíduos orgânicos, fornecer novas fontes de nutrientes, além permitir a geração de renda (BUSTAMANTE *et al.*, 2016; FOO, 2016; MATHARU *et al.*, 2016).

Os resíduos provenientes da indústria de suco de laranja são tradicionalmente descartados em terras agrícolas (diretamente ou após a compostagem) ou reutilizados para produção de ração, bioetanol e bioenergia (SANTOS *et al.*, 2010, ZANELLA e TARANTO, 2015). Por outro lado, existem os compostos de alto valor agregado presentes nos resíduos, como óleos essenciais, monoterpenos e limoneno, os quais revelam oportunidades para os domínios tecnológicos e de promoção da saúde, e que devem estar ausentes para aplicações tradicionais, por interferirem negativamente nos processos (PUTNIK *et al.*, 2017).

Os óleos essenciais obtidos das cascas são constituídos quase que exclusivamente de limoneno (95%). Sua presença impossibilita a fermentação causando um problema de inibição na digestão anaeróbica por ser altamente tóxico para microorganismos, impedindo a aplicabilidade

para produção de bioetanol e bioenergia, motivo que enfatiza ainda mais a sua extração (LOHRASBI *et al.*, 2010).

O resíduo cítrico também é usado para substituir parcialmente a ração da dieta animal convencional, como cereais. A quantidade de resíduo a ser gradualmente introduzida na dieta depende da raça e das condições fisiológicas do animal. Outros fatores como, quantidade de resíduo (casca), preparo da ração (úmido, ensilado ou seco), armazenamento e transporte devem ser levados em consideração. No caso da casca de laranja úmida, por exemplo, pode ser usada apenas no curto período da estação de processamento de citros e para animais próximos às plantas de processamento, devido a sua degradabilidade (ZEMA *et al.*, 2018).

A polpa cítrica é caracterizada por seu potencial nutritivo, alta quantidade de pectina e o baixo teor de lignina. Porém, o sabor amargo, devido à presença de óleo essencial e a acidez, reduzem sua palatabilidade para os animais. Na produção de rações, as altas quantidades do resíduo e a má formulação da ração, podem comprometer a saúde do animal provocando paraceratose ruminal, uma doença do trato digestivo do gado, bem como inibir o desenvolvimento de micotoxinas ou produção descontrolada de metano (WILKINS, 2009; MARTÍN *et al.*, 2013). No caso de aves ou suínos, a prática não é recomendada, devido ao alto teor de fibras e presença do limoneno (MAHATO *et al.*, 2018).

A utilização agrônômica do resíduo também pode ocorrer por espalhamento direto na terra ou após compostagem. No entanto, a presença do limoneno e outras moléculas bioativas também afetam as atividades antimicrobianas durante o processo. Além disso, a aplicação de matéria orgânica não estabilizada no solo pode causar a depleção de oxigênio do solo e a emissão de odores nos campos tratados, o que sugere a necessidade de espalhar bem a biomassa antes das operações de semeadura de culturas herbáceas e sem incorporá-la no solo. Por outro lado, o fornecimento de resíduos cítricos não tratados no solo pode induzir percolação com possível poluição das águas subterrâneas (ZEMA *et al.*, 2018).

Outros subprodutos gerados ao longo da cadeia produtiva do processamento da laranja como pectina, agentes de turvação e flavonoides possuem valor econômico que justifique sua recuperação durante o processo de extração, seguindo ao conceito de biorrefinaria por meio da valorização total da matéria-prima (ZANELLA e TARANTO, 2015). A busca por novas alternativas de uso integrado para a produção de subprodutos apresenta-se como uma oportunidade para novas pesquisas, contribuindo para o processamento sustentável, bem como a produção de alimentos nutritivos que melhorarão a vida dos consumidores.

As tendências do mercado estão direcionadas para o desenvolvimento de alimentos de baixo custo, aditivos geralmente reconhecidos como seguros (antioxidantes naturais), derivados de plantas e subprodutos restantes após a produção. Publicações e análises anteriores discutiram as possíveis

oportunidades na valorização de resíduos cítricos (M'HIRI *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2017), além de análises sobre métodos ecológicos e alternativos de valorização e utilização de resíduos da agroindústria cítrica. Tais pesquisas são motivadas pela falta de métodos de extração efetivos e econômicos para compostos com a qualidade requerida (CHEMAT *et al.*, 2012).

De acordo com Negro *et al.* (2017) as técnicas tradicionais de tratamentos dos resíduos cítricos não são economicamente atrativas (por exemplo, compostagem e alimentação animal) ou são desencorajadas pela política europeia (aterro). Por outro lado, propostas mais atuais devem fornecer às partes interessadas (empresas e comunidade científica) uma visão sobre a solução mais adequada para a sustentabilidade econômica e ambiental da cadeia de gerenciamento de resíduos cítricos.

Logo, o objetivo é impulsionar as indústrias a fabricarem produtos de alto valor agregado, tendo em vista uma forma eficiente e adequada de gerenciamento de resíduos com interesse em promover o aproveitamento desses subprodutos reinserindo-os na cadeia alimentar, ou mesmo em outros sistemas de produção (NEGRO *et al.*, 2017; NIZAMI *et al.*, 2017).

2.4 Óleos essenciais

A obtenção e valorização de subprodutos para indústria de alimentos por meio de melhorias de práticas e implementações de novas tecnologias no setor, são exemplos de mudanças na gestão industrial que podem contribuir para uma maior eficiência de processamento, melhorias nas perspectivas de reaproveitamento dos resíduos e aplicabilidade (BOUKROUFA *et al.*, 2017; WOODHOUSE *et al.*, 2018).

Os óleos essenciais são subprodutos com características que atendem à demanda dos consumidores pela busca por produtos naturais, com capacidades antimicrobianas, antioxidantes e conservantes para os alimentos (EKANAYAKE *et al.*, 2006). Trata-se de uma substância líquida, odorífera e volátil, presente em plantas aromáticas e é considerada como a “alma da planta”, com cores, aromas e sabores distintos (SERAFINI *et al.*, 2002; RAZZAGHI *et al.*, 2019).

O Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os quatro grandes produtores mundiais. A posição do Brasil deve-se aos óleos cítricos, que são subprodutos da indústria de sucos. Os cítricos possuem óleos essenciais que têm em sua composição cerca de 85% a 99% de componentes voláteis e 15% a 1% de componentes não voláteis e são definidos como uma mistura de compostos voláteis (terpenos, derivados oxigenados, álcoois e ésteres), sendo o composto majoritário, o D-limoneno - um monoterpene não oxigenado produzido a partir da combinação de duas unidades de isopreno (RAZZAGHI *et al.*, 2019).

Nos últimos anos, a demanda por óleos essenciais obtidos de matérias primas vegetais tem aumentado o interesse por novos processos de extração, visando melhorar a qualidade dos extratos de plantas, bem como, baixar custos operacionais de processo. As tecnologias utilizadas na extração de óleos essenciais podem ser resumidas em quatro principais processos: destilação por arraste a vapor ou destilação com água, extração por solventes orgânicos, extração com fluidos supercríticos (basicamente com dióxido de carbono supercrítico) e, prensagem a frio, considerada como a mais utilizada a nível industrial (ROSTAGNO e PRADO, 2013).

A extração de óleo essencial por arraste de vapor é um processo consolidado e apresenta algumas vantagens particulares, como altos rendimentos de extração e obtenção de extratos de alta pureza. No entanto, é uma técnica que requer alta demanda energética, pois o processo é dependente do uso de altas temperaturas para produção do vapor de extração, este fator é capaz de comprometer a qualidade final dos óleos (CASSEL *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2012; MONCADA *et al.*, 2014).

A extração com solvente orgânico é uma tecnologia amplamente utilizada devido à alta seletividade de recuperar compostos. Esta técnica consiste em submeter um solvente orgânico em contato com a matéria prima, onde após um determinado tempo, o óleo é obtido por meio da evaporação do solvente presente na fase líquida com auxílio de uma coluna de destilação. Trata-se de uma técnica amplamente utilizada para extrair óleos essenciais termicamente instáveis (óleo essencial de flores) (SARTOR, 2011).

Este método expressa algumas características finais desfavoráveis ao processo, como resíduos de solventes e dificuldades de aplicação em produtos alimentícios, com exceção do uso de solvente a base de álcool (YANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2012). O descarte de solvente químico é o principal ponto crítico do processo, o que implica na necessidade de um tratamento adequado antes de ser descartado ou reutilizado para fabricação de outros subprodutos, desencadeando em um processo com menor desempenho ambiental quando comparado a outras tecnologias (MONCADA *et al.*, 2016).

A extração com fluido supercrítico baseia-se na utilização de um componente puro mantido à temperatura e pressão acima do ponto crítico. Em geral, o composto mais utilizado por esta técnica é o dióxido de carbono, aplicável na indústria de alimentos por ser um composto não inflamável, inerte, não corrosivo e com alto grau de pureza (ZHANG *et al.*, 2012). Em contrapartida, a tecnologia supercrítica ainda tem baixa aplicabilidade industrial devido ao alto custo de investimento na planta de processamento para obtenção das altas pressões necessárias ao processo de extração, o que resulta em elevados custos de manufatura (DANH *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012).

Por fim, a extração de prensagem a frio baseia-se na pressão mecânica exercida na matéria prima por meio de prensas hidráulicas. A água é um insumo essencial na extração de óleo da casca

da laranja, uma vez que são lançadas pressões de jatos d'água para facilitar o processo de remoção do óleo na forma de emulsão (TETRA PAK, 2018). Este processo ocorre paralelamente ao processamento de suco e trata-se das técnicas mais utilizadas pelas indústrias.

Segundo Meynard *et al.* (2017), uma melhoria ou mudança na tecnologia pode resultar em ganhos econômicos (diretamente no local de produção ou indiretamente, melhorando o desempenho na cadeia alimentar), bem como trazer benefícios ambientais e aumentar a eficiência de um processo.

Com objetivo de identificar pontos críticos ambientais no processamento de laranja mais próximo da realidade, esse trabalho optou por estudar a técnica mais utilizada atualmente pelas indústrias, que é a extração por prensagem a frio.

2.5 Pectina

A pectina é um polímero natural amplamente encontrado nas paredes celulares primárias de plantas terrestres. Sua estrutura química consiste de uma cadeia principal linear composta por unidades de ácido D-galacturônico unidas através de ligações glicosídicas α -(1→4) (região “smooth”). A pectina pode ser encontrada normalmente na maioria dos tecidos das plantas, no entanto, o número de fontes usadas na produção comercial é muito limitado, uma vez que a habilidade de formação de gel das pectinas depende do grau de esterificação e do tamanho da molécula. Assim nem todas as fontes vegetais são passíveis de aplicação (CIRIMINNA *et al.*, 2016; ZANELLA e TARANTO 2015).

O grau de esterificação (*Degree of Esterification* - DE) está diretamente relacionado à firmeza e a coesão dos tecidos das plantas e influência nas principais condições requeridas para a gelificação, que são solubilidade e capacidade de formação de gel. O grau de esterificação é definido como a razão entre o ácido D-galacturônico esterificado e o ácido D-galacturônico total (DUVETTER *et al.*, 2009).

Genericamente, as pectinas são subdivididas em duas classes, uma com alto grau de metoxilação (>50%), ATM, e a outra com baixo grau de metoxilação (<50%), BTM. Comercialmente, as pectinas com alto grau de metoxilação apresentam teores na faixa 55% a 75%, e normalmente são extraídas de subprodutos advindos da produção de diferentes alimentos, incluindo cascas de frutas cítricas (85%), bagaço de maçã (14%) e beterraba (<1%). Já nas de baixo grau de metoxilação, esses teores variam de 15% a 45% (CIRIMINNA *et al.*, 2016).

A natureza multifuncional da pectina está relacionada à diversidade estrutural da parede celular. O uso de pectina como agente espessante e gelificante, por exemplo, em molhos, compotas, panificação, confeitaria e laticínios é a funcionalidade mais bem explorada desse polímero. Além

disso, pode ser considerado como fibra alimentar, prebiótico e substituto de gordura (CIRIMINNA *et al.*, 2016).

Comercialmente, a pectina é produzida na forma de um pó branco a castanho claro. As principais fontes para a extração comercial de pectina constituem-se na polpa de maçã e cascas de frutas cítricas (subprodutos da indústria de sucos), as quais dão origem a pectinas de alto grau de metoxilação (ATM) (PUTNIK *et al.*, 2017).

O processo convencional de extração da pectina fundamenta-se em três etapas básicas: extração ácido-aquosa do material vegetal, precipitação do material extraído e isolamento da pectina chamado de hidrólise ácida (Figura 3). Outros métodos podem ser utilizados para extração destes compostos, como micro-ondas, ultrassom, alta pressão, água subcrítica, utilização de enzimas, aquecimento por indução eletromagnética (PUTNIK *et al.*, 2017).

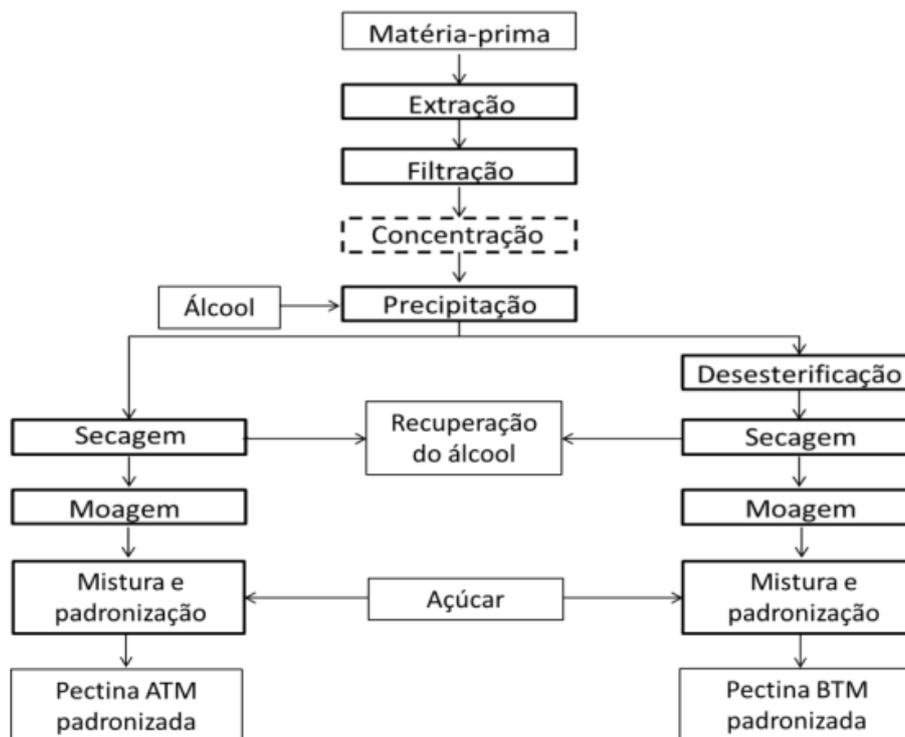


Figura 3. Processo de produção da pectina.

Fonte: Adaptado de Rolin e De Vries (1990).

A extração de substâncias pécicas é um processo que envolve vários estágios físicos e químicos onde a temperatura, pH, tipo de ácido e tempo, influenciam na hidrólise, extração e na solubilização de macromoléculas do tecido vegetal.

A extração de pectina ocorre em meio ácido sob aquecimento na maioria das indústrias, sendo esse o processo escolhido para este estudo, dando ênfase no desempenho ambiental do processo e aos fatores técnicos influenciáveis no resultado do produto final, como propriedades

químicas e físicas da pectina, mudanças no pH e temperatura do processo, gasto de água, consumo energético, tempo de processamento.

Nos últimos anos, observou-se um número crescente de estudos sobre extrações de óleo essencial e pectina da casca de laranja. Wang *et al.* (2007), estudaram a otimização do processo de extração assistida por micro-ondas de pectina do bagaço de maçã, Cerón-Salazar e Cardona-Alzate, (2011) investigaram a extração do óleo essencial e pectina como um processo integrado utilizando um simulador comercial, por meio da extração por vapor.

Ezejiolor *et al.* (2011) estudaram o potencial dos subprodutos industriais das cascas da laranja doce em uma fábrica da Nigéria, com foco na qualidade química do produto. Hashmi *et al.* (2012) estudaram a extração de óleo essencial e pectina de laranja doce com base em suas características físico-químicas e, mais recentemente, Ayala *et al.* (2017), avaliaram a extração e a caracterização do óleo essencial de casca da laranja do México e Estados Unidos.

No mesmo ano, Andersen *et al.* (2017) investigaram por meio de modelagem, a extração de pectina da laranja descrevendo rendimentos e características funcionais. Já o estudo realizado por Razzaghi *et al.* (2019) avaliaram as eficiências operacionais de diferentes métodos de extração de óleo essencial da casca de laranja, comparando a extração por micro-ondas e o método convencional por hidrólise ácida.

Apesar das contribuições científicas destes trabalhos, percebe-se que os mesmos não abordaram questões referentes ao desempenho ambiental. O que tem sido frequentemente relatado nos estudos é como os fatores da extração, como temperatura, pH, tempo e tipo de ácido, podem influenciar não somente no rendimento, como também provocar modificações na estrutura química da pectina.

É importante ressaltar, que este fato não dispensa a necessidade da compreensão dos fatores ambientais, que por consequência, também podem alterar o processo industrial, possibilitando melhores alternativas de produção. Atualmente outras questões, como, os impactos ambientais negativos abordados nestes processos, bem como seus pontos críticos estão se tornando cada vez mais essenciais na validação de métodos eficazes.

A variabilidade de fatores para otimização de um processo industrial pode resultar em problemas de desempenho de produção e desvio indesejado nos atributos críticos de qualidade do produto final. Assim, pesquisadores têm se preocupado em identificar condições ideais de extração, para a obtenção de uma pectina de alta qualidade, beneficiando a indústria de alimentos sob o ponto de vista tecnológico, econômico e ambiental.

Nesse contexto, novos estudos são necessários para estimar o comportamento da extração de óleo essencial e pectina a fim de estabelecer as melhores condições de processamento em paralelo

com o melhor desempenho ambiental, tornando-se uma opção para a indicação da sustentabilidade do produto alimentício, além de optar por melhorias no processamento.

2.6 Avaliação do Ciclo de Vida

Os modelos de contexto alimentar vêm adotando uma perspectiva ecológica, focando nas relações de sistemas alimentares com seus desempenhos ambientais, devido danos sociais, econômicos e ambientais que vem se destacando de forma crescente.

Na abordagem de sistemas alimentares é necessário considerar todos os determinantes da cadeia de processamento a partir das relações estabelecidas entre os diferentes agentes participantes: produtores, distribuidores e consumidores. Estes agentes estão cada vez mais interessados por produtos que abordem uma política “verde”, assim como as agências reguladoras estão contribuindo para práticas de produção que visem reduzir seus potenciais impactos ambientais (SANTOS *et al.*, 2017).

O impacto das atividades humanas sobre o meio ambiente está se tornando um problema sócio-político em todo o mundo, afetando tanto as políticas públicas quanto as escolhas dos consumidores. O desenvolvimento de novas tecnologias e práticas produtivas pode ser um elemento chave para geração de crescentes oportunidades de negócios a partir de inovações voltadas para a produção sustentável (BUSTAMANTE *et al.*, 2016).

A avaliação do ciclo de vida (ACV, ou *Life Cycle Assessment - LCA*) é uma das abordagens metodológicas que podem identificar e quantificar os impactos ambientais relacionados a um produto. A ACV tem sido um método usado para apoiar os processos de tomada de decisão em relação à produção de alimentos e para minimizar seus efeitos associados, fornecendo uma análise mais profunda sobre o produto em estudo (SOARES *et al.*, 2019).

A ACV fundamenta-se nos requisitos gerais estabelecidos pelas normas NBR ISO 14040:2009 (2009a) (princípios e estrutura) e a 14044:2009 (2009b) (requisitos e orientações). Estas normas, por sua vez, tornaram-se referência para outras normas internacionais baseadas no conceito de ciclo de vida de produtos, processos e serviços (KLÖPPFER, 2012), assim como a versão mais recente da norma ISO 14001:2015 sobre Sistema de Gestão Ambiental, que passou a considerar o ciclo de vida de produtos em seu conteúdo (ABNT, 2015).

O método é dividido em quatro fases: definição do objetivo e escopo, análise do inventário, avaliação de impacto e interpretação de resultados (ABNT, 2009a, b) (Figura 4).

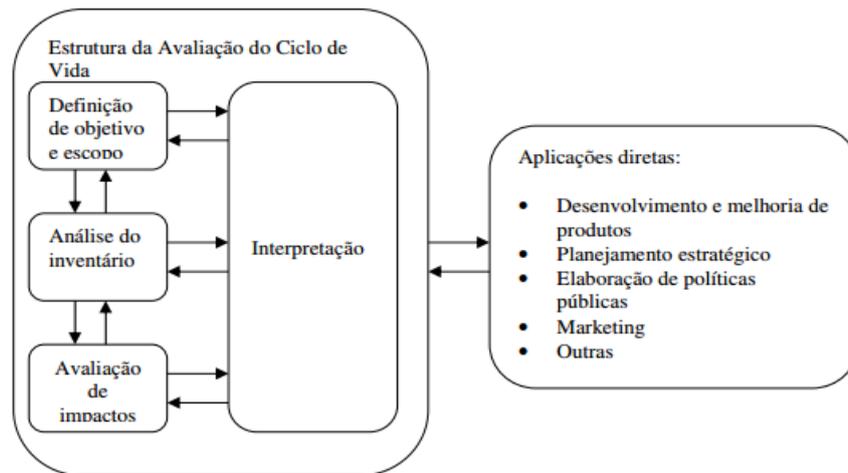


Figura 4. Fases de uma ACV, conforme ISO 14040.

Fonte: NBR ISO 14040:2009a.

Na primeira fase, denominada definição do objetivo e escopo, são descritas as características do sistema a ser estudado e os meios que serão utilizados para a coleta e avaliação dos dados. As normas NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a, b) especificam os requisitos e provêm orientações para que nesta fase sejam apresentadas as razões para a realização do estudo, o público para o qual os resultados serão comunicados, a natureza da avaliação, as funções, fronteiras do sistema, a unidade funcional, os métodos para alocação de cargas (se aplicar), as categorias e indicadores de impacto, as suposições, limitações e requisitos de qualidade dos dados (ABNT, 2009a, b).

Na segunda fase, denominada análise do inventário, é realizado o levantamento das medidas quantitativas que representam as entradas e saídas existentes dentro das fronteiras do sistema. São exemplos de entradas e saídas: o consumo de energia, materiais, a geração de emissões e resíduos (ABNT, 2009a, b).

Na terceira fase, denominada avaliação de impacto, são feitas associações dos dados obtidos na análise do inventário com categorias de impactos ambientais e seus indicadores. O objetivo é procurar uma forma de entender estes impactos e o nível de suas consequências (ABNT, 2009a, b). Neste processo de avaliação são utilizados vários métodos, tanto qualitativos quanto quantitativos, cuja escolha dependerá do objetivo da avaliação (ABNT, 2009a, b).

A quarta fase, denominada interpretação, constitui a última etapa dos estudos de ACV. É a fase na qual os resultados da Análise de Inventário e da Avaliação dos Impactos são considerados em conjunto, fornecendo resultados consistentes e que permitam chegar a conclusões, explicar limitações e fornecer recomendações adequadas (ABNT, 2009a, b).

Alguns princípios são determinantes em estudos de ACV, como a determinação a unidade funcional e limite do sistema. A unidade funcional deve relacionar-se por meio da função do produto, com propósito principal de fornecer uma referência para a qual as entradas e saídas são

relacionadas, como por exemplo, tomando a unidade de massa ou volume (geralmente 1 kg ou 1 tonelada ou 1 litro) de produto (ABNT, 2009a, b).

Uma vez definida a unidade funcional, o próximo passo é a determinação do limite do sistema. Quase todos os processos podem ser divididos em etapas e a produção de alimentos não é exceção. Um estudo de ACV em que todas as etapas são incluídas é chamado de estudo “do berço ao túmulo”. No entanto, nem todos os estudos de ACV são conduzidos assumindo uma abordagem do berço ao túmulo. Em alguns estudos, apenas as etapas de produção de matéria-prima e processamento de alimentos são investigadas, sendo a abordagem chamada de “berço a portão”; em outros casos, em que o foco da avaliação seja no processamento de alimentos, descreve-se como sendo de “portão a portão” (ABNT, 2009a).

A coleta de dados pode ser um processo de intensiva demanda de recursos, portanto, convém que restrições práticas sejam consideradas no escopo (descrição do estudo) e documentadas em relatório. Algumas considerações significativas de cálculo devem ser delineadas, como por exemplo, o fator de alocação. Procedimentos de alocação são necessários quando se lidam com sistemas que envolvem múltiplos produtos (por exemplo, produtos múltiplos do refino de petróleo). Os fluxos de materiais e de energia, assim como as liberações ao ambiente associadas, devem ser alocados aos diferentes produtos de acordo com procedimentos claramente estabelecidos, que devem ser documentados e justificados, porém a ISO determina que sempre que possível evitar este tipo de procedimento (ABNT, 2009a, b).

Outro passo a ser considerado em uma ACV, é a avaliação de impacto do ciclo de vida (AICV), na qual modelos são usados para estimar os impactos de esgotamento de recursos e geração de resíduos, dividido em categorias de impacto. A ACV considera os impactos diferentes em cada processo ou etapa investigada para que haja uma visão holística do produto (ou processo) (SANTOS *et al.*, 2017). Nesse sentido, o uso de ACV na investigação de produtos agroindustriais tem aumentado em diversas áreas, como é o caso de sistemas agroalimentares.

2.7 ACV em sistemas alimentares: perspectivas e desafios

As dificuldades enfrentadas pelos sistemas agroalimentares são agravadas pelas mudanças nas condições ambientais, o que torna a produção de alimentos cada vez mais difícil ou imprevisível em muitas regiões do mundo (GEISSDOERFER *et al.*, 2016). O desafio é produzir com carga reduzida de energia, recursos e impactos ambientais negativos. Neste contexto, vários governos reconhecem a sustentabilidade dos sistemas alimentares como uma prioridade nos sistemas atuais de produção (GARNETT, 2014).

As ações necessárias para redução dos impactos ambientais negativos em sistemas alimentares aumentaram em vista das pressões associadas aos recursos essenciais (GARNETT,

2014). As atividades agroalimentares (cultivo, processamento industrial, distribuição e consumo) tornaram-se muito mais intensivas em energia devido à industrialização, apenas o setor de alimentos é responsável por cerca de 30% do consumo mundial total de energia e por 22% do total de emissões de gases de efeito estufa (ONU, 2018; SCHAU e FET, 2008).

Estima-se que as emissões de gases de efeito estufa da cadeia de fornecimento de alimentos estejam relacionadas principalmente ao estágio agrícola (70%), seguidos pelo processo de fabricação de alimentos (10%), logística (cerca de 7%), embalagem (5%), uso (5%) e descarte de resíduos (4%) (NOTARNICOLA *et al.*, 2017).

Nesse contexto, a adoção de técnicas sustentáveis pode permitir as empresas melhores modelos de negócios visando à eficácia econômica, ambiental e social por meio do planejamento da estratégia corporativa, gerenciamento eficaz das partes interessadas e maior eficiência operacional. Uma das maneiras pelas quais os modelos de negócios sustentáveis podem adequar-se a mudança é por meio da economia circular, criando processos inovadores de design e fabricação de produtos, uma vez que eles têm um impacto significativo no fornecimento, consumo de recursos e geração de resíduos ao longo do ciclo de vida (GEISSDOERFER *et al.*, 2016).

Nos sistemas econômicos circulares, os produtos mantêm seu valor agregado pelo maior tempo possível, sem que haja desperdício. De fato, cada resíduo se torna um recurso para outro sistema produtivo, sendo reinseridos como produtos de interesse econômico (IRALDO e BRUSCHI, 2014). O conceito de economia circular (CE) surgiu nos últimos anos em resposta à necessidade de dissociar o crescimento econômico do consumo de recursos e dos impactos ambientais. No entanto, uma implementação eficaz requer uma mudança sistêmica nas cadeias de suprimentos, envolvendo inovações tecnológicas (BOCKEN *et al.*, 2014).

Segundo Meynard *et al.* (2017), propor uma mudança ou melhoria na tecnologia usada em etapa de processamento que seja reconhecida como ponto crítico do processo, pode trazer benefícios ambientais e maior eficiência ao processo, como, por exemplo, um melhor rendimento no produto final ou até mesmo mudanças em sua qualidade, como o caso dos produtos com menores percentuais de açúcar ou gordura.

O desafio é rever o sistema alimentar para oferecer melhor desempenho ambiental nos processos industriais atrelados a fatores econômicos, nutricionais, de rendimento e qualidade final do produto. Embora isso seja perceptível, as soluções propostas devem ser coerentes e articuladas, o que faz necessário uma avaliação dos impactos ambientais, econômicos e sociais, assim como uma avaliação sobre os critérios mais comuns na indústria, como parâmetros de qualidade e segurança do alimento (WOODHOUSE *et al.*, 2018).

A aplicação da ACV nestes sistemas introduz novas questões metodológicas, e necessitam de ferramentas que possibilitem a compreensão e avaliação dos aspectos ambientais em cadeias de

suprimentos de alimentos, indicando perspectivas mais amplas das atividades industriais e destacando as principais etapas passíveis para de otimização e criação de diferentes cenários (GARNETT, 2014; WOODHOUSE *et al.*, 2018).

Uma revisão revela as principais características para a realização de uma ACV da produção de sistemas de processamento da laranja e seus derivados, incluindo as principais estratégias de gestão de resíduos gerados e seus subprodutos, listados em ordem crescente de data de publicação. As características específicas consideradas foram país (considerando a área do estudo e não necessariamente a localização do grupo de pesquisa), objetivos, limites do sistema, unidade funcional, alocação, categorias de impacto utilizadas, métodos de avaliação, qualidade dos dados e conclusões destacadas (Quadro 1).

Quadro 1. Estudos de ACV relacionados à avaliação do ciclo de vida de processamento de laranjas e seus subprodutos.

Autor (es) e ano de publicação	País	Objetivo do estudo	Limites do sistema	Unidade Funcional	Alocação	Categorias de Impacto	Método de avaliação	Qualidade dos dados	Conclusões Destacadas
Coltro <i>et al.</i> (2009)	Brasil	Qualificar e quantificar os principais aspectos ambientais das laranjas produzido no Brasil, a fim de estabelecer parâmetros de sustentabilidade e deste produto	Berço ao portão	1000 kg de laranjas	NA*	NA*	Sistema de Gestão Ambiental PIRA pelo software PEMS4	Dados primários de campo por meio de questionários	1-Estudo identificou fazendas que usaram quantidades excessivas de determinados insumos em comparação com a média regional; 2- Sugestão foi incluir dados relativos à produção de fertilizantes (a serem extraídos de bancos de dados reconhecidos internacionalmente) e discutir a ACV do suco em estudos futuros.
Beccali <i>et al.</i> (2009)	Itália	Caracterizar o perfil ambiental de produtos à base de citros: óleos essenciais, sucos e identificar os principais pontos críticos e sugerir melhorias adequadas	Berço ao portão	1 kg de cada produto final	Mássica e Econômica	MC, DEC, AT, EAD, DO, PA, PE*	CML 2000 e IPCC 2001 GWP ₁₀₀	Dados primários de campo e secundários de artigos científicos	1-Identificou <i>hot spots</i> em termos de energia, emissões de CO ₂ e questões associadas ao consumo de água, ocasionadas pela produção agrícola; 2- Necessitando de especial atenção aos cenários de economia de água e energia, para melhoria ambiental dos impactos da produção de citros, na qual mostrou-se mais impactante do que a produção industrial.

Autor (es) e ano de publicação	País	Objetivo do estudo	Limites do sistema	Unidade Funcional	Alocação	Categorias de Impacto	Método de avaliação	Qualidade dos dados	Conclusões Destacadas
Beccali <i>et al.</i> (2010)	Itália	Avaliar os impactos ambientais dos processos de citros para identificar os pontos críticos e realizar análise de sensibilidade	Berço ao portão	1 kg de cada produto	Mássica e Econômica	MC, DEC, AT, EAD, DO,PA, PE**	CML 2000	Dados primários de campo e secundários de artigos científicos	1- A avaliação mostrou a maior pegada hídrica oriunda do cultivo, devido ao consumo direto na irrigação e o consumo indireto para o abastecimento de água, propondo a sua reutilização; 2-Globalmente, a análise de melhoria poderia envolver diminuições relevantes em DEC e GEE.
Knudsen <i>et al.</i> (2011)	Brasil	Identificar os pontos críticos ambientais na cadeia de produtos de suco de laranja orgânico e comparar os impactos ambientais da produção orgânica com a convencional	Berço ao portão	1 l de suco de laranja orgânico	Econômica	MC, EAD, AT, UT	EDIP97, IMPACT 2002+	Dados primários de campo e secundários de artigos científicos	1- As fazendas orgânicas apresentaram uma diversidade de culturas superior à convencional, o que pode ter um efeito positivo na biodiversidade, juntamente a ausência de pesticidas tóxicos. 2- Comparando as produções, o mudanças climáticas, o potencial de eutrofização e o uso de cobre por hectare foram significativamente menores nas fazendas orgânicas, indicando que os impactos ambientais das fazendas orgânicas são inferiores.
Pourbafrani <i>et al.</i> (2013)	Canadá	Quantificar as emissões de GEE do ciclo de vida associadas à biorrefinaria da produção de etanol, biometano e limoneno a partir de resíduos cítricos	Berço ao portão	1 MJ de Etanol, 1 kWh de eletricidade gerada, 1 kg de limoneno	Energética e Econômica	MC	IPCC 2006	Dados secundários de artigos científicos	1 - As biorrefinarias de resíduos cítricos são promissoras porque podem usar uma matéria-prima de “resíduos” para produzir múltiplos produtos que podem substituir os produtos de referência fóssil, enquanto reduzem significativamente as emissões de gases do efeito estufa no ciclo de vida. 2 - Por sua vez, estudos multifuncionais demonstra interesse pra serem avaliados, possivelmente com mais categorias de impactos

Autor (es) e ano de publicação	País	Objetivo do estudo	Limites do sistema	Unidade Funcional	Alocação	Categorias de Impacto	Método de avaliação	Qualidade dos dados	Conclusões Destacadas
Moncada <i>et al.</i> (2014)	Colômbia	Avaliar o perfil ambiental da extração de óleo essencial de citronela e capim-limão por diferentes tecnologias	Portão ao portão	1kg de óleo essencial	NA*	MC, TH, CA, EM, ET, FOF, AT, EAD	Algoritmo WAR e IPCC 2006	Dados secundários de artigos científicos	1 - Do ponto de vista ambiental, a tecnologia mais prejudicial é a extração por solventes devido a toxicidade do hexano; 2 - No entanto, do ponto de vista da pegada de carbono, o mais prejudicial é a extração por destilação de água, sem qualquer nível de integração energética; 3 -Por outro lado, quando se considera um cenário energético integrado, a destilação com água pode ser promissora.
Dávila <i>et al.</i> (2015)	Colômbia	Avaliar o desempenho ambiental da produção integrada de p-Cymene e pectina para avaliar a viabilidade de processos integrados	Portão ao portão	1 kg de produto	NA*	MC, TH, PA, PTT, EM, DO, FOF	Algoritmo WAR	Dados secundários por meio de simulação	1 - A produção de pectina integrada na utilização da casca de laranja permite aumentar as margens de lucro e obter uma grande rentabilidade do processo; 2 - A geração de eletricidade não é sugerida em um processo integrado do ponto de vista econômico, porque a eletricidade gerada não compensa o custo adicional de capital; 3 - É necessário melhorar a qualidade dos produtos para diminuir o custo de produção ou diminuir o nível de contaminação dos fluxos de saída
Perez-Lopez <i>et al.</i> (2016)	Espanha	Identificar os impactos ambientais associados com o processo de extração de óleo essencial	Berço ao portão	700 mg de óleos essenciais terpênicos	Mássica	MC, PDA, PA, PE, CA DO,TH, EM, ET, FOF, AT	CML 2002	Dados primários laboratoriais	1 - A etapa de cultivo no reator constitui uma grande preocupação ambiental, ligada ao alto consumo de eletricidade; 2 - A metodologia ACV foi aplicada com sucesso como uma ferramenta de otimização para fornecer informações estratégicas para a futura implementação de compostos bioativos de macroalgas em escala comercial

Autor (es) e ano de publicação	País	Objetivo do estudo	Limites do sistema	Unidade Funcional	Alocação	Categorias de Impacto	Método de avaliação	Qualidade dos dados	Conclusões Destacadas
Moncada <i>et al.</i> (2016)	Colômbia	Avaliar o perfil ambiental da extração de óleo essencial de orégano e alecrim	Portão ao portão	1kg de óleo essencial	NA*	MC, TH, EM, ET, FOF, AT, EAD, DO, CA	Algoritmo WAR	Dados secundários obtidos por meio de cálculos de balanço de massa e energia	1 - Os resultados mostraram que é possível extrair óleos essenciais de orégano e alecrim como matérias-primas para diferentes tecnologias de custo efetivo; 2 - A integração energética é uma estratégia promissora para melhorar o valor agregado de um produto e diminuir os possíveis impactos
Negro <i>et al.</i> (2017)	Itália	Avaliar os impactos ambientais de dez cenários de gerenciamento de resíduos da casca da laranja	Portão ao portão	1000 kg de Resíduo da laranja	NA*	MC, PA, EM, TH, EC, DA, EAD, DF, CA	IPCC 2006, ReCiPe 2008, ECOTOx, CML 2002	Dados primários de campo e secundários de artigos científicos	1- A co-digestão com estrume (ou eventualmente alga marinha) para a produção de biogás e nutrientes parece ser a melhor opção de gestão para os resíduos de casca de laranja, em termos de aquecimento global e efeitos de mitigação do esgotamento de recursos. 2 - A alimentação animal era também uma opção ambientalmente atraente, mas os desafios práticos do mercado surgiram devido aos custos de processamento
Satari <i>et al.</i> (2018)	Irã	Revisão dos impactos ambientais, avanços recentes e perspectivas futuras na valorização total dos resíduos de processamento de citros	NA*	NA*	NA*	NA*	NA*	NA*	1-As indústrias tem perspectiva futura da gestão de resíduos biológicos em exploração de produtos naturais de valor agregado a partir de resíduos e estratégias para prevenir o colapso ambiental. 2-Os processos de extração verde são aplicados para recuperar pectina, bioativos/nutracêuticos e óleos essenciais (principalmente limoneno) mostram-se de extrema importância para a indústria

Autor (es) e ano de publicação	País	Objetivo do estudo	Limites do sistema	Unidade Funcional	Alocação	Categorias de Impacto	Método de avaliação	Qualidade dos dados	Conclusões Destacadas
Garcia-Garcia <i>et al.</i> (2019)	Estados Unidos	Avaliar o perfil ambiental da pectina por extração assistida por micro-ondas e comparar com a produção convencional	Portão ao portão	1 kg de pectina	NA*	MC, EAD, EM, ET, DEC, FOF, AT, DA, DO, PE, PA, TH, PDA, PTT, CA	ReCiPe 2016	Dados primários laboratoriais	1-A pectina atendeu a todos os critérios qualidade alimentar. Estima-se que a unidade de micro ondas tenha <25% do impacto ambiental do processo térmico tradicional assistido por ácido em todas as categorias medidas. 2-Este trabalho demonstrou potencial prático e comercial da tecnologia de micro-ondas para obter sucesso na extração convencional à base de ácido da produção de pectina
Joglekar <i>et al.</i> (2019)	Índia	Avaliar a carga ambiental de uma biorrefinaria de resíduos cítricos	Portão ao portão	2500 kg de resíduo cítrico	NA*	MD, PA, DO, FOF, EAD	CML 2002	Dados secundários	Tecnologias alternativas avançadas de intensificação de processos, como etapas assistidas por micro-ondas e ultrassom, substituindo as etapas convencionais quando implementadas, mostram uma redução considerável nos valores dos indicadores ambientais

Fonte: A autora

*Legenda: Mudanças climáticas (MC) Eutrofização de água doce (EAD), ecotoxicidade Marinha, (EM), ecotoxicidade terrestre (ET), demanda de energia acumulada (DEC), oxidação fotoquímica (FOF), acidificação terrestre (AT), depleção abiótica (DA), depleção do ozônio (DO), potencial de eutrofização (PE), potencial de acidificação (PA), toxicidade humana (TH), depleção do ozônio (DO), Potencial de depleção abiótico (PDA), potencial de toxicidade terrestre (PTT), Uso da terra (UT), Depleção fóssil (DF), consumo de água (CA).

** NA: Não se aplica.

O uso da ACV na gestão e sustentabilidade ambiental na indústria de alimentos tem crescido nos últimos anos, como visto no número cada vez maior de artigos publicados sobre a metodologia e em estudos de caso. Com exceção dos estudos pioneiros em ACV, supõe-se que o enfoque da pesquisa aplicada aos sistemas processamento de laranjas tenha dado início no ano de 2009, seguindo tendências crescentes de publicações relacionadas à ACV de alimentos desde então.

A maioria das aplicações de ACV publicadas internacionalmente em estudos de casos referentes ao processamento de laranja e seus subprodutos, concentraram-se em países da Europa, América e Ásia. Observa-se que os processos integrados têm sido estudados mais extensivamente em comparação com outros subprodutos, dentro da perspectiva de biorrefinarias e valorização de múltiplos produtos. De acordo com a demanda nos próximos anos, espera-se que mais pesquisas sobre sistemas de produção e consumo de alimentos cresça ainda mais e alcance outros países de interesse.

A maioria dos trabalhos na literatura declara mais de um objetivo, porém a descrição do perfil ambiental do produto é o objetivo principal de todos os estudos. Outros objetivos como estabelecer parâmetros de sustentabilidade, sugerir estratégias adequadas para melhorar o desempenho ambiental, comparar diferentes práticas agrícolas ou tecnologias, realizar análise de sensibilidade, viabilizar processos integrados, também são citados.

Analisando a distribuição de diferentes produtos dentro dos 13 artigos com foco na ACV de indústrias cítricas, o óleo essencial, ração animal, compostagem, biogás, etanol, biometano e pectinas, são as principais vias de recuperação dos resíduos nesse setor industrial.

De acordo com a NBR ISO 14040 um estudo de ACV deve descrever corretamente limite do sistema a ser estudado, indicando a extensão da ACV (onde começa e termina o estudo), bem como uma unidade funcional bem definida. É possível observar nos artigos revisados, que os dois limites de sistema usados com mais frequência são “berço ao portão” (*cradle to gate*) e “portão ao portão” (*gate to gate*).

O limite do sistema “berço ao portão” é descrita em seis artigos de ACV de processamento da laranja, no qual a fase agrícola é uma das etapas da cadeia alimentar mais destacada no sistema de produto. A abordagem “portão ao portão” considera apenas a etapa de fabricação do produto e é o limite do sistema que mais se destaca entre os artigos, ressaltando a crescente preocupação em identificar os impactos da fase industrial.

Os impactos ambientais estão relacionados a uma quantidade específica de produtos, o que é definida como unidade funcional. Como pode ser observado, as unidades funcionais expressas em massa (1 kg de produto final) são amplamente utilizadas em estudos de ACV. No entanto, outros aspectos podem ser considerados para definir a unidade funcional, como valores energéticos.

Pourbafrani *et al.* (2013), por exemplo utilizou 1 kWh de eletricidade gerada, unidade adequada para comparar diferentes produtos capazes de gerar energia, como os resíduos cítricos.

Os artigos revisados consideraram mais de uma categoria de impacto na avaliação do estudo, sendo as mais utilizadas aqueles referentes ao potencial de aquecimento global ou mudanças climáticas, depleção de ozônio, formação de material particulado, consumo de água, eutrofização e acidificação terrestre, e uso da terra.

As pesquisas mostram um comportamento similar quanto à seleção das categorias de impacto, particularmente é evidente a escolha do indicador de mudanças climáticas. A categoria de mudanças climáticas (por vezes referida como "potencial de aquecimento global", "pegada de carbono" ou "emissões de gases com efeito de estufa"), foi a única categoria de impacto a ser citada por em os artigos revisados, o que pode ser identificado como uma tendência consistente nos estudos de ACV.

O potencial de aquecimento global está principalmente relacionado à combustão de combustíveis fósseis e, portanto, é considerado um indicador-chave em estudos envolvendo uma comparação de sistemas com diferentes distâncias de transporte (CERUTTI *et al.*, 2011). A eutrofização e a acidificação estão geralmente mais relacionadas ao uso de fertilizantes e pesticidas (PEREZ-LOPES *et al.* (2016) e, portanto, dependem das práticas agrícolas utilizadas e das condições climáticas.

Em relação aos métodos, a comparação de diferentes métodos não foi observada em estudos de ACV aplicada à produção de processamentos de laranjas e subprodutos. Porém a existência de vários métodos para classificar e caracterizar o impacto do ciclo de vida dos fluxos para o meio ambiente foi observada nos estudos (Quadro 1), evidenciando alguns específicos, de acordo com a demanda de categorias de impacto abordada em estudo.

Negro *et al.* (2017), usou o método específico para avaliar as categorias de toxicidade humana, ecotoxicidade, o ECOTox. Nos estudos de Beccali *et al.* (2009), Perez-Lopes *et al.* (2016), Garcia-Garcia *et al.* (2019), Negro *et al.* (2017) e Joglekar *et al.* (2019) foram utilizados os métodos CML ou ReCiPe. Ambos os métodos incluem um maior número de categorias de impacto, o que permite avaliação da relevância ambiental com base em mais indicadores, ressaltando que o ReCiPe é uma versão atualizada do CML.

Em relação à coleta de dados dos estudos avaliados, a maioria (nove artigos) utilizaram a literatura e bancos de dados disponíveis para obter os dados secundários. Outros estudos fizeram uma combinação destes (dados primários e secundários). Segundo Cerutti *et al.* (2014), ao aplicar dados secundários, é possível obter resultados mais genéricos, mas é impossível considerar as diferenças específicas do local. Observa-se também que o método de coleta de dados usado para os diferentes estudos nem sempre é claramente descrita.

As pesquisas relatadas refinam os resultados obtidos em estudos anteriores e oferecem novos parâmetros sobre o desempenho ambiental e diferentes possibilidades de cenários para recuperação de resíduos cítricos. A maioria dos estudos publicados concentra-se nos fluxos tradicionais, enquanto há um número limitado de estudos integrados. Não foram observadas propostas de avaliação ambiental sobre a utilização de resíduos do processamento da laranja de forma integrada, extraindo óleo essencial e pectina na mesma rota de extração, bem como avaliando possíveis cenários para otimização de processos industriais, como modelo de uma biorrefinaria.

Um dos primeiros estudos identificando a preocupação com impactos ambientais na fase agrícola da laranja no Brasil foi realizado por Coltro *et al.* (2009). Os autores identificaram quantidades excessivas de determinados insumos em comparação com a média regional, principalmente relacionado ao uso de fertilizantes e sugerem incluir dados relativos à produção de fertilizantes e discutir posteriormente a ACV do suco, pensando não somente na produção agrícola, como também na avaliação de processos industriais neste setor.

No mesmo ano, Becalli *et al.* (2009) abordaram não somente a fase agrícola como também a parte industrial, apontando os consumos energéticos e impactos ambientais no ciclo de vida de produtos cítricos, como o suco e óleo essencial de limão e laranja produzidos na Itália. O estudo relata que a maior parte da demanda acumulada de energia está atribuída à etapa de cultivo (devido ao uso de fertilizantes e combustível) e ao processo de fabricação do suco, principalmente nas operações unitárias de pasteurização e concentração. Já em termos de consumo de água, o estágio de irrigação responde por cerca de 45% de todo os ciclos de vida, e a menor contribuição é devido ao uso da água no processo de fabricação.

Pourbafrani *et al.* (2013), intensificaram os estudos com base em biorrefinarias integradas, a fim de agrupar processos que sejam vantajosos em termos de sua variedade de produtos químicos e com menores exigências de energia, buscando reaproveitamento total ou máximo dos resíduos. Tais processos mostraram-se promissores, porém, ainda há necessidade de mais estudos que englobem técnicas em larga escala.

Dávila *et al.* (2015) propuseram uma comparação na produção integrada de p-Cymene, que é um produto químico derivado da laranja e pectina, por meio da abordagem com e sem geração de energia. Este estudo sugere, através da avaliação ambiental, que a geração de energia não é conveniente devido às emissões atmosféricas que saem do processo. No entanto, é necessário melhorar a qualidade dos produtos para diminuir o custo de produção ou diminuir o nível de contaminação dos fluxos de saída, pensando na reutilização de resíduos gerados.

Moncada *et al.* (2016) avaliaram ambientalmente a extração dos óleos essenciais de orégano na Colômbia por diferentes técnicas. Do ponto de vista ambiental, a tecnologia que obteve menor desempenho ambiental foi a extração por solventes. Por outro lado, a extração por destilação de

água foi a que apresentou maiores impactos para a categoria de pegada de carbono. O estudo concluiu que a integração energética seja uma estratégia promissora para melhorar o valor agregado de um produto e diminuir o potencial ambiental, dependendo da tecnologia de processo utilizadas.

Satari *et al.* (2018) revelam os avanços e as perspectivas futuras para a valorização dos resíduos sólidos da indústria da laranja, representados pelas cascas, sementes e polpas. Os autores citam que as novas técnicas de processamento devem ser vistas sob a ótica da economia circular, ou seja, reaproveitamento o máximo do resíduo. Nesta concepção, o uso de tecnologias verdes ou processos otimizados devem ser abordados em estudos futuros para intensificar a viabilidade de processos multifuncionais.

O levantamento bibliográfico também identificou o primeiro estudo sobre avaliação do ciclo de vida da extração de pectina assistida por micro-ondas em escala piloto (Garcia-Garcia *et al.*, 2019). A pesquisa destaca que a extração por micro-ondas superou consideravelmente a extração tradicional de ácido a partir do ponto de vista ambiental. Entretanto, os autores revelam incertezas inerentes que existem em todo o modelo, associadas aos valores dos dados laboratoriais. Os autores destacam ainda os pontos críticos e que os principais contribuintes ambientais nas categorias avaliadas são o consumo de água e energia, e o uso de ácido clorídrico.

Várias recomendações foram observadas nos artigos revisados, não só no cultivo, como também, em sua maioria, no processo produtivo. Apesar de alguns estudos apontarem a fase agrícola com maior impacto ambiental no ciclo de vida, os estudos citados (Quadro 1) enfatizam que as contribuições de cada etapa da cadeia de suprimentos devem ser consideradas, como transporte, armazenamento e descarte, especialmente quando o estudo se trata de reaproveitamento de resíduos.

Estas características encontradas auxiliaram nas tomadas de decisão dessa pesquisa sobre o *status* atual da indústria de citros do ponto de vista ambiental, uma vez que não foram observadas propostas de avaliação ambiental sobre a utilização integrada de processos.

Portanto, a proposta do estudo permitirá analisar de forma mais detalhada uma instalação de tratamento para reprocessamento dos resíduos da indústria de laranja, com o objetivo de desviá-lo do descarte em aterros sanitários para a produção de óleo essencial e pectina, possibilitando uma análise das técnicas de processamento em busca de melhorias de processo, por meio dos pontos críticos identificados.

2.8 Modelos matemáticos clássicos em processos de extração

A modelagem matemática de processos de extração é uma estratégia no projeto de unidades industriais, visto que os modelos são usados para simular e otimizar os processos. Com isso, é possível prever o comportamento dos processos, reduzindo a necessidade de procedimentos

experimentais. Logo, a representação matemática apropriada dos fenômenos físicos que ocorrem durante a extração de pectina é outro objetivo deste estudo, cujo resultados poderão auxiliar na avaliação de estratégias de possíveis cenários de melhoria do processo, em conjunto com a avaliação dos impactos ambientais.

A validação da integridade do projeto e a sua operabilidade prática requerem a simulação de toda planta com o uso de modelos previamente descritos. À medida que um processo se torna mais complexo, haverá uma maior necessidade de técnicas de análise dos problemas associados com o projeto e operação. Existem vários modelos matemáticos para o mesmo sistema, cada um ajustado para resolver um problema particular associado, onde o grau de detalhe requerido depende do problema a ser resolvido e da quantidade de dados disponíveis (SECCHI *et al.*, 1993).

O modelo deve apresentar características que o tornem representativo para o caso em questão. Por outro lado, a complexidade pode inviabilizar a resolução matemática das equações empregadas, ou mesmo requerer um incremento inaceitável no tempo de processamento computacional (RICE *et al.*, 1995).

Diferentes modelos para os sistemas de extração podem ser encontrados na literatura. Estes modelos são testados utilizando-se experimentos que apresentam as características que se quer enfatizar. Os modelos baseados na integração do balanço de massa diferencial ao longo de um leito de extração são muito utilizados para descrever o comportamento da extração (DURÁN *et al.*, 2015).

Com base em modelos abrangentes, a simulação numérica pode ajudar a alcançar a operação ideal. Baseando-se na cinética conhecida de extração e degradação, modelos de extração de pectina invocaram parâmetros do processo, como difusividade intrapartículas de pectina e coeficiente de transferência de massa externa, além dos coeficientes cinéticos necessários (PANCHEV *et al.*, 1989; MINKOV *et al.*, 1996).

Durán *et al.* (2015) propuseram um modelo para o caso da extração de pectina a partir de protopectina na matriz sólida de cascas de manga e sua degradação na solução ácida no reator. O modelo foi baseado em duas equações diferenciais de balanço de massa ao longo do leito de extração, e em uma relação de equilíbrio linear, considerando a geometria e a proporção entre o volume e a superfície da partícula como parâmetros importantes na modelagem. Os parâmetros do modelo foram avaliados através da comparação de curvas de rendimento de extração simuladas numericamente com dados experimentais.

Andersen *et al.* (2017) propuseram um modelo de extração de pectina que descreve o rendimento de pectina, o grau de esterificação e a viscosidade intrínseca. Trata-se de um modelo unidimensional na geometria da casca e inclui o transporte em massa de pectina por cinética de

difusão e reação de hidrólise, degradação e desesterificação, considerando os efeitos das condições do processo, como temperatura e concentração de ácido, na cinética de extração.

Oliveira *et al.* (2018) estudaram a otimização das condições de extração de pectina da casca de limão (*Citrus medica*). O objetivo foi otimizar a temperatura e o pH na extração de para maximizar o rendimento e o grau de esterificação, utilizando a metodologia da superfície de resposta. Os melhores ajustes encontrados foram, extração com ácido clorídrico (85 °C, pH 2,5, 45 min), ácido cítrico (80 °C, 0,6 %, 60 min) e ácido oxálico-oxalato de amônio (0,25 % de oxalato de amônio, 80 °C, pH 4,6, 60 min).

Pode-se observar que nos últimos anos, houve um aumento nos estudos com objetivo de otimizar os parâmetros envolvidos na extração. Estudo da cinética de extração conduz ao melhor conhecimento das taxas de transferência e mecanismos de extração, mas, sobretudo representa uma ferramenta importante para simulação e otimização do processo, com impacto prático no rendimento do processo, tempo de processamento e redução de custo operacional (RABESIAKA *et al.*, 2009).

De acordo com Kotovicz (2014), independente das características sólido-solvente, todos os modelos empregados podem ser resumidos essencialmente em duas categorias: i) modelos empíricos ou semiempíricos de equilíbrio; ii) modelos puramente difusivos, no qual é o caso da pectina.

Para os modelos empíricos ou semiempíricos de equilíbrio, a taxa de extração é proporcional à diferença entre a concentração do soluto e a propriedade análoga no equilíbrio (de 1ª ordem, Equação 1) ou ao gradiente ao quadrado (de 2ª ordem, Equação 1.1) (LINARES *et al.*, 2010; PIN *et al.*, 2011).

$$\frac{dX_l}{dt} = k_1 (X_{le} - X_l) \quad 1.$$

$$\frac{dX_l}{dt} = k_2 (X_{le} - X_l)^2 \quad 1.1$$

Onde, X_{le} Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida, considerando a totalidade dos sólidos extraída X_l Fração mássica de soluto na fase líquida, k é a constante de dissociação e t é o tempo de extração em s.

No segundo caso, os modelos difusivos, são essencialmente baseados na lei de Fick, onde a equação unidimensional da taxa é representada pela Equação (1.2) para os diferentes sistemas de coordenadas (CRANK, 1975).

$$\frac{dX_s}{dt} = D \left[\frac{d^2 X_s}{dx^2} + \frac{q}{r} \frac{dX_s}{dr} \right] \quad 1.2$$

Onde, D é o coeficiente de difusividade, X_s é a fração mássica de soluto em uma determinada posição z ao longo da espessura em um tempo t de extração, q é igual a 0, 1 e 2 para coordenadas cartesianas, cilíndricas e esféricas, respectivamente e raio r e comprimento infinito.

Em todas as equações diferenciais os termos da esquerda da igualdade representam o acúmulo de sólidos solúveis na fase líquida (Equação 1 e 1.1) e sólida (1.2). No caso para as soluções da equação de Fick unidimensional são reportadas na literatura para diferentes geometrias (LINARES *et al.*, 2010; PIN *et al.*, 2011).

3. OBJETIVOS

3.1 Geral

Avaliar os impactos ambientais associados ao aproveitamento dos subprodutos provenientes do processamento da laranja para a produção de óleo essencial e pectina.

3.2 Específicos

- Caracterizar a produção do óleo essencial e da pectina;
- Contabilizar as matérias-primas, subprodutos, recursos, e resíduos associados à produção integrada de óleo essencial e da pectina;
- Identificar os pontos críticos dos processos de produção de óleo e pectina;
- Estudar o efeito da variabilidade de cenários na extração da pectina por meio de fatores influenciáveis nas condições de processamento na qualidade final da pectina;
- Avaliar o desempenho ambiental dos cenários de melhorias propostos.

4. MATERIAIS E METÓDOS

Este trabalho classifica-se como uma pesquisa descritiva com abordagem quantitativa, por ter o objetivo descrever as características e coletar dados concretos, possíveis de mensurar e quantificar respostas para o estudo, respectivamente. O estudo baseou-se no método da Avaliação do Ciclo de Vida, sistematizado pelas normas NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a, b), compreendendo as quatro fases a serem seguidas: definição do objetivo e escopo, análise do inventário, avaliação de impacto e interpretação dos dados.

Inicialmente foi realizado um levantamento bibliográfico para identificar pesquisas que abordassem ACV sobre os subprodutos oriundos do processamento de laranja. Utilizou-se como fundamento de busca uma “pesquisa por assunto” aplicando palavras-chaves necessárias para a orientação do estudo sobre ACV no período de junho/2017 a dezembro/2018 (Quadro 2).

Quadro 2. Bases de dados e palavras-chaves abordadas como sistema de busca de estudos literários sobre ACV.

Bases de dados	Palavras-chave/Assunto
Science Direct, Google Scholar, Web of Science	<p><i>“life cycle assessment” e “orange”, “life cycle assessment” e “essential oils”, “life cycle assessment” e “pectin citric”, “agroindustrial waste from fruit”, “waste orange”, “LCA waste orange”, “waste juice orange”, “citrus processing wastes”, “Environmental impacts Citrus”, “Environmental impacts orange”.</i></p>

Fonte: a autora.

A seleção dos artigos foi refinada para os últimos 10 anos de publicação (entre 2009-2019), assumido que os avanços nas tecnologias de produção apresentaram o desenvolvimento mais recente a partir deste período. A seleção dos artigos foi feita pela avaliação do título, resumo e conclusão, sendo selecionados apenas os artigos que utilizaram o método ACV em estudos na avaliação de impactos associados à utilização de subprodutos da laranja.

4.1 Caracterização do objeto de estudo

O processamento do suco laranja ocorre em batelada, de modo que as funções de transferência de material são cíclicas com resultados repetíveis. O processo convencional concentra-se principalmente na produção de suco e óleo essencial, onde o bagaço restante geralmente é

encaminhado para alimentação animal, aterros ou compostagem. No presente estudo foi considerado um processo integrado, capaz de obter óleo essencial e pectina na mesma rota de produção (Figura 5).

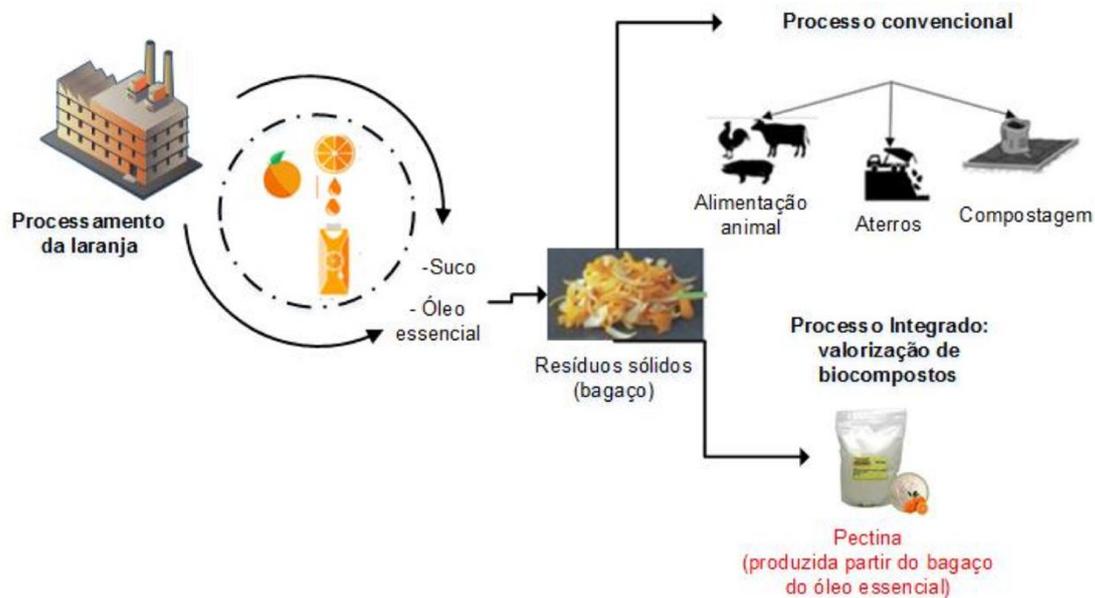


Figura 5. Representação gráfica do processamento da laranja convencional e produção de pectina a partir de resíduos dos óleos essenciais

Fonte: a autora.

Na indústria, a unidade básica relacionada ao consumo de culturas e plantas é geralmente dada em caixa de frutas, onde uma caixa de laranja é definida como 40,8 kg de fruta. As fábricas de pequeno e médio porte são capazes de processar normalmente de 5 a 10 milhões de caixas (200.000 a 400.000 toneladas) por ano, enquanto que as grandes fábricas processam até 25 milhões de caixas.

O processamento da laranja foi caracterizado com base no modelo de uma fábrica padrão de médio porte, com capacidade média de processar 33.000 caixas de laranja/dia, ou, 1.500 caixas de laranja/hora, operando 22 h/dia em 200 dias/ano, no período de safra (TETRA PAK, 2018).

Para fins de localidade geográfica, foi considerada uma planta industrial no município de Rio Real situada no litoral Norte da Bahia (Figura 6). Na produção agrícola da região destacam-se os cultivos de limão, tangerina, abacaxi, mamão e maracujá. No entanto, a laranja é a fruta mais representativa, sendo a região reconhecida como o maior polo produtivo de laranja do estado, com área plantada de 21.000 ha.

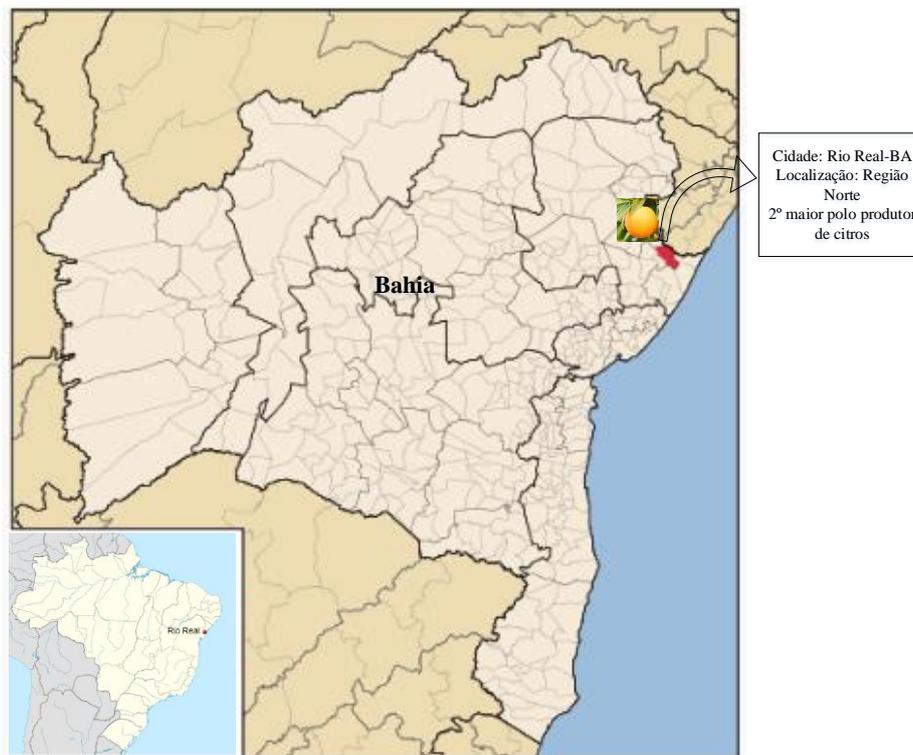


Figura 6. Localização geográfica da região Norte produtora de citros no estado da Bahia

Fonte: a autora.

As frutas são entregues em caminhões que as descarregam na área de recepção onde são lavadas e higienizadas para remoção dos resíduos na superfície e demais sujidades. Em seguida, segue a pré-degradação por inspeção manual para remover qualquer fruta inadequada. As sadias são transportadas para as caixas de armazenamento até serem direcionadas ao extrator. Os frutos seguem em esteiras até as unidades extratoras para operar continuamente a extração do suco e óleo essencial de forma simultânea. Como a operação de extração determina o rendimento e a qualidade do produto final, a condição operacional torna-se essencial.

As laranjas são direcionadas para o extrator mais adequado, a fim de obter um ótimo rendimento de suco. A extração envolve espremer o suco de laranjas inteiras ou cortadas ao meio por meio de pressão mecânica. Nesta operação unitária foi considerado um extrator tipo “*FMC Citrus Juice Extractor*”, que garante um produto de alta qualidade e bom rendimento, além de permitir a extração do óleo na mesma operação. O extrator possui dois copos côncavos (inferior e superior), onde a fruta se encaixa, se interpenetram, comprimindo-a, forçando o suco a sair das vesículas da laranja. Em seguida o suco segue escoando por meio de um tubo de pré-filtro, onde as partes sólidas ficam retidas e o suco flui através do tubo de filtro no coletor (TETRA PAK, 2018; ACERBI e GARCIA, 2015).

Sequencialmente, durante o último passo do ciclo da extração, jatos d’água são incrementados no bagaço resultante deste processo, permitindo a lavagem e a liberação do óleo na

casca, processo chamado de extração a frio. O óleo é descarregado dos extratores como uma emulsão com água, seguindo para as operações sequenciais consideradas no sistema. É importante ressaltar que o extrator do tipo espremedor separa a fruta em três partes distintas: suco, emulsão água-óleo e bagaço, evitando o contato entre suco e óleo, suco e casca (sementes, cascas, células) (Figura 7).

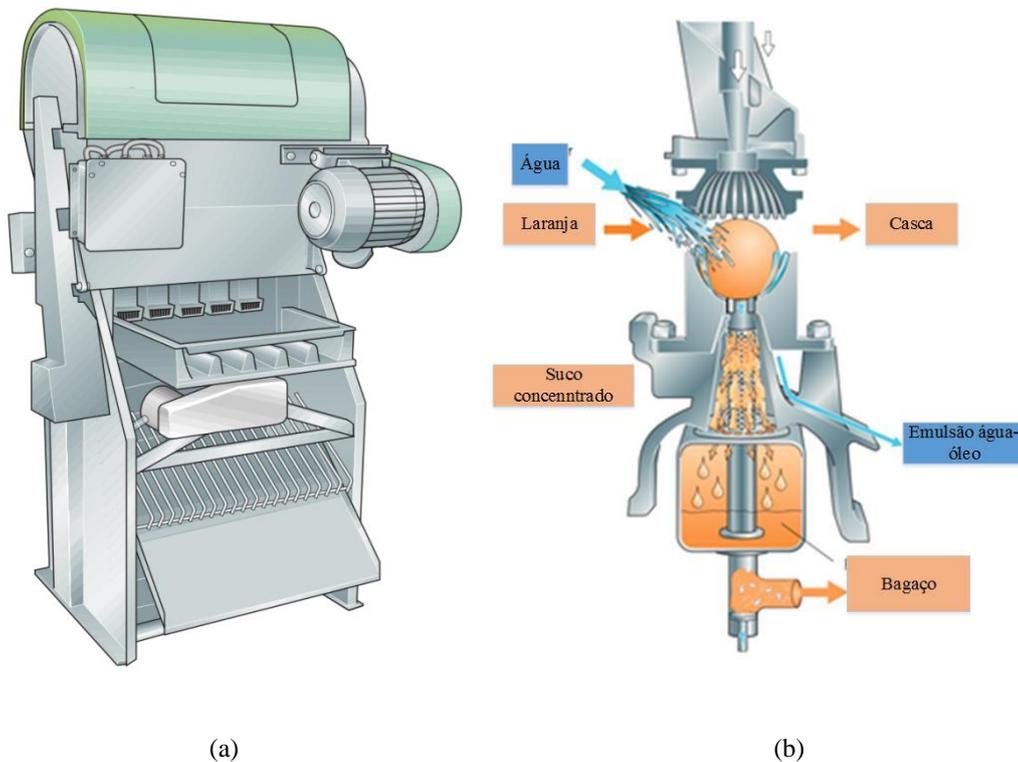


Figura 7. Extrator de suco de laranja do tipo espremedor (a) e Operação do extrator (b)

Fonte: Tetra Pak, 2018.

A produção de óleo essencial obtida pelo método de extração a frio consiste em quatro operações unitárias: extração mecânica, filtração, centrifugação e armazenamento. Na operação de filtração, a emulsão de água e óleo é direcionada por meio de roscas transportadoras para a seção de recuperação de óleo de casca. Nesta fase, o objetivo é remover o máximo de fragmentos da casca e outros biocompostos presentes no bagaço, como açúcares solúveis e pectina, visando a recuperação do óleo ausente de substâncias que degradam sua qualidade.

No último estágio, correspondente à operação de centrifugação, a emulsão de água e óleo refinada na filtração passa por três ciclos de centrifugação: separação, clarificação e polimento, onde o óleo essencial é obtido com alto grau de pureza (99%) e em seguida é encaminhado para armazenamento e distribuição. Normalmente é armazenado sob refrigeração (-10°C), sendo comercializado como óleo prensado a frio (TETRA PAK, 2018).

As cascas obtidas após a extração do óleo essencial seguem ao processo de extração da pectina, que pode ser compreendida por sete operações unitárias principais: hidrólise, filtração, precipitação, lavagem, secagem, trituração e embalagem.

A etapa de extração inicia-se no reator de batelada através da adição de um solvente aquecido em meio ácido, com controle de pH, temperatura e tempo, mantendo a agitação permanente para evitar que o material sólido seja depositado no fundo do tanque de hidrólise (Tabela 1).

Tabela 1. Proporções fixas para as condições de operação na hidrólise.

Condições de operação	Valores
Temperatura	90 °C
Tempo	7200 s
pH	2,2
Massa de casca/volume de solução ácida	1/3
Ácido Clorídrico	250 mM

Fonte: a autora

O processo continua na operação unitária de filtração (45 min), operado por um filtro-prensa, atuando na separação do material sólido do líquido. O extrato filtrado segue a unidade de precipitação (30 min) na presença de álcoois, seguindo para operação unitária de lavagem, que consiste em dissolver o extrato da pectina (ARANGO e MENDES, 2013).

Na última etapa de extração da pectina, o extrato passa pela operação unitária de secagem a 40 °C em um fluxo de aproximadamente 10 horas de ar quente. A pectina seca segue para ser moída e em seguida embalada de acordo com os requisitos do cliente e/ou mercado (normalmente em embalagem de 25 kg) e armazenada a temperatura ambiente até ser distribuída (ARANGO e MENDES, 2013).

4.2 Avaliação do ciclo de vida

A modelagem do sistema e os cálculos dos impactos ambientais foram realizados com o uso do *software* SimaPro© versão 8.5.2.0 PhD, utilizando o banco de dados Ecoinvent v.3.

A caracterização da cadeia produtiva do óleo essencial e pectina foi baseada em dados secundários obtidos de artigos científicos, protocolos, sites de indústria e material bibliográfico. A seleção dos trabalhos levou em consideração os fatores como a capacidade produtiva, processos tecnológicos de extração, rendimentos, resíduo gerado e valorização destes para própria indústria de alimentos.

Este estudo baseou-se no método da Avaliação do Ciclo de Vida sistematizado pelas normas NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a, b). Foram respeitadas as quatro fases da estrutura das normas, a saber: definição do objetivo e escopo, análise de inventário, avaliação de impacto e interpretação. A primeira fase do estudo, correspondente à definição do objetivo e escopo, consistiu em avaliar os impactos ambientais na produção integrada da pectina a partir do resíduo do óleo essencial da casca da laranja. Esta proposta surgiu da necessidade de abordar as consequências das atividades industriais por meio de tecnologias convencionais integradas, na busca de identificar fragilidades e propor possíveis cenários de mudanças. O público alvo da pesquisa são os produtores responsáveis pelo setor de processamento de laranja e comunidade científica.

Dentro do escopo do estudo, a fronteira do sistema de produto foi definida como do berço a portão da indústria (*cradle-to-gate*), compreendendo desde o cultivo da matéria-prima (laranja) até a obtenção do óleo essencial e da pectina (Figura 8).

A função foi definida como, produzir pectina por meio do resíduo da produção do óleo essencial para aplicação na indústria alimentícia. A unidade funcional foi definida como 1 kg de pectina (produto principal), por apresentar maior valor representativo em termos de rendimento do processo estudado. O fluxo de referência adotado foi de 15 kg de laranjas, que é o valor necessário para se produzir 1 kg de pectina.

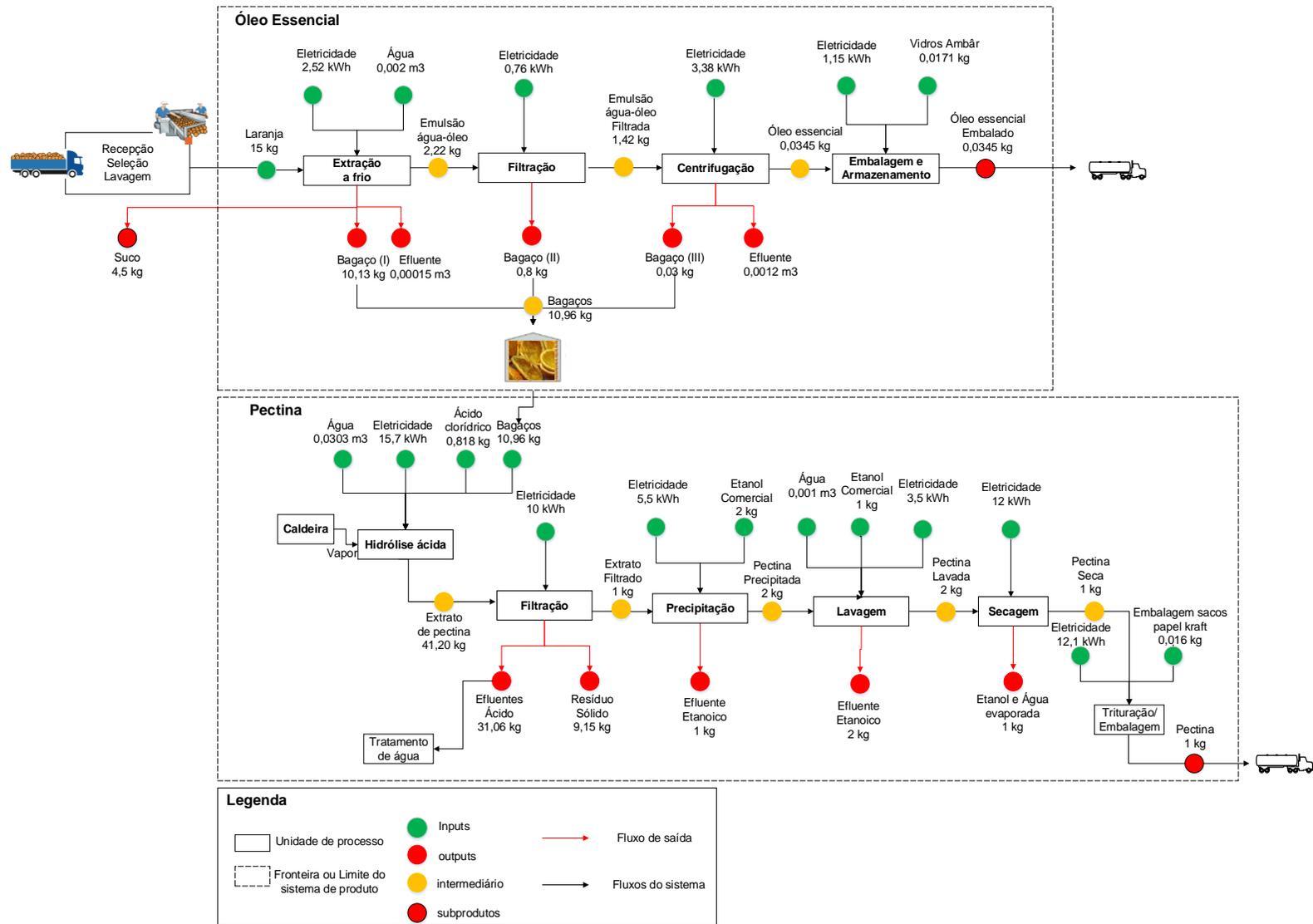


Figura 8. Sistema de produto considerado no trabalho.

Fonte: A autora

O sistema apresenta um processo multifuncional. Desse modo, os dados de entrada e saída foram distribuídos proporcionalmente entre os coprodutos por meio de alocação econômica (Equação 2). A escolha da alocação foi baseada no frequente uso deste procedimento em outros trabalhos de ACV de reaproveitamento de resíduos (BECCALI *et al.* 2009; BECCALI *et al.* 2010; POURBAFRANI *et al.*, 2013).

$$FA_{(economico)} = \frac{[VE * PR]_I}{\sum_{i=1}^n [VE * PR]} \quad 2.$$

Para qual: FA: Fator de Alocação, VE: Valor econômico (R\$/kg), PR: Produção (kg/ano), i: Produto que se deseja obter o fator de alocação, n: Número total de produtos elaborados.

Os fatores de alocação utilizados no estudo para cada um dos produtos avaliados são apresentados (Tabela 2).

Tabela 2. Descrição da alocação Econômica.

Produto	Produção^a (kg/ano)	Valor econômico^b (R\$/kg)	Fator de alocação econômico (%)
Suco Concentrado	120.637,44	8,06	1,97
Óleo essencial	8.616,96	760	13,24
Pectina	139.756,32	300	84,79
Total	269.010,72	----	100

^aValores referentes à produção na empresa durante o período de uma safra (200 dias).

^b Baseado no valor médio de mercado por kg de produto.

Fonte: a autora.

O inventário foi baseado, portanto, em balanços de material de entradas (ex. matérias primas, água, energia) e saídas (ex.: emissões, resíduos). A energia elétrica foi determinada considerando a potência dos motores elétricos de todos os equipamentos dispostos em cada unidade operacional do limite do sistema. Ao realizar o produto da potência pela quantidade de tempo em uso, obteve-se o consumo de energia (Equação 3):

$$E = P * \Delta t \quad 3.$$

Onde: E = é o consumo de energia calculado para cada equipamento (kWh), P = potência (kW), Δt = é o tempo de consumo. O inventário completo é apresentado paralelamente com o diagrama do ciclo de vida e fronteira do sistema de produto (Figura 7).

Os dados foram inseridos no software Simapro® dividindo-se em duas partes. Primeiramente, foram lançados os dados do inventário, sendo elas: dados quantitativos de entradas e saídas de cada unidade operacional (Figura 8). Em seguida foram selecionados os inventários do ciclo de vida (ICV) disponibilizados pelo programa, denominado de processos (MAIA, 2017). Os processos foram identificados e selecionados na base de dados do *Ecoinvent* de acordo com os itens relatados no inventário do sistema (Quadro 3).

Quadro 3. Conjunto de processos selecionados da base Ecoinvent para a avaliação dos impactos ambientais associados à produção do óleo essencial e pectina.

Item	Processo
Laranja	Orange, processing grade {BR} orange production, processing grade APOS, U
Energia elétrica	Electricity, medium voltage {BR} market for Alloc Def, U
Embalagem de vidro	Packaging glass, brown {GLO} packaging glass production, brown, without cullet APOS, U
Embalagem papel <i>kraft</i>	Kraft paper, unbleached {GLO} market for APOS, U
Água	Tap water {Row} tap water production, conventional treatment Alloc Def, U
Ácido Clorídrico	Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state {Row} hydrochloric acid production, from the reaction of hydrogen with chlorine APOS, U
Álcool	Isopropanol {RoW} production APOS, U

Fonte: a autora.

As categorias de impacto ambiental desta avaliação foram selecionadas com base na relevância das mesmas para o objetivo do estudo, levando em consideração, dentre outros aspectos, a frequência de ocorrência nos trabalhos da literatura e sua relação com reaproveitamento de resíduos na produção industrial (BROEREN *et al.*, 2017; NEGRO *et al.*, 2017). Neste contexto, o método adotado para avaliação dos impactos, foi o ReCiPe 2016 Midpoint (H) V1.02. Os indicadores de resultado de nível médio (Midpoint) do método ReCiPe 2016 contemplam dezoito categorias de impacto, das quais nove delas foram selecionadas para o estudo (Quadro 4).

Quadro 4. Descrição de categorias de impacto ambiental selecionadas para o estudo.

Categoria de impacto	Descrição	Unidade
Mudanças climáticas (MC)	Modificações constatadas com o tempo sobre a temperatura dos oceanos e da camada de ar próxima à superfície da Terra, seu nível de precipitação, nebulosidade e outros fenômenos climáticos de causas antropogênicas	kg CO ₂ eq
Depleção de ozônio (DO)	Rarefação da camada de ozônio estratosférico decorrente de emissões de substâncias que provoca o aumento da quantidade de raios ultravioleta. Exemplo destas substâncias são o cloro (Cl) e o bromo (Br). Outros elementos deste grupo são os gases de efeito estufa (CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O, SF ₆ , SO ₂ F ₂)	kg CFC-11eq
Formação de material particulado (FMP)	Formação de finas partículas sólidas, ou líquidos suspensos, dispersos no ar	kg PM ₁₀ eq
Acidificação terrestre (AT)	Alteração do potencial hidrogeniônico (pH) do solo devido à deposição atmosférica de óxidos de nitrogênio (NO _x), amônia (NH ₃) e dióxido de enxofre (SO ₂)	kg SO ₂ eq
Eutrofização de água doce (EAD)	Crescimento excessivo de plantas aquáticas ou proliferação de algas, devido a altos níveis de nutrientes, normalmente o fósforo (P), em ecossistemas de água doce, como lagos, reservatórios e rios	kg Peq
Ecotoxicidade Terrestre (ET)	Aumento da concentração de agentes tóxicos provocado pela disposição de rejeitos, ocasionando, conseqüentemente, potenciais danos à litosfera.	kg 1,4-DCB
Uso da Terra (UT)	Indica o uso contínuo de uma determinada área de terra por um determinado período de tempo e para um tipo definido de cultura	m ² a
Depleção Fóssil (DF)	Esgotamento de combustível fóssil, termo que concebe um grupo materiais voláteis (como o metano e a gasolina) e não voláteis (como o carvão)	kg oil _{eq}
Consumo de água (CA)	Redução do volume de recursos hídricos	m ³

Fonte: a autora.

Foram realizadas análises de sensibilidade, visando determinar o quanto as mudanças em alguns parâmetros afetam os resultados da AICV. Todos os critérios de escolhas das variáveis foram definidos após a interpretação dos resultados e simulações do processo de extração, ou seja, insumos que se mostrem com menores impactos ambientais nas categorias analisadas e que

contribuam para uma melhoria do processo, em termos de qualidade do produto final e eficiência ambiental, partindo das hipóteses do cenário 0 (convencional). Os cenários propostos e modelados para produção de pectina, especificamente na operação unitária de hidrólise ácida são:

i) Cenário 1: Comparação entre diferentes ácidos utilizados na hidrólise da pectina

Considerando as possíveis os ácidos frequentemente utilizados para extração da pectina (minerais ou orgânicos), o primeiro cenário buscou comparar o desempenho ambiental de diferentes ácidos, partindo da hipótese que os parâmetros de controle na etapa de hidrólise ácida da pectina são pH e temperatura.

Para modelagem de comparação no cenário 1, foram utilizados os ácidos clorídrico (padrão), nítrico e o cítrico, considerando a concentração e o rendimento final da pectina. Estes ácidos foram considerados por apresentarem similaridades em termos de rendimento final da pectina, conforme apresentado por Fertoni (2006) e Buosi (2013). A modelagem para avaliação dos impactos ambientais dos diferentes ácidos levou em conta os processos disponíveis no *software* SimaPro (Quadro 5).

Quadro 5. Dados assumidos para análise da comparação de impactos dos ácidos utilizados na Hidrólise da pectina e os processos selecionados na base Ecoinvent.

Condições de operação	Concentração dos Ácidos (mM)*	Rendimento (g/100g)*	Processos
Ácido Clorídrico (HCl)	250mM	20,23	Hydrochloric acid, without water, in 30% solution state {RoW} hydrochloric acid production, from the reaction of hydrogen with chlorine APOS, U
Ácido Nítrico(HNO ₃)	100mM	19,26	Citric acid {RoW} production APOS, U
Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)	250mM	20,86	Nitric acid, without water, in 50% solution state {RER} nitric acid production, product in 50% solution state APOS, U

Fonte: *FERTONANI (2006).

ii) Cenário 2: Comparação entre as fontes de alimentação da caldeira utilizada no processo de hidrólise ácida

Considerando que as fontes energéticas são passíveis de mudanças, diferentes tipos de combustíveis podem ser usados em caldeiras para produção de energia térmica, este estudo buscou

comparar o desempenho ambiental do combustível utilizado na fábrica (caldeira a lenha – cenário convencional, modelo da caldeira H. BREMER LTDA), gás natural e óleo combustível. (Quadro 6).

Quadro 6. Conjunto de processos da base de dados Ecoinvent para a comparação do desempenho ambiental de diferentes fontes de geração de energia térmica utilizados na Hidrólise da pectina.

Item	Processo
Lenha	Heat, central or small-scale, other than natural gas {RoW} heat production, mixed logs, at furnace 30kW Conseq, U
Gás natural	Heat, district or industrial, natural gas {RoW} heat production, natural gas, at industrial furnace low-NOx >100kW Cut-off, U
Óleo combustível	Heat, district or industrial, other than natural gas {RoW} heat production, heavy fuel oil, at industrial furnace 1MW APOS, U

Fonte: a autora.

4.3 Modelagem Matemática

Vários fatores afetam a qualidade, rendimento e composição da pectina da casca da laranja, como a natureza do fruto, proveniência, genótipo, tipo de solo, clima e processo de extração. Portanto, para determinar cenários de melhorias no processo de hidrólise da pectina foi necessário entender o comportamento no reator de hidrólise, para assim resultar em soluções dentro da precisão dos dados proporcionados.

4.3.1 Descrição do modelo

A proposta apresentada neste trabalho compreende a modelagem matemática e simulação da operação unitária de hidrólise ácida no reator de extração da pectina. O objetivo foi descrever os principais fenômenos envolvidos no reator de extração para prever os efeitos das alterações nas principais condições do processo: volume de água no tanque, pH, temperatura e tempo de extração e assim auxiliar na criação de cenários de melhorias do processo termos de sensibilidade na avaliação de impacto.

Durante a derivação do modelo matemático, é aceito que haja uma mistura perfeita na fase líquida dentro do reator, isso impede que ocorra a formação de regiões heterogêneas na fase de extração. A massa específica é a mesma em todos os pontos no interior do equipamento, inclusive na corrente de saída, ou seja, é uniformemente distribuída na fase líquida, sendo considerada constante no processo (Figura 9).



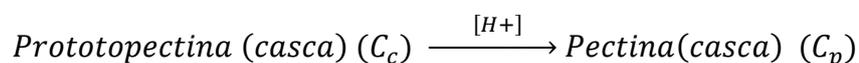
Figura 8. Esquema do Reator de hidrólise utilizado no modelo.

Fonte: a Autora.

A água é aquecida a 100 °C e é controlada usando o elemento de aquecimento, sendo em seguida é transferida para o reator (1:3 p/v). Sequencialmente é misturada com casca da laranja e o ácido clorídrico na concentração de 250 mM para um pH 2,2 e tempo de extração de 7200 segundos sob agitação contínua.

O processo industrial para obtenção de pectina (hidrólise ácida) é baseado na solubilização da protopectina (associação da pectina entre celulose e hemicelulose) do bagaço. A protopectina é de natureza insolúvel, e facilmente hidrolisada por aquecimento em meio ácido, dando origem à pectina (ORDOÑEZ-PEREDA, 2015). Portanto, a hidrólise da pectina é catalisada em meio ácido, transformando a protopectina em pectina.

Portanto, o primeiro estágio do processo geral é a reação química - a hidrólise da protopectina e a difusão interna de pectina no reator, descrita pela reação:



4.3.2 Descrição e considerações do modelo

Para prever o comportamento de hidrólise da pectina, foi realizado um balanço de componente, fundamentado no método numérico de Euler (BUTCHER, 2000), seguindo pelas seguintes condições de discretização do modelo:

- Massa específica constante;
- Tanque isotérmico;
- Sistema de mistura perfeita, que incluem os reatores contínuos do tipo tanque agitado (CSTR);

- Volume constante;
- Fluido incompressível, cuja densidade sempre permanece constante com o tempo;
- Processo em batelada;
- As concentrações iniciais de protopectina e pectina são uniformemente distribuídas na casca;
- Devido à agitação contínua, a concentração de pectina no reator (solução ácida) é considerada uniforme.
- O transporte de pectina é determinado pela constante de proporcionalidade, a difusividade mássica ou coeficiente de difusão de A no meio B (D_{AB} , m^2/s), de acordo com a Lei de Fick, que descreve o processo de difusão, onde a velocidade de transferência de massa de um componente A num meio em repouso contendo uma mistura binária A e B, é proporcional à área de transferência perpendicular ao movimento (A) e ao gradiente de frações molares $\left(\frac{dC_A}{dx}\right)$ (CRANK, 1975).
- O volume do tanque de hidrólise é obtido por $V = \frac{Area}{h}$, sendo h a altura do tanque igual a 3m.
- Para determinar a constante cinética de reação, o $k_{hidrólise}$, o calculo é dado por $k = k_0 \cdot \exp(Ea/(R \cdot T_0))$ e $k_0 = \alpha * H + \beta t$.

4.3.3 Teoria, balanço e equacionamento do processo

Para desenvolver e utilizar os modelos matemáticos é necessária a representação dos fenômenos químicos por meio das aplicações das leis fundamentais de conservação. Neste caso, diferentemente dos casos de balanço de massa global, os componentes químicos não são conservados.

Se ocorrerem reações químicas em um sistema, a quantidade de um componente individual aumentará se ele for produto de reações ou diminuirá, se ele for reagente. Portanto, a equação da continuidade de componente para a i-ésima espécie química do sistema diz (Equação 4):

$$\left(\begin{array}{c} \text{fluxo de moles do} \\ \text{componente } i \\ \text{que entra no sistema} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{fluxo de moles do} \\ \text{componente } i \\ \text{que sai no sistema} \end{array} \right) \pm \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de geração} \\ \text{ou consumo de moles} \\ \text{de } i \text{ no sistema} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Taxa de variação} \\ \text{de moles } i \text{ no sistema} \end{array} \right) \quad 4.$$

Designando a equação geral:

$$(ME) - (MS) \pm (MG/C) = (MAc) \quad 5.$$

Onde,

$ME = \text{massa de entrada};$

$MS = \text{massa de saída};$

$\frac{MG}{C}$ = massa de geração ou consumo;

M_{ac} = massa acumulada;

ME = massa de entrada.

Para determinar os valores referentes à massa de entrada (ME), massa de saída (MS) e massa de geração ou consumo do processo é apresentada as equações (6, 7 e 8) respectivamente:

$$ME = F_{0i} * C_{i0} \quad 6.$$

Onde, F_{0i} é a vazão de entrada do componente i, C_{0i} é a concentração inicial do componente i.

Considerando os componentes da equação no processo de hidrólise da pectina, temos:

$$ME = F_{0c} * C_{c0} \quad 6.1$$

Sendo, F_{0c} é a vazão de entrada do componente casca, C_{c0} é a concentração de protopectina na casca. A massa inicial de protopectina e pectina na casca é calculada multiplicando a massa total da casca ($mcasca$) por um fator de conversão teórico C e dividindo pelo volume do tanque (V), uma vez que estas variáveis são consideradas dependentes.

O conteúdo de pectina da casca de citros é geralmente de 20% a 30% da massa de casca (KANMANI *et al.*, 2014), portanto, um fator de conversão de 0,2 é selecionado como estimativa de condição inicial.

Logo temos a seguinte condição de inicial, para o cálculo da equação 6.2 (Massa de entrada ME):

$$C_{c0} = \left(\frac{mcasca \cdot 0,2}{V} \right) \quad 6.2$$

$$\text{Sendo } m_{casca} = \frac{V}{3}$$

Para o cálculo da massa de saída MS, temos que:

$$MS = F * C_i \quad 7.$$

Reorganizando temos:

$$MS = F * C_p \quad 7.1$$

Sendo, F é a vazão de saída do componente casca, C_p é a concentração de pectina. Levando em consideração a seguinte condição de inicial C_{p0} (*concentração de pectina inicial*) = 0.

Em sequência, a massa de geração ou consumo $\left(\frac{MG}{C}\right)$:

$$\frac{MG}{C} = \pm K_i [T, H^+] \cdot * V * C_i \quad 8.$$

Organizando a equação com as componentes de hidrólise da pectina temos:

$$\frac{MG}{C} = \pm K_i [T, H^+] \cdot * V * C_p \quad 8.1$$

Temos que, K é a constante de reação da hidrólise, levando em consideração a dependência de temperatura (T) e pH (H^+), e V é o volume.

Substituindo as equações de entrada (6.1), saída (7.1), geração (8.1) e acumulo na equação geral tem-se:

$$\frac{d(VC_i)}{dt} = F_{0c} * C_{C_{i0}} - \frac{F * VC_{i0}}{V} - K_i [T, H^+] \cdot * V * C_{i0} \quad 9.$$

Reorganizando nos termos da extração da pectina temos:

$$\frac{d(VC_p)}{dt} = F_{0i} * C_{c0} - \frac{F * VC_{c0}}{V} - K_i [T, H^+] * VC_{c0} \quad 9.1$$

Desta forma, obtém-se as adequações e os reajuste das equações da forma:

Para o componente C (casca) (protopectina) temos:

$$\frac{d(VC_c)}{dt} = -K_i [T, H^+] * VC_c \quad 10.$$

Como não existe entrada do componente P (pectina), pois ela é gerada durante o processo de extração. O componente P (pectina) é descrito com o sinal positivo, com a seguinte condição para o cálculo da taxa de reação $K_i [T, H^+] * C_p$.

$$\frac{d(VC_p)}{dt} = K_i [T, H^+] * VC_c \quad 11.$$

4.3.4 Discretização do modelo e consistência matemática

A discretização da equação diferencial na fase da hidrólise da pectina para o modelo de componente casca leva a um conjunto de equações dado por:

$$\frac{d(VC_c)}{dt} = -K_i [T, H^+] * VC_c \quad 12.$$

Onde, $x = VC_c$, $a = 0$ e $b = K_i [T, H^+]$. Moldando ao método de repetição, temos:

$$cc(i + 1) = cc(i) + \frac{d(VC_c)}{dt} * dt \quad 12.1$$

Discretizando o modelo do componente pectina, temos:

$$\frac{d(VC_p)}{dt} = +K_i [T, H^+] * VC_c \quad 13.$$

Onde $x = VC_p$, $a = 0$ e $b = K_i [T, H^+]$. Moldando ao método de repetição

$$C_p(i + 1) = C_p(i) + \frac{d(VC_p)}{dt} * dt \quad 14.$$

O conjunto de equações diferenciais obtidas após a discretização, respeitando as condições do modelo, foi resolvido pelo método de Euler, procedimento numérico de primeira ordem para solucionar equações diferenciais ordinárias com um valor inicial dado. É o tipo mais básico de método explícito para integração numérica para equações diferenciais ordinárias (EDO) (BOYCE, 2006).

Neste método, tem-se:

$$cc \frac{dx}{dt} = a - b * x \quad 15.$$

Sendo $x = VC_c$, $a = 0$ e $b = K_i [T, H^+]$ para o componente casca e $x = VC_p$, $a = 0$ e $b = K_i [T, H^+]$ para o componente pectina, com t sendo o tempo.

Com isso, a consistência das unidades de medida de todos os termos envolvidos nas equações é dada por:

$$\begin{aligned} V &= m^3; \\ tempo &= s; \\ Concentração &= \frac{kg}{m^3}; \\ k &= 1/s \end{aligned}$$

$$\text{Logo temos, } m^3 \frac{kg}{m^3 s} = \pm \frac{1}{s} m^3 \frac{kg}{m^3}$$

$$\text{Equivalento à } \frac{kg}{s} = \pm \frac{kg}{s}$$

Demonstrado, logo existe consistência matemática.

4.3.5 Modelagem computacional

O programa para resolver este sistema de equações foi implementado em linguagem de programação no software Scilab 6.1.0, para simular a operação unitária de hidrólise ácida da pectina para adequação dos melhores cenários de desempenho ambiental.

Os dados iniciais de entrada na simulação foram encontrados por meio de cálculos e da literatura, juntamente com os valores estimados dos parâmetros para o modelo (Tabela 3).

Tabela 3. Valores das variáveis para cálculos dos componentes da hidrólise.

Parâmetros *	Valores	Fonte
$\alpha_{hidrólise}$	$3,20 \cdot 10^{11}$ L / (mol s)	Andersen <i>et al.</i> (2017)
$\beta_{hidrólise}$	$-2,40 \cdot 10^8$ s ⁻¹	Andersen <i>et al.</i> (2017)
E_a	83,8 ³ J/mol	Calculado
R	8,314 J/mol.K	Calculado
Vcasca	$4,85 \cdot 10^{-4}$ m ³	Andersen <i>et al.</i> (2017)

* α Inclinação no modelo linear para o parâmetro Arrhenius pré-exponencial, β Interceptação no modelo linear para o parâmetro Arrhenius pré-exponencial, E_a é a energia de ativação para hidrólise, R é Constante de gás e v é o volume.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de Inventário

Dos produtos avaliados, o óleo essencial é o que necessita de maior quantidade de laranja para ser fabricado (cerca de 400 kg para 1 kg de óleo prensado a frio), e menor demanda de água e energia. Apesar do rendimento parecer baixo, o óleo essencial é um produto de alto valor econômico no mercado e necessita de um número inferior de operações unitárias envolvidas no processo de obtenção.

A produção de 1kg de pectina, por sua vez, requer cerca de 15 kg de laranja, além de poder ser extraída do subproduto originado da extração do óleo essencial, o bagaço. Por outro lado, o consumo de água e energia para fabricação da pectina é superior, quando comparado ao processo de fabricação do óleo, provavelmente devido à maior complexidade e ao número de processos existentes em sua fabricação.

Analisando as operações unitárias de cada produto, é possível identificar as etapas operacionais de fabricação que requerem maiores demandas de energia e uso da água (Figura 10). Como se trata de dois subprodutos diferentes observa-se que houve uma tendência de variação entre eles. Isto porque cada produto requer operações unitárias distintas, com seus respectivos tempos de processamento.

No caso da produção do óleo essencial, destacam-se como principais demandas energéticas as operações de centrifugação e prensagem a frio, possivelmente devido ao elevado tempo de processamento nestas unidades operacionais. No caso da centrifugação, o óleo deve passar por, no mínimo, três ciclos para ser considerado puro, o que justifica o maior consumo energético nesta etapa. Em termos de consumo de água, a única operação que aparece no gráfico para o óleo essencial é a etapa de prensagem a frio. As demais operações (centrifugação, filtração) não demandam consumo de água durante o processo.

Já o processo de fabricação da pectina apresentou operações unitárias com elevado consumo de água e energia, por quilograma de produto fabricado. Neste caso, os maiores encargos energéticos foram identificados nas operações de hidrólise e filtração, secagem e moagem, respectivamente, sendo a hidrólise da pectina predominante neste consumo.

Em termos de consumo de água, a operação unitária de hidrólise ácida foi a que mais contribuiu para este parâmetro. Esta etapa operacional apresentou consumo superior, quando comparada à operação de lavagem, completando o quadro de contribuições para este insumo.

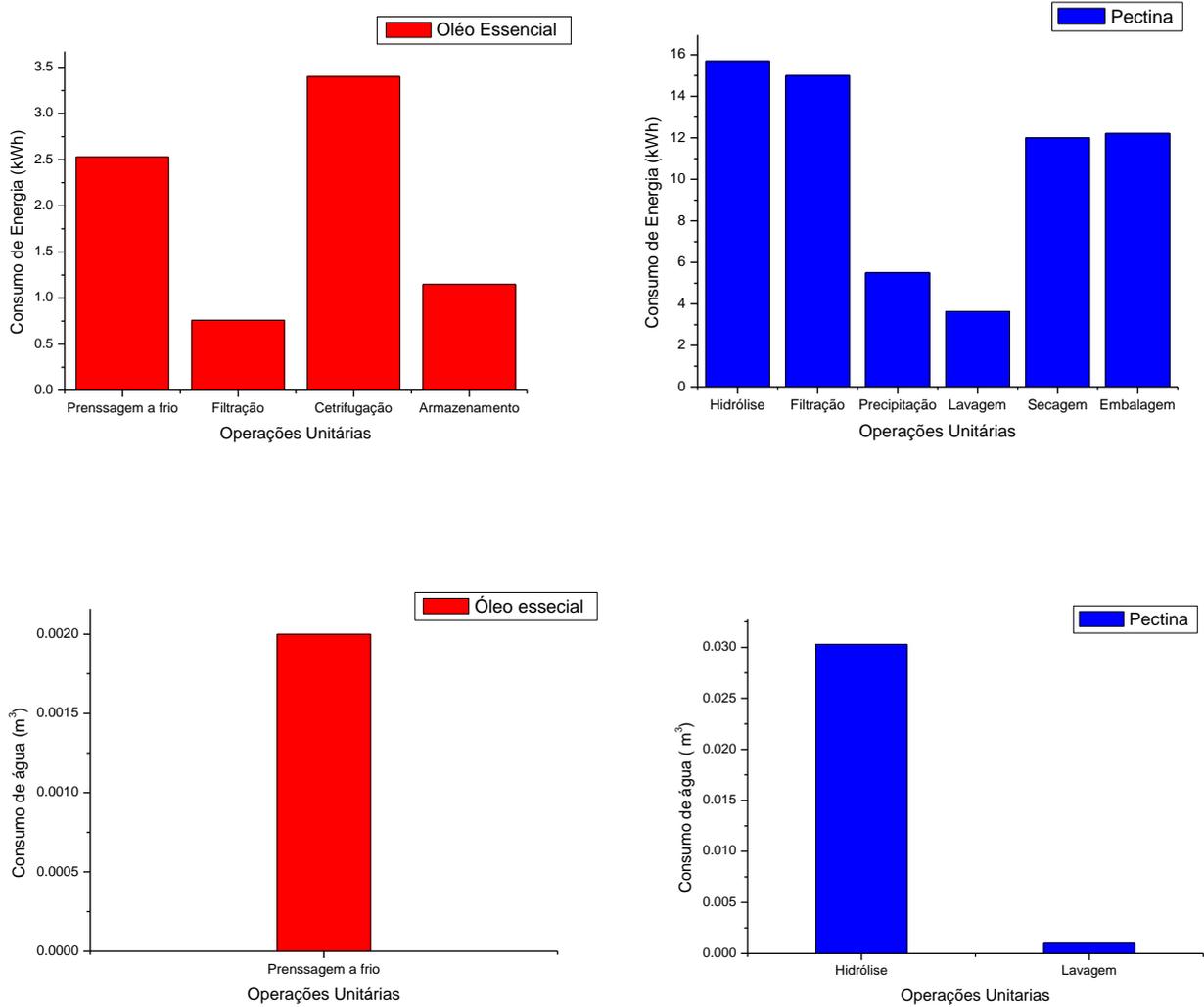


Figura 9. Consumo energético e uso da água para fabricação de óleo essencial e pectina

5.2 Avaliação de impacto

Em termos de potencial para a geração de impactos ambientais, levando em consideração as categorias de impacto selecionadas para este estudo, os resultados foram obtidos através da análise individual de cada unidade de processo com objetivo de identificar os principais fluxos contribuintes para geração de impactos ambientais negativos.

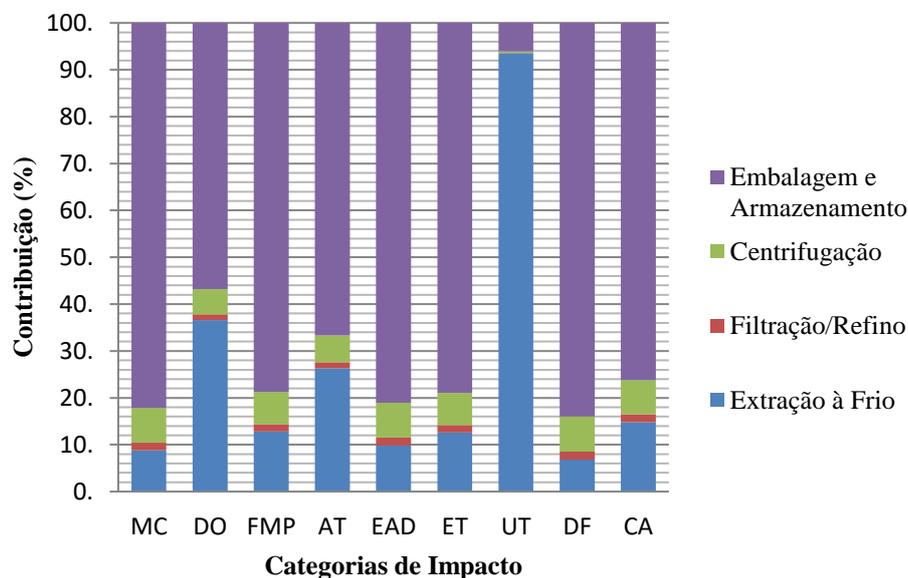
O óleo essencial apresentou menor potencial para a geração de impactos em oito categorias de impacto avaliadas, com exceção do uso da terra, ao passo que as unidades de processo para produção da pectina apresentaram maiores contribuições nas demais categorias (Tabela 4).

Tabela 4. Impactos ambientais por um quilograma de Óleo essencial e de Pectina.

Categoria de impacto*	Unidade	Óleo essencial	Pectina
MC	kg CO ₂ eq	11,33	27,28
DCO	kg CFC ₁₁ eq	2,02E-05	8,42E-05
FMP	kg PM _{2.5} eq	0,018	0,043
AT	kg SO ₂ eq	0,046	0,11
EAD	kg P eq	0,002	0,006
ET	kg 1,4-DCB	16,66	47,24
UT	m ² crop eq	1,47	3,94
DF	kg oil eq	2,56	8,89
CA	m ³	1,033	2,12

*MC= Mudanças climáticas, DCO = Depleção da camada de ozônio, FMP = Formação de material particulado, AT = Acidificação terrestre, EAD = Eutrofização de água doce, ET= Ecotoxicidade terrestre, UT = Uso da terra, DF = Depleção fóssil e CA=Consumo de água.

O perfil ambiental da produção de óleo essencial permite inferir que a unidade de processo embalagem e armazenamento foram as principais contribuintes em oito de nove categorias avaliadas, sendo elas: mudanças climáticas, depleção da camada ozônio, formação de material particulado, acidificação terrestre, eutrofização de água doce, ecotoxicidade terrestre, depleção fóssil e consumo de água. As demais contribuições envolveram a operação de extração a frio, como é o exemplo da categoria de uso da terra (Figura 11).



MC= Mudanças climáticas, DO= Depleção de ozônio, FMP= Formação de material particulado, AT= Acidificação terrestre, EAD= Eutrofização de água doce, ET= Ecotoxicidade terrestre, UT= Uso da terra, DF= Depleção fóssil e CA= Consumo de água.

Figura 10. Contribuição relativa associada à fabricação do óleo essencial para cada categoria de impacto considerada no estudo.

Ao avaliar as categorias de impacto individualmente, os maiores contribuintes para categoria de mudanças climáticas (MC) foram devido à produção de embalagem e armazenamento (92%). As principais causas para este resultado são devido à produção de embalagem primária, ou seja, os insumos utilizados na fabricação da embalagem de vidro, com destaque para o consumo de energia e o uso do carbonato de sódio utilizado durante sua produção. Já para o armazenamento, o consumo de energia proveniente do armazenamento do óleo mantido em câmara fria até que seja distribuído, é o principal fluxo responsável, considerando as emissões do mix energético da matriz brasileira, em que o uso de combustíveis fósseis é considerado como principal fonte de emissão de CO₂.

Os óleos essenciais são substâncias concentradas que precisam ser armazenadas em embalagem de vidro. O uso de embalagens de outros materiais pode corromper as suas propriedades. A temperatura de armazenamento também designa um fator importante, sendo o ideal armazenar entre 2 °C a 4 °C, pois, temperaturas elevadas aceleram o processo de oxidação e reduzem sua vida útil.

Na categoria depleção do ozônio (DO), apesar das unidades de processos de embalagem e armazenamento mostrarem maiores representatividade nas categorias avaliadas, a unidade de processo de extração a frio apresentou um percentual de 37% de contribuição nesta categoria. Essa contribuição deriva-se do manejo de insumo considerado na fase agrícola da produção de laranja, principalmente pela utilização de fertilizantes nitrogenados, que resultam em emissões de óxido nítrico.

Uma oportunidade de melhoria do desempenho ambiental desta atividade produtiva pode ser descrita pelo uso de fertilizantes com menor potencial emissor, ou mesmo os de liberação lenta, que são mais bem aproveitados pela cultura e podem, em parte, compensar os prejuízos das emissões com maiores produtividades. Hanserud *et al.* (2018), observaram que o princípio de substituição de fertilizantes influencia fortemente os impactos ambientais na ACV, sendo importante considerar de forma abrangente os impactos de diferentes fertilizações na mitigação da carga ambiental.

A unidade de processo embalagem e armazenamento mostrou a mesma influência de contribuição para todas as categorias, são elas: MC (82%), DO (56%), FMP (78%) AT (66%), EAD (81%), ET (78%), DF (83%) e DA (76%), com exceção do uso da terra (UT, 6%). Os fluxos contribuintes para estes impactos foram atribuídos aos insumos utilizados na fabricação da embalagem, destacando o carbonato de sódio, areia sílica, placa sólidos não branqueados, bem como a energia utilizada no processo de sua produção.

A área necessária para plantio de laranjas e a utilização de insumos agrícolas como fertilizantes nitrogenados, estabilidade do pomar, fertilizantes fosfatados, foram os principais fluxos

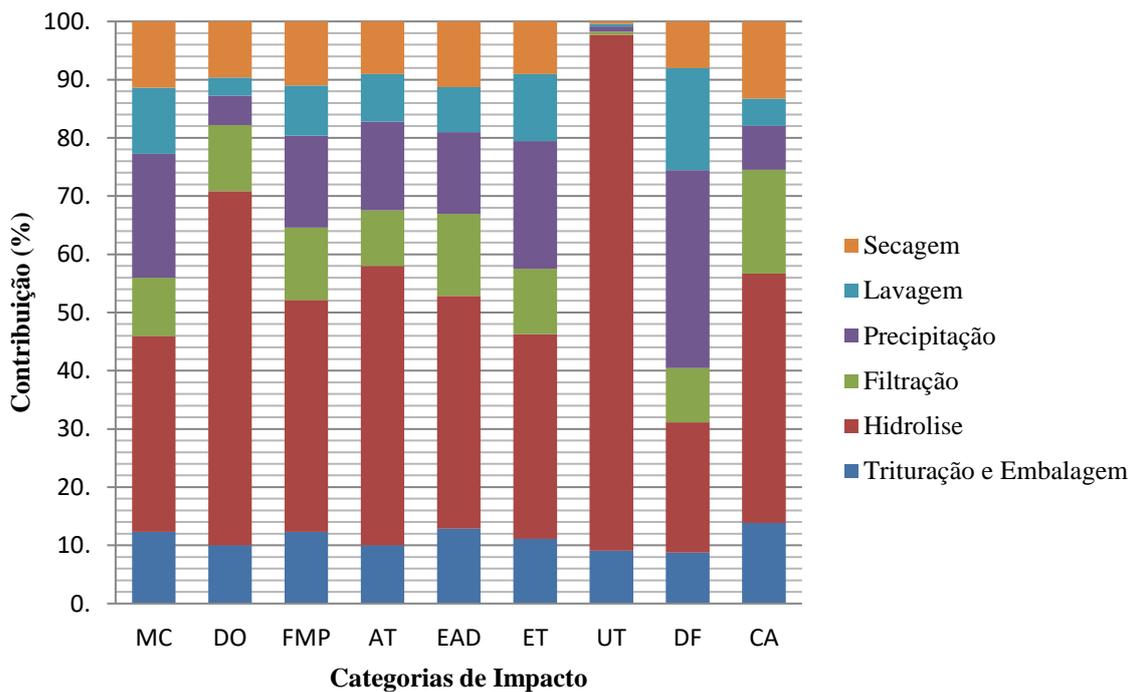
contribuintes na categoria de impacto de uso de terras agrícolas (UT, 83%), atribuída ao processo de extração a frio.

Outros estudos avaliando subprodutos a base de citros relatam que o óleo essencial tem impacto ambiental negativo em todas as categorias avaliadas, e sempre menores que os outros produtos, como por exemplo, o resíduo da casca desidratado. As maiores contribuições são, de fato, pelo uso de fertilizantes oriundos da fase de cultivo da laranja e não do seu processo de fabricação (BECALLI *et al.*, 2009; TSALIDIS *et al.*, 2014).

Em uma abordagem em que se considerem os implementos de uma produção industrial, observa-se que a maioria dos impactos ambientais proporcionados pelo processamento estão relacionados aos fluxos de energia e demanda de água especificamente.

5.2.1. Pectina

Na avaliação do desempenho ambiental da obtenção de pectina (Figura 12), as operações de hidrólise, lavagem e precipitação foram as mais impactantes nas categorias avaliadas, sendo a unidade de processo de hidrólise predominante.



MC = Mudanças climáticas, DO = Depleção de ozônio, FMP = Formação de material particulado, AT = Acidificação terrestre, EAD = Eutrofização de água doce, ET = Ecotoxicidade terrestre, UT = Uso da terra, DF = Depleção fóssil e CA= Consumo de água.

Figura 11. Resultados da avaliação de impacto associado à fabricação da extração da pectina

A operação unitária de hidrólise ácida registrou maiores contribuições em todas as categorias de impacto ambiental, a saber: MC (33,6%), DO (60,8%), FMP (39,8%), AT (47,9%), EAD (39,9%), ET (35,2%), UT (88,6) e CA (42,78%), exceto para DF (22,4%).

Avaliando o perfil ambiental individualmente, a etapa de hidrólise ácida requer um alto consumo de energia no processo, o que resulta em sua parcela de contribuição nas categorias de impacto, principalmente em mudanças climáticas e uso da terra. A categoria mudanças climáticas é avaliada em termos de emissão de CO_{2eq}, gerando, no cenário em questão, contribuições para produção de emissões de gases causadores do efeito estufa. A precipitação foi a segunda unidade de processo mais impactante, o que pode ser justificado devido às emissões ocasionadas pelo isopropanol utilizado nesta unidade operacional.

Para depleção da camada de ozônio, a unidade de processo hidrólise foi a que mais contribuiu para os impactos nesta categoria, resultado decorrente do efeito direto da produção de energia como parte da contribuição (97%). O restante é representado pelo uso de ácido clorídrico utilizado. Em segundo lugar está a unidade de filtração (11,4%), onde a maior contribuição advém estação de tratamento de água acoplada ao processo. Reginatto *et al.* (2009), investigaram a composição química das águas residuais da produção de pectina e sua toxicidade durante o tratamento biológico, indicando toxicidade nas águas residuais no setor. Logo, o descarte do efluente gerado nesta unidade é considerado um ponto crítico do processo de extração e um desafio comum nas indústrias de pectina.

Segundo Talenkar *et al.* (2018), a água residual da pectina contém 10.000 mg/L a 12.000 mg/L de DQO (demanda química de oxigênio) e 5.000 mg/L a 6.000 mg/L de DBO (demanda biológica de oxigênio). De acordo com a exigência regulatória, a faixa definida para parâmetros químicos antes de qualquer uso ou destino devem seguir os parâmetros: DBO <15 mg/L, nitrogênio <8 mg/L e um nível de acidez entre 6,5–7,5. Logo, o estudo considerou um tratamento envolvendo pré-desnitrificação, tratamento anaeróbico, seguindo de um tratamento aeróbico para simulação de resultados, que citados pelos mesmo autores, seria um processo eficiente de reuso da água.

Com exceção da categoria depleção fóssil, a hidrólise permaneceu sendo a etapa que mais contribuiu para as categorias de impacto, destacando-se também contribuições para as unidades de processos precipitação e filtração. A precipitação, por exemplo, mantém contribuições variando entre 5% a 35%, sendo mais expressiva na categoria de depleção fóssil (34%), ocasionada pelo uso de Álcool isopropanol. Na categoria de consumo de água, foi observada uma parcela de contribuição referente à etapa filtração (17%), fato atribuído às saídas geradas no processo industrial, como é o caso do efluente encaminhado para estação de tratamento de água.

Nota-se também um percentual de contribuições na etapa de trituração e embalagem, em MC (12,3%) e FMP (12,3%), EAD (12,8%) e em CA (13,8%), ambos pelo fato do uso de papel

kraft para produção da embalagem da pectina. Isto porque a produção desse tipo de embalagem considera a produção de madeira em seu processo primário.

Na categoria de depleção fóssil o resultado mostrou-se influenciado pela operação unitária de precipitação (34%), devido ao fluxo de produção do isopranoal neste processo, para o qual é necessário o consumo de propileno, que é um gás incolor e altamente inflamável, produzido durante o craqueamento do petróleo e na gaseificação do carvão.

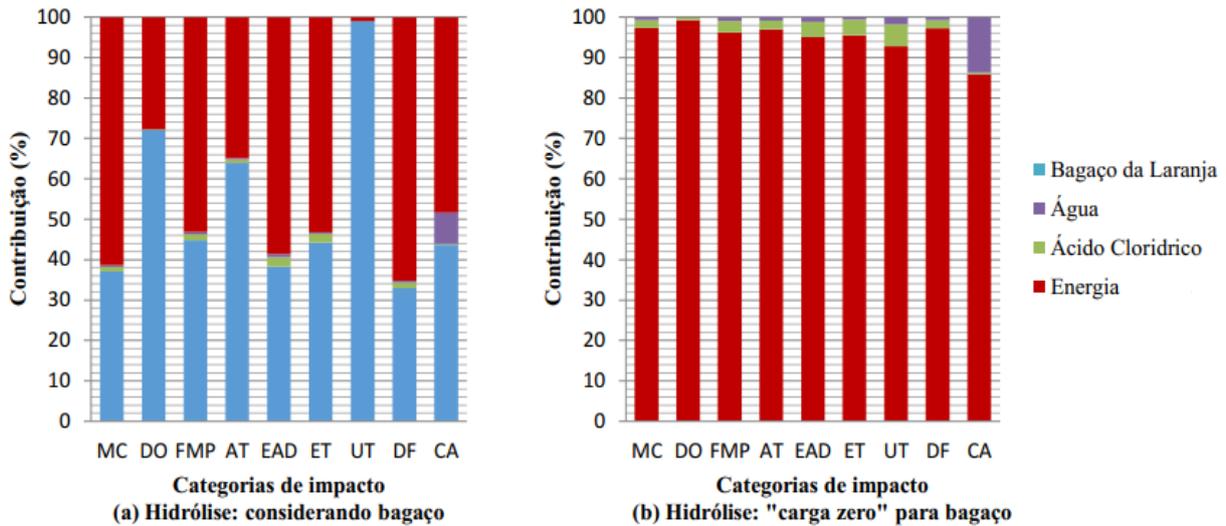
De maneira geral, a etapa de hidrólise ácida foi responsável pelos maiores impactos em oito das nove categorias consideradas, tornando a hidrólise um gargalo na produção da pectina. É possível indicar uma análise detalhada para identificação dos principais pontos críticos deste processo, e a partir destes, identificar cenários que possibilitem uma melhoria em seu funcionamento, com o objetivo de otimizar as principais variáveis que influenciam esse resultado.

5.2.2 Unidade de processo Hidrólise

Para esclarecer melhor as contribuições dos impactos nas nove categorias estudadas e propor melhorias, a hidrólise, unidade de processo que mais contribuiu com os impactos ambientais negativos no processo de produção da pectina, foi estudada individualmente.

A análise individual do processo foi feita em duas situações. Primeiramente, os impactos gerados pelo bagaço da laranja foram considerados (Figura 13a). Em seguida, de acordo com os estudos típicos de ACV para gerenciamento de resíduos (como os relatados no Quadro 1), os impactos referentes ao bagaço não foram considerados (Figura 13b), com intuito de identificar de forma mais específica os fatores contribuintes da unidade de processo de hidrólise.

No primeiro caso, o bagaço da laranja contribuiu de forma predominante (mais de 90%) para geração de impactos em seis das categorias estudadas, com exceção de Mudanças climáticas (MC), Eutrofização de água doce (EAD) e Depleção fóssil (DF), com contribuições inferiores 60%. A contribuição predominante do bagaço é devido à fase agrícola da produção da laranja, o principal influente para este resultado, no qual os fluxos elementares (substâncias) tendem a ser responsáveis pelos mecanismos de danos causadores dos impactos e sua origem, por exemplo, o nitrato de amônia (NH_4NO_3), nitrogênio, devido ao uso de fertilizantes nitrogenados, ureia e água para irrigação (Figura 13a).



MC= Mudanças climáticas, DO = Depleção de ozônio, FMP = Formação de material particulado, AT = Acidificação terrestre, EAD = Eutrofização de água doce, ET= Ecotoxicidade terrestre, UT= Uso da terra, DF = Depleção fóssil e CA= Consumo de água.

Figura 12. Resultados (%) da avaliação de impacto da unidade de processo de hidrólise da extração de pectina

No caso da análise desconsiderando os impactos oriundos da obtenção do bagaço, o consumo de energia refletiu no principal fluxo contribuinte do processo de hidrólise, para as nove categorias avaliadas, com percentual acima de 80% de contribuição (Figura 13b). O responsável para este resultado é estabelecido por um mix de combustíveis, onde estão inclusos: o linhito, o carvão, a hulha, o coque, o bagaço de cana-de-açúcar, gás natural. Porém no caso do Brasil, a predominância energética é a energia hidroelétrica, o que justifica o alto consumo de água nestas categorias de impacto. O mesmo acontece para categoria de MC, onde a geração de energia da caldeira (97%) e o ácido clorídrico (3%) foram os contribuintes para este resultado. No caso do ácido clorídrico, as contribuições estão relacionadas à utilização de cloro gasoso e da demanda energética em seu processo de fabricação primário.

Na operação de hidrólise ácida, o alto consumo de energia e de água é discutido por alguns autores como os principais desafios desta etapa de processamento. O consumo de água, por exemplo, pode variar em média de 3 a 3,8 litros/kg de casca (ARANGO e MENDES, 2013; CASAS-OROZCO *et al.*, 2015), o que é exibido de forma mais expressiva nas categorias de impacto, principalmente ao consumo de água.

Satari *et al.* (2018) ressaltam que estratégias de manutenção ou reuso da água residual oriundas do processo de hidrólise devem ser relatadas e estabelecidas como alternativa de melhoria na qualidade do produto em termos de pontos críticos do processo, corroborando com o estudo. Uma alternativa que pode ser proposta é a utilização de dois tanques para a hidrólise, em que

durante o funcionamento da operação unitária, a temperatura do primeiro tanque (Tanque 1) seria mantida em um ciclo inicial, e posteriormente a suspensão hidrolisada seria transferida para um tanque secundário (Tanque auxiliar).

O processo deixaria de ocorrer de forma descontínua para contínua, deixando o Tanque 1 disponível para realizar outro ciclo de hidrólise. Com isso, o uso de um tanque secundário poderia auxiliar em um melhor funcionamento do processo.

Desse modo, pode-se observar que a maioria das contribuições nas nove categorias de impacto utilizadas para avaliação da unidade de processo hidrólise ácida está relacionada ao consumo energético. Porém, o consumo de água e o uso de ácido clorídrico também podem ser identificados como pontos críticos do processo, visto que estes foram fluxos que contribuíram nas categorias de impacto analisadas.

Em suma, a avaliação do ciclo de vida foi útil na identificação dos parâmetros críticos do processo de hidrólise, apontando os principais contribuintes para geração de potenciais impactos negativos durante o processamento da pectina. Com esta avaliação, os efeitos dos parâmetros de processamento podem ser investigados usando a técnica de superfície resposta, variando os principais fatores que interferiram no desempenho ambiental, em paralelo com as variáveis de processamento passíveis de mudança, sem que haja perdas na qualidade e no rendimento do produto final.

5.3 Modelagem matemática e simulação da hidrólise ácida e influência de variáveis de processo

A modelagem matemática visa propor alternativas na criação de cenários que possam minimizar as contribuições dos impactos nas categorias avaliadas.

Assim, foi possível estudar previamente os efeitos de fatores de processamento no rendimento da extração de pectina, especificamente no tanque de hidrólise.

5.3.1 Simulações da etapa de hidrólise

As simulações para o processo de extração da pectina foram realizadas para entender os efeitos no processamento como pH, temperatura, tempo, volume de água, cujos parâmetros de processo são mostrados na (Tabela 5).

Tabela 5. Parâmetros relativos à extração de pectina a partir de cascas de laranja para o modelo padrão.

Parâmetro do processo	Valor
Diâmetro o tanque	2 m
Altura do tanque	3 m
Tempo de operação	7200s
Relação de casca:volume	1:3
Temperatura do processo	90 °C
pH	2,2

Fonte: a autora.

Os dados de diâmetro e altura do tanque de extração são usados para o cálculo de área e volume respectivamente, o volume da solução ácida de enchimento do reator é dado pela relação casca:volume. Uma vez definidos esses parâmetros, os mesmos foram modificados de acordo com cada cenário proposto posteriormente, e os demais mantidos sem alterações.

O resultado obtido apresenta a evolução temporal dos rendimentos de extração, simulados para a extração de pectina com parâmetros para a simulação do cenário padrão (Figura 14).

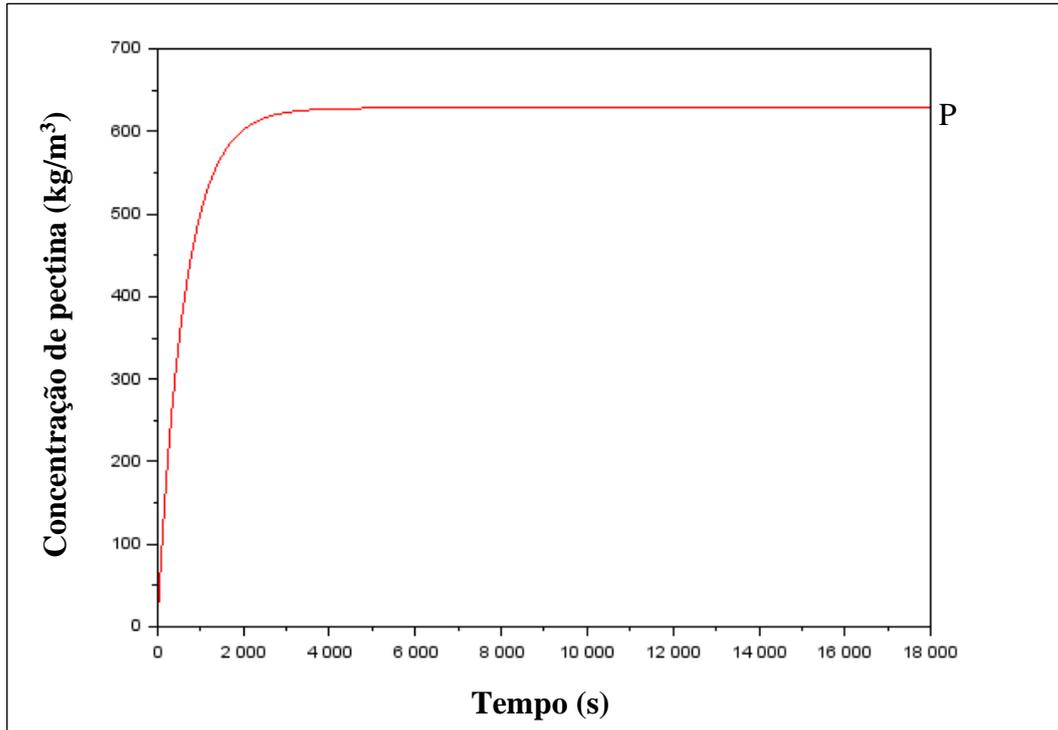


Figura 13. Concentração de volume de pectina (kg/m^3) em função do tempo (segundos) para extração padrão (P), com ácido clorídrico em temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ e pH de 2,2.

No processo de extração padrão, observou-se que o aumento no tempo de extração a uma temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ resulta no aumento da concentração da pectina, obtendo o rendimento o máximo no tempo de 3000 segundos (50 min), (Figura 14). Outros pesquisadores relataram comportamento similar enquanto trabalhavam na extração de pectina de bagaço de casca de cacau e resíduos cítricos, respectivamente (MOLLEA *et al.* 2008; MARIA *et al.*, 2015).

No entanto, para tempos acima de 7200 segundos (2 horas), o rendimento mantém-se constante, relatando que além do tempo ideal e em temperaturas elevadas ocorre degradação térmica da pectina. Isso leva à diminuição do rendimento da pectina ou mesmo altera sua qualidade final. O resultado reforça as conclusões relatadas por alguns autores, em que denotam que o rendimento de pectina diminui quando o tempo de processamento é elevado, o que se justifica pela ação degradativa da pectina quando exposta em altas temperaturas, e com características de menor tamanho molecular, não precipitável com álcool (KLIEMANN *et al.*, 2009; MARIA *et al.* 2015).

As condições ideais para maximizar o rendimento de pectina da casca do maracujá foram obtidas com o uso de ácido cítrico a $80\text{ }^\circ\text{C}$ e pH 1, com tempo de extração de 10 min, considerando a extrapolação do modelo utilizado no estudo de Kliemann *et al.* (2009). Maria *et al.* (2015) avaliaram as condições experimentais da extração de pectina e observaram que, em maior tempo de aquecimento (90 min), concentração de ácido (6%) e temperatura ($90\text{ }^\circ\text{C}$), obteve-se o maior

rendimento de extração. No entanto nas condições mais altas foram gerados baixos teores de pectina.

A identificação de pontos críticos encontrados na avaliação de desempenho ambiental foi utilizada para fins de comparação como tentativa de examinar a influência de outros parâmetros no processo de extração da pectina, como volume do tanque, temperatura e acidez do processo (Tabela 6).

Tabela 6. Parâmetros relativos para os cenários da extração de pectina.

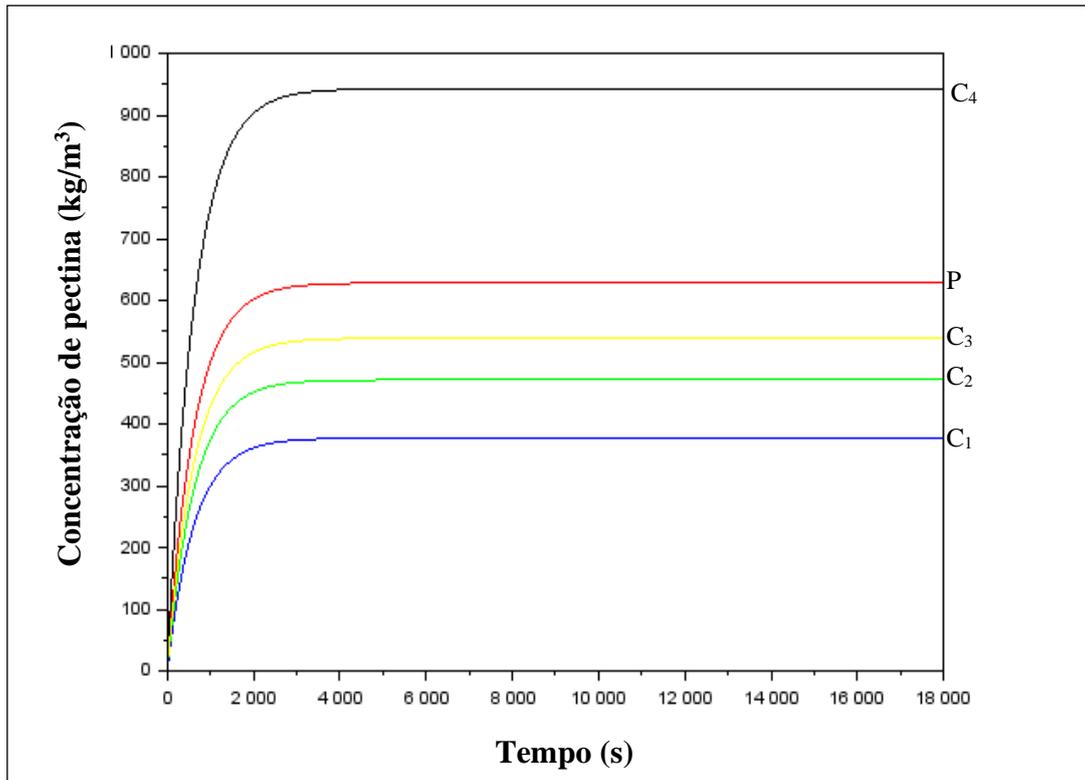
Parâmetro do processo	Valores
Relação de casca: volume	1:3 (Padrão); 1:4,5; 1:4; 1:3,5; 1:2
Temperatura do processo	90 °C (Padrão), 60 °C, 70 °C, 100°C e 120°C
pH	2,2 (Padrão); 1,5; 2,5 e 3

5.3.2. Simulação de parâmetros na operação de hidrólise avaliando o efeito da variação do volume de água no rendimento de pectina.

Os resultados da avaliação de impacto do ciclo de vida indicaram que a etapa de hidrólise é o ponto crítico do processo. Assim, seus parâmetros devem ser otimizados para fim de propor cenários que possam apresentar melhor desempenho ambiental para a operação, mantendo a qualidade do produto final, sem que ocorram perdas no seu rendimento.

Um dos problemas típicos da otimização da extração de pectina é minimizar o consumo de água no processo de hidrólise, o qual foi relatado nos resultados anteriores como um dos pontos críticos da produção e verificar a sua influência no processo de extração. Além disso, a água residual acidificada resultante do processo de hidrólise, requer de tratamentos adicionais (biológicos, anaeróbicos, aeróbicos) antes de seu descarte, uma vez que esta poderá apresentar grau de toxicidade elevado.

Dessa forma, para avaliar as condições de extração, o primeiro parâmetro observado foi o efeito da variação do volume de água no rendimento de pectina, Cenário 1 (C1) (Figura 15).



P = Padrão 33% de água; C1 = 22% de água; C2 = 25% de água; C3 = 28% de água; C4 = 50% de água.

Figura 14. Concentração de volume de pectina (kg/m^3) em função do volume de água (L) para extração no Cenário 1, fixando o ácido (pH 2,2) e a temperatura em 90°C e o tempo.

O cenário 1 demonstra o comportamento da pectina quando o volume de água dentro do tanque de hidrólise foi alterado, com objetivo de encontrar melhores resultados com redução do consumo de água. Observa-se que a concentração de pectina é diretamente afetada pela razão de volume e casca, enquanto nestas variáveis o tempo permaneceu inalterado (Figura 15).

É possível observar que uma redução de volume de 11% (C1), comparado ao cenário padrão (P), a concentração de pectina foi reduzida pela metade (628 kg/m^3 para aproximadamente 350 kg/m^3). Isso mostra que a difusividade da pectina para o meio é alterada negativamente pela redução do solvente (água). Por outro lado, a difusão é mais rápida quando o volume é aumentado (C4). Segundo Licandro e Odio (2002), a razão entre água/casca é um fator que influencia na extração e que deve ser suficiente para garantir uma concentração de pectina no extrato.

Em suma, a simulação mostra a influência da razão do volume de água no mecanismo de extração da pectina, interferindo na difusão de pectina na fase sólida. O rendimento ocorre de forma proporcional ao aumento do conteúdo de água no tanque, porém um maior volume da solução ácida no reator possivelmente resultaria em um desempenho ambiental não desejado no processamento de uma indústria, devido a maior proporção de água residual acidificada.

5.3.3. Simulação de parâmetros na operação de hidrólise avaliando o efeito da variação do pH no rendimento de pectina.

A tendência dos dados experimentais mostra que a hidrólise é dependente do pH, em que as maiores concentrações de pectina foram obtidas em valores de pH mais baixos (pH 1,5). O tempo de extração é afetado neste parâmetro. Em valores de pH baixos, o tempo de extração foi reduzido sem alterar negativamente o rendimento de pectina final (pH=1,5). No entanto, em pH mais elevado, a concentração de pectina decresce e não mantém uma estabilidade com o tempo de processamento (pH=3) (Figura 16).

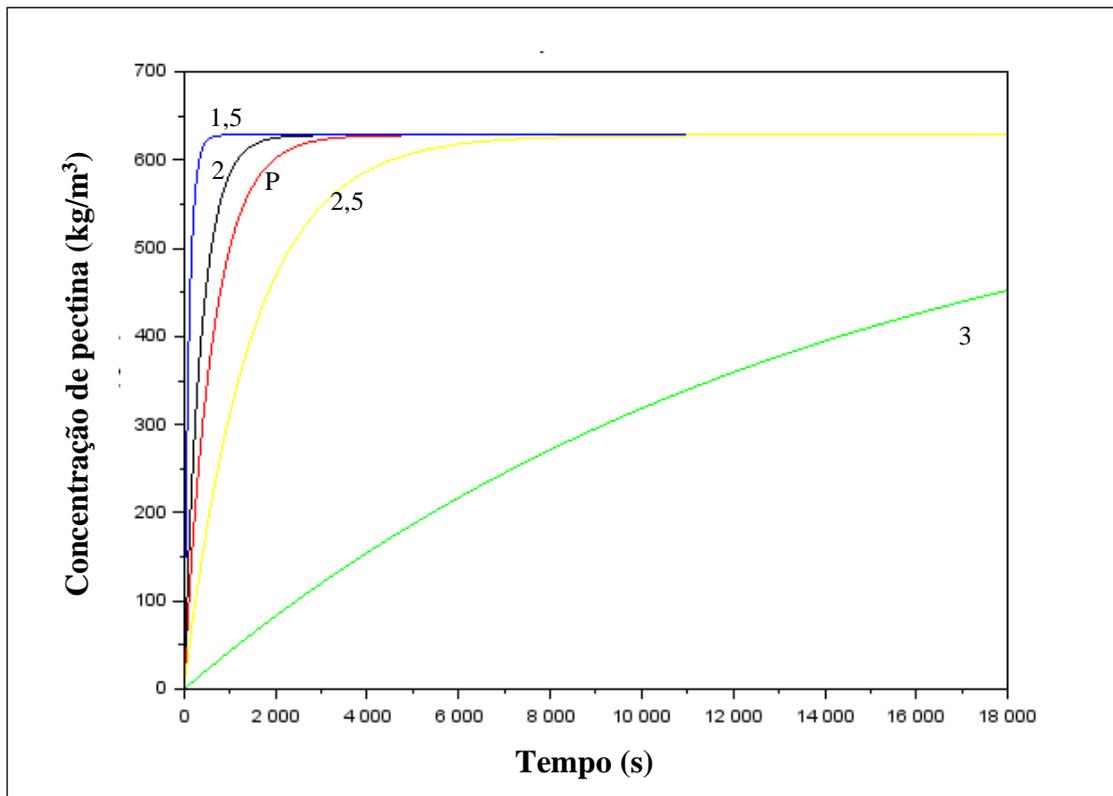


Figura 15. Concentração da pectina (kg/m^3) em função do tempo (segundos) para extração em Cenário 2, com ácido clorídrico variando o pH (1,5; 2; (P); 2,5; 3) e fixando à temperatura em 90°C .

Um pH baixo significa aumentar a concentração de ácido (acidez). Segundo Putnik *et al.* (2017), o alto nível de acidez aumenta os rendimentos de extração de vários tipos de pectinas e protopectinas. Isto ocorre devido ao efeito catalítico da concentração de ácido. Estes resultados estão consistentes com as conclusões de Wai *et al.* (2010), onde os efeitos do pH e tempo de extração são interferem diretamente no rendimento de pectina.

A influência no rendimento da pectina pode ser descrita ao aumentar o valor do pH acima de padrão (pH = 2,2), onde ocorre a retardação da liberação de pectina devido a diminuição da força de dissociação do ácido no processo de extração.

O tempo de extração também se torna um fator de relevância. Percebe-se que diminuir o tempo de extração em pH baixo, ocasiona um aumento correspondente no rendimento, ou seja, à medida que a extração prossegue, a concentração de pectina na solução aumenta em um tempo reduzido. O fato é que, um menor tempo de extração contribui para a redução do consumo energético nesta etapa, dependendo da concentração do ácido utilizada para este processo.

Em resumo, a modelagem matemática relatou que o melhor cenário de variação de pH encontrado seria em meio mais ácido ($\text{pH} \approx 1,5$) e com tempo de extração mínimo de 1 hora, o que já compensaria uma redução no tempo de processamento.

5.3.4 Simulação de parâmetros na operação de hidrólise avaliando o efeito da variação da temperatura no rendimento da pectina

A influência de variáveis da hidrólise sobre o rendimento de extração de pectina foi investigada em diferentes temperaturas do processo com o objetivo de explorar o seu efeito nessa operação unitária (Figura 17).

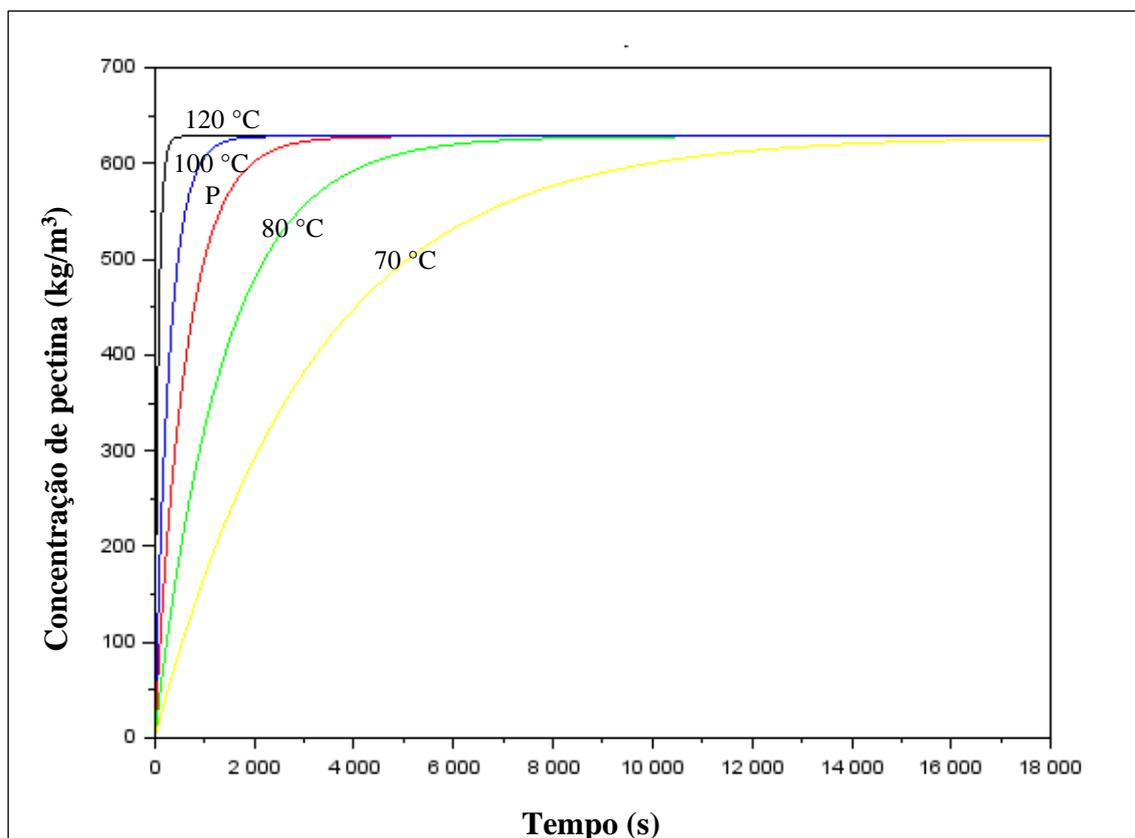


Figura 16. Concentração de volume de pectina (kg/m^3) em função do tempo (segundos) para extração em Cenário 2, fixando o pH padrão (2,2) e variando à temperatura (120 °C, 100 °C, 90 °C (P), 80 °C e 70 °C).

Observou-se que o aumento da temperatura de extração leva a um aumento no rendimento de pectina, com o máximo obtido a 120 °C, em um tempo próximo a 30 min. O resultado encontrado foi similar ao comportamento do pH, isto é, quando se manteve constante o pH variando a temperatura, observou-se que, uma temperatura elevada tem o mesmo efeito nas saídas de um pH baixo.

Porém, quando a temperatura foi elevada excessivamente, o processo se tornou inviável, pelo fato da pectina ser um composto termossensível. A extração da pectina tende a aumentar com a elevação da temperatura devido a relação com o aumento da solubilidade. No entanto, além da temperatura ideal, o rendimento de pectina diminui devido a ação degradativa, o que resulta em uma pectina de menor tamanho molecular não precipitável em álcool, ou seja, qualidade inferior (FAKAYODE e ABOBI, 2018).

Caroço *et al.* (2019) afirmam que o tempo, a temperatura e a acidez no processo de extração da pectina, devem estar bem relacionados, pois em condições extremas (longo período de extração, elevada temperatura e alta acidez), ocasiona ocorre uma degradação excessiva da pectina. Logo, para alcançar um alto rendimento de pectina com as características desejadas, os fatores como temperatura, pH e tempo de extração devem ser controlados, do contrário, a qualidade do produto final será afetada. Por isso que estas foram escolhidas como as variáveis de otimização neste estudo.

Aumentar a temperatura de extração em pH baixo, leva a um aumento correspondente no rendimento. Com esses resultados é possível estabelecer parâmetros para reduzir o tempo de extração e obter uma pectina de boa qualidade sob ótimas condições. Porém deve-se levar em consideração o efeito da temperatura elevada, acima do ideal. Em suma conclui-se que em um processo de extração da pectina, a relação de líquido/sólido (volume de água), pH, temperatura, e o tempo de extração são graus de liberdade operacionais importantes nos resultados da operação de hidrólise.

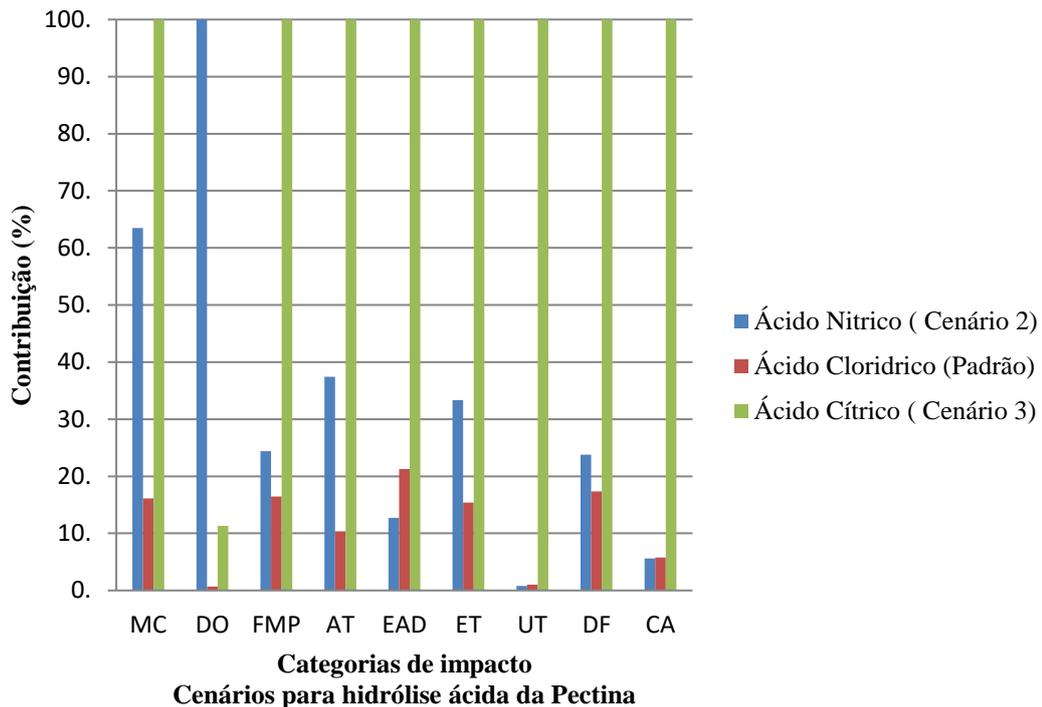
Logo, as variáveis de processo de hidrólise sugeridos pela modelagem matemática são: a uma temperatura no intervalo entre 90°C - 100°C, baixo pH ($\text{pH} \approx 1,5$) e tempo mínimo de extração ($t \approx 1\text{h}$). A modelagem matemática demonstrou que, quando se trabalha com otimização do processo, no caso da operação de hidrólise, outras simulações podem ser consideradas com intuito de validar o processo por inteiro, modelando os cenários descritos em conjunto com a avaliação de impactos ambientais.

5.4 Avaliação dos impactos ambientais nos cenários propostos

5.4.1 Comparação ambiental de diferentes ácidos utilizados na operação de hidrólise

Um dos principais fatores e pontos críticos que interferem na hidrólise da pectina está associada à solução ácida no reator. Mudanças nos tipos de ácidos utilizados para a produção de

pectina alteram os resultados gerais do estudo, possibilitando a identificação do melhor desempenho ambiental para este cenário (Figura 18).



MC = Mudanças climáticas, DO = Depleção de ozônio, FMP = Formação de material particulado, AT = Acidificação terrestre, EAD = Eutrofização de água doce, ET = Ecotoxicidade terrestre, UT = Uso da terra, DF = Depleção fóssil e CA = Consumo de água.

Figura 17. Comparação entre três diferentes tipos de ácidos que podem ser utilizados na fabricação de pectina na unidade de processo hidrólise.

Analisando as categorias que apresentaram os maiores encargos ambientais no cenário base, percebe-se que o cenário com ácido nítrico permitiu uma redução de 8,55% para EAD, 0,22% em UT e 0,16% para CA. Nas demais categorias, não houve reduções nas emissões.

Observa-se que as maiores emissões pela utilização do ácido nítrico ocorreram nas categorias de depleção de ozônio (100%), mudanças climáticas (63%), acidificação terrestre (35%) e ecotoxicidade terrestre (33%), responsável pelos produtos utilizados em sua produção primária, como amônia líquida, liga de alumínio, platina, carvão, lignite e eletricidade.

O ácido cítrico apresentou o pior cenário em todas as categorias, com exceção da depleção de ozônio (11%). No entanto, para esta categoria, o cenário base (ácido clorídrico) apresentou os menores impactos ambientais negativos, reduzindo 10, 30% das emissões, com 0,68% dos impactos.

Toda contribuição deriva-se de fatores oriundos da fase de produção primária, para o ácido nítrico, mais especificamente pelas emissões causadas pelo uso da amônia. No caso, para o ácido

clorídrico (cenário base), observou-se que o uso de cloro gasoso e o consumo de eletricidade são os contribuintes responsáveis por grande parte dos impactos observados.

Os resultados mostram que o cenário convencional com ácido clorídrico, apesar das contribuições ressaltadas em algumas categorias, resultou nas menores emissões em seis de nove categorias observadas, MC (16,11%), DO (0,68%), FMP (16,48%), AT (10,37%), ET (15,37%), DF (17,34%). As categorias restantes (EAD, UT e CA) o ácido nítrico permitiu o melhor cenário, porém com poucas diferenças observadas comparadas ao uso de ácido clorídrico.

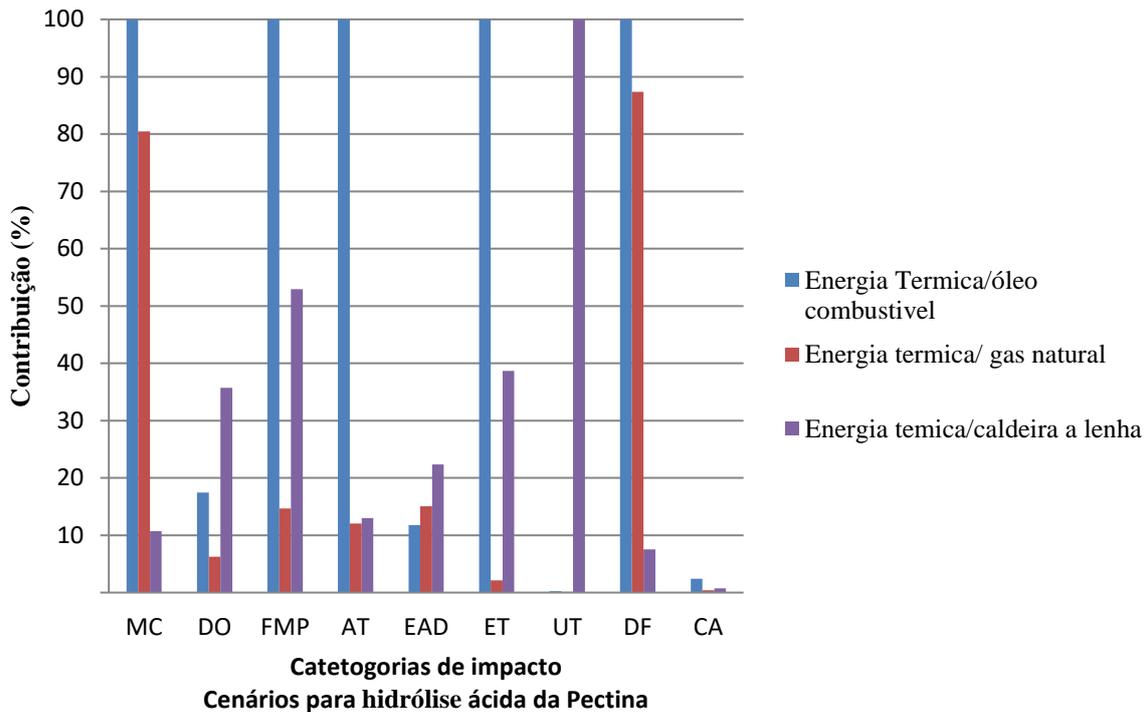
A comparação dos cenários mostra que o uso de ácido cítrico eleva as emissões em todas as categorias de impactos avaliadas, o que pode ser justificado pelo fato de ser um composto orgânico fraco (ácido que produz uma baixa quantidade de cátions hidrônio (H_3O^+) na água, com menor capacidade de ionizar-se quando dissolvido na água), havendo a necessidade de uma quantidade maior para adquirir o pH adequado ao processo de hidrólise.

De acordo com a avaliação deste cenário, as emissões de GEE variam com a aplicação dos ácidos e avaliação revela contribuições inferiores quando são utilizados os ácidos nítrico e clorídrico. Isso pode ser justificado pelo fato destes ácidos serem considerados fortes, ou seja, possuem maior capacidade de ionizar-se quando dissolvido na água necessitando assim de menor quantidade para adquirir o baixo pH da solução necessário para no processo de hidrólise.

Por outro lado, diante das opções verificadas, não foi possível identificar um cenário isento de potenciais impactos ambientais negativos para as categorias consideradas. No entanto verificou-se que o cenário com melhor desempenho ambiental foi com uso do ácido clorídrico, que apresentou menores impactos em seis das nove categorias. É importante ressaltar que o objetivo deste cenário foi avaliar as possíveis diferenças entre os ácidos na extração em termos ambientais, o que não dispensa a necessidade de compreensão dos fatores tecnológicos que diferentes dos ácidos causam ao produto.

5.4.2 Comparação entre diferentes combustíveis usados na hidrólise

Outro ponto crítico observado na modelagem na produção de pectina derivou do uso de energia, o que demandou estudos para mudanças nas fontes de geração de energia térmica na etapa de hidrólise. As alterações de cenários possibilitaram alterações no resultado, de forma a apresentar diferenças positivas para obtenção de um melhor desempenho ambiental dentro de uma indústria (Figura 19).



MC= Mudanças climáticas, DO = Depleção de ozônio, FMP = Formação de material particulado, AT = Acidificação terrestre, EAD = Eutrofização de água doce, ET = Ecotoxicidade terrestre, UT= Uso da terra, DF = Depleção fóssil e CA= Consumo de água.

Figura 18. Comparações entre diferentes fontes energéticas que podem ser utilizadas na fabricação de pectina para a geração de energia térmica na unidade de processo hidrólise

O uso do óleo combustível resultou no pior cenário, contribuindo para os maiores impactos em cinco das nove categorias estudadas, mudanças climáticas, formação de material particulado, ecotoxicidade terrestre e depleção fóssil, com 100% das emissões.

Na categoria MC, a substituição da lenha pelo óleo combustível e gás natural elevou as emissões de dióxido de carbono (CO_2), originadas do processo de combustão. Em DO, o gás natural e o óleo combustível representaram os melhores cenários, sendo o gás natural a melhor alternativa com redução de 29,44% das emissões, comparando ao cenário convencional (lenha).

Em FMP e AT, a utilização do óleo combustível teve predominância nas emissões geradas, provenientes da destilação das frações do petróleo, designadas de modo geral como frações pesadas, obtidas em vários processos de refino. As emissões de material particulado geradas pela queima de óleo combustível podem ser categorizadas como filtráveis ou condensável. Com relação às emissões na categoria de AT, o óleo combustível elevou as emissões de dióxido de enxofre (SO_2) para o ar, contribuindo assim para o aumento do impacto negativo.

O óleo combustível permaneceu influenciando negativamente nas categorias avaliadas, com exceção de EAD e UT, justificado pelas emissões provocadas pelos produtos oriundos da queima de

combustíveis fósseis, e pela ocupação e transformação agrícola da espécie de eucaliptos para produção de lenha, respectivamente.

Nota-se que o cenário com a utilização de gás natural contribuiu com a redução de 93,74% para DO, 46,67% (FMP), 28,42% (AT), 75% (EAD), 26,18% (ET) e 99,59% (CA), mostrando-se ser o melhor cenário, oferecendo uma queima mais limpa do que os demais gases, além de boa eficiência e bom rendimento térmico. Nas demais categorias (MC e DF), não houve redução dos impactos.

Em síntese, a produção de energia térmica utilizando o gás natural proporcionou os melhores resultados de desempenho ambiental. As emissões com o cenário de gás natural e a lenha apresentaram reduções nas categorias avaliadas quando comparadas ao uso de óleo combustível. Porém é importante ressaltar que o gás natural permaneceu com o menor índice em oito das nove categorias, isso significa que o cenário alternativo permite uma redução dos impactos ambientais na maioria das categorias analisadas.

De acordo com relatado por Santos *et al.* (2017), isso é justificado uma vez que o gás natural tem em sua composição principal o metano, e não contém condensados ou partículas, logo mistura-se facilmente com o ar e promovendo uma completa combustão. Dessa forma, a redução dos potenciais impactos ambientais na operação unitária de hidrólise causada pela emissão de poluentes inerentes ao consumo de lenha com combustível da caldeira, pode ser passível de melhorias de acordo com as mudanças apresentadas neste cenário.

6. CONCLUSÕES

A Avaliação do Ciclo de Vida permitiu a identificação dos principais fluxos contribuintes para os potenciais impactos ambientais dentro de cada etapa do processo produtivo na extração do óleo essencial e da pectina. Também foi possível a verificação de cenários para redução os impactos ambientais negativos identificados no modelo de referência inicialmente adotado.

Na fabricação da pectina, a unidade de processo de hidrólise foi a que apresentou maiores indicadores de impacto dentre as categorias escolhidas. Os principais fluxos contribuintes do processo foram o consumo de água, fonte de energia térmica e presença de ácido utilizado na produção.

Em relação à fonte de combustível para a caldeira, o menor índice de contribuição em oito das nove categorias foi o gás natural, mostrando ser a fonte mais viável. O cenário alternativo com a utilização de gás natural contribuiu com a redução relevantes nos impactos ambientais em seis categorias, comparando com cenário convencional (lenha).

A comparação dos diferentes ácidos no processo de hidrólise revelou que a escolha pelo ácido clorídrico resultou nas menores emissões em seis de nove categorias, sendo o melhor cenário dentre os verificados.

A simulação do processo de hidrólise permitiu avaliar o efeito da variabilidade dos parâmetros críticos que mais contribuíram nas categorias de impacto estudadas, considerando também as melhores condições de processamento. O modelo matemático inclui os efeitos dos insumos na cinética de extração e conseguiu prever o processo as melhores condições de processamento, em termos de rendimento, como uso do ácido para uma solução de pH 1,5, tempo máximo do processo 1h, temperatura e fonte de combustível entre 90 °C a 100°C e relação casca:volume da solução de 1:3.

O estudo permitiu identificar as variáveis de parâmetros na modelagem de cenários em termos avaliação de impactos ambientais e rendimento do produto final, permitindo a identificação de processos com melhores indicadores nas categorias de impacto escolhidas. Esses resultados podem auxiliar as práticas de produção visando a melhoria na eficiência ambiental, bem como reforçar a importância da recuperação simultânea de vários produtos, aprimorando o conceito de biorrefinaria.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR ISO 14040:2009 - Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009a.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR ISO 14044:2009 - Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e Orientações. Rio de Janeiro, 2009b.
- Acerbi, L.W., Garcia, R. L. **Planta de Produção de Suco de Laranja Concentrado**. Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas– Campus de Poços de Caldas, MG. 2015.
- Andersen, N.M., Cognet, T., Santacoloma, P.A, Larsen, J., Armagan, I., Larsen, F.H., Gernaey, K.V., Abildskov, J., Huusom, J.K. Dynamic modelling of pectin extraction describing yield and functional characteristics. **Journal of Food Engineering**, v.192, p. 61-71, 2017.
- Arango, F.A., Mendes, R.E.M. **Propuesta de diseño del proceso productivo para la obtención de pectina a base de residuos cítricos en colombia,de acuerdo a las necesidades técnicas, comerciales y financieras requeridas**. Trabajo de grado para optar por el título en ingeniería industrial, Facultad de Ingeniería. Bogotá d.C, 2013.
- Awan, A.T., Tsukamoto, J., Tasic, L. Orange waste as a biomass for 2G-ethanolproduction using low cost enzymes and co-culture fermentation. **RSC Advances**, v. 3, p. 25071-25078, 2013.
- Ayala, J.R., Montero, G., Campbell, H.E., García, C., Coronado, A., León, J.A., Sagaste, C.A., Pérez, L.J., García, C. Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 20, 2017.
- Beccali, M., Cellura, M., Iudicello, M., Mistretta, M. Life cycle assessment of Italian citrus-based products. Sensitivity analysis and improvement scenarios. **Journal of Environmental Management**, v.91, p. 415-1428, 2010.
- Beccali, M., Cellura, M., Iudicello, M., Mistretta, M. Resource Consumption and Environmental Impacts of the Agrofood Sector: Life Cycle Assessment of Italian Citrus-Based Products. **Journal of Environmental Management**, v. 43, p. 707-724, 2009.
- Bocken, N., Short, S., Rana, P., Evans, S. A literature and practice review to develop sustainable business model archetypes. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 42– 56, 2014.
- Boukroufa, M., Boutekedjiret, C., Chemat, F. Development of a green procedure of citrus fruits waste processing to recover carotenoids. **Resource-Efficient Technologies**, v.3, n.3, p.252-262, 2017.
- Boyce, W.E., Diprima, R.C. Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno. 8ª edição, editora LTC, 2006.
- Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Decreto nº 3.510, padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas. 2000. Disponível em: <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=1012>.
- Broeren, M.L.M., Zijp, M.C., Waaijers-Van Der Loop, S.L., Heugens, E.H.W., Posthuma, L., Worrell, E., Shen, L. Environmental assessment of bio-based chemicals in early-stage development: a review of methods and indicators. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.10, p. 1772, 2017.
- Buosi, G.M. Extração do óleo de abacate (*Persea americana* mill.) visando à produção de biodiesel e sua caracterização. Monografia (Tecnólogo em Biocombustíveis) – Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2013.

- Bustamante, J., Stempvoort, S.V., Gallarreta, M.G., Houghton, J.A., Briers, H.A., Budarin, V., Matharu, A.L., Clark, J.H. Microwave assisted hydro-distillation of essential oils from wet citrus peel waste. **Journal of Cleaner Production**, v.137, p. 598-605, 2016.
- Butcher, J.C. Numerical Methods for Ordinary Differential Equations in the 20th Century. *Journal of Computational and Applied Mathematics*. V. 125, n.1-2, p. 1-29, 2000.
- Caroço, R.F., Kim, B., Santacoloma, P.A., Abildskov, J., Lee, J.H., Huusom, J.K. Analysis and model-based optimization of a pectin extraction process. **Journal of Food Engineering**, v. 244, p.159-169, 2019.
- Casas-Orozco, D., Villa, A.L., Bustamante, F., González, L.M. Process development and simulation of pectin extraction from orange peels. **Food and Bioproducts Processing**, v. 96, p. 86–98, 2015.
- Cassel, E., Vargas, R.M.F., Martinez, N., Lorenzo, D., Dellacassa, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. **Industrial Crops and Products**, v. 29, p. 171, 2009.
- Cerón-Salazar, I., Cardona-Alzate, C. Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de la cáscara de naranja. **Ingeniería y Ciencia**, v. 7, n. 13, p. 65–86, 2011.
- Cerutti, A.K., Bagliani, M., Beccaro, G.L., Gioelli, F., Balsari, P., Bounous, G. Evaluation of the sustainability of swine manure fertilization in orchard through Ecological Footprint Analysis: results from a case study in Italy. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 318-324, 2011.
- Cerutti, A.K., Beccaro, G.L., Bruun, S., Bosco, S., Donno, D., Notarnicola, B., Bounous, G. Life cycle assessment application in the fruit sector: State of the art and recommendations for environmental declarations of fruit products. **Journal of Cleaner Production**, v. 73, p.125–135, 2014.
- Chemat, F., Vian, M.A., Cravotto, G. Green extraction of natural products: Concept and principles. **International Journal of Molecular Sciences**, v.13, p.8615–8627, 2012.
- Ciriminna, R., Fidalgo, A., Delisi, R., Ilharco, L.M., Pagliaro, M. Pectin production and global market. **Agro Food Industry Hi Tech**, v. 27, p. 17-20, 2016.
- Citrusbr. Retrato da Citricultura brasileira. Disponível em: <<http://www.citrusbr.com/>>. Acesso em: 05 de janeiro de 2018.
- Coltro, L., Mourad, A.L., Kletecke, R.M. et al. Assessing the environmental profile of orange production in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 14, p. 656-664, 2009.
- Conab. Companhia Nacional de Abastecimento: Acompanhamento da Safra Brasileira. Laranja, safra 2011/2012: p. 12. 2011.
- Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, U.K., 1975.
- Danh, L.T., Truong, P., Mammucari, R., Foster, N. Extraction of vetiver essential oil by ethanol-modified supercritical carbon dioxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, p. 26-34, 2010.
- Dávila, J.A., Rosenber, M., Cardona, C.A. Techno-economic and Environmental Assessment of p-Cymene and Pectin Production from Orange Peel. **Waste Biomass**, v. 6, p. 253-261, 2015.
- Durán, R., Aída, L., Villa, Ribeiro, R., Rabi, J.A. Pectin Extraction from Mango Peels in Batch Reactor: Dynamic One-Dimensional Modeling and Lattice Boltzmann Simulation. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 10, p. 203–210, 2015.
- Duvetter, T., Sila, D.N., Van Buggenhout, S., Jolie, R., Van Loey, A., Hendrickx, M. Pectins in processed fruit and vegetables: Part II -structure-function relationships. **Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, p. 86-104, 2009.

- Ekanayake, A., Kester, J.J., Li, J.J., Zehentbauer, G.N., Bunke, P.R., Zent, J.B. IsoGard™: A natural anti-microbial agent derived from white mustard seed. **Acta Horticulture**, v.709, p.101-108, 2006.
- Embrapa. Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira. Brasília, DF: Embrapa, p. 212, 2018.
- Ezejiolor, T., Eke, N.V., Okechukwu, R.I., Nwoguikpe, R.N., Duru, C.M. Waste to wealth: Industrial raw materials potential of peels of Nigerian sweet orange (*Citrus sinensis*). **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 33, p. 6257–6264, 2011.
- Fakayode, O. A., Abobi, K.E. Optimization of oil and pectin extraction from orange (*Citrus sinensis*) peels: a response surface approach. **Journal of Analytical Science and Technology**, v. 9, p. 20, 2018.
- Fao - Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAO-Trade, 2015. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/browse/T/TP/E>>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- Fao - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Statistics Division. FAOSTAT, 2019. Disponível em: <faostat3.fao.org/home/E>. Last accessed>. Acesso em: 02 abril 2020.
- Fertonani, H. C. R. Estabelecimento de um modelo de extração ácida de pectina de bagaço de maçã. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa – UGPG, 82 p. 2006.
- Foo, K.Y. Value-added utilization of maize cobs waste as an environmental friendly solution for the innovative treatment of carbofuran. **Process Safety and Environmental Protection**, v.100, p. 295–304, 2016.
- Garcia-Garcia, G., Rahimifard, S., Matharu, A.S., Dugmore, T.I.J. Life-Cycle Assessment of Microwave-Assisted Pectin Extraction at Pilot Scale. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v.7, p. 5167–5175, 2019.
- Garnett, T. Three perspectives on sustainable food security: efficiency, demand restraint, food system transformation. What role for life cycle assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 73, p. 10-18, 2014.
- Garnett, T. Where are the best opportunities for reducing greenhouse gas emissions in the food system (including the food chain)? **Food Policy**, v. 36, p. S23-S32, 2011.
- Geissdoerfer, M., Nancy, M.P., Bocken, Hultink, E.J. Design thinking to enhance the sustainable business modelling process - A workshop based on a value mapping process. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 1218–1232, 2016.
- Grunert, K.G. Food quality and safety: consumer perception and demand Eur. **Agricultural Economics**,v. 32, p.369-391, 2005.
- Hanserud, O.S., Cherubini, F., Ogaard, A.F., Müller, D.B., Brattebo, F. Choice of mineral fertilizer substitution principle strongly influences LCA environmental benefits of nutrient cycling in the agri-food system. **Science of The Total Environment**, v. 615, p. 219-227, 2018.
- Hashmi, S.H., Ghatge, P., Machewad, G.M., Pawar, S. Studies on Extraction of Essential Oil and Pectin from Sweet Orange. **Journal of Food Processing & Technology**, v.1, n.5, p. 1–3, 2012.
- Iraldo, F.; Bruschi, I. “Economia Circolare: principi guida e casi studio”. **Geo- The green Economy Observatory**. Disponível em:<<http://www.assolombarda.it/servizi/ambiente/documenti/rapporto-geo-sullacircular-economy>> 2014.
- Joglekar, S.N., Pathak, P.D., Mandavgane, S.A. Process of fruit peel waste biorefinery : a case study of citrus waste biorefinery , its environmental impacts and recommendations. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p.34713–34722, 2019.

- Kanmani, P., Dhivya, E., Kumaresan K. Extraction and analysis of pectin from citrus peels: augmenting the yield from citrus limon using statistical experimental design. *Iran. Journal Energy & Environment*, v. 5, pp. 303-312, 2014.
- Kliemann E., De Simas K.N., Amante E.R., Prudencio E.S., Teofilo R.F., Ferreira M.M.C., Amboni R.D. Optimisation of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 44, p. 476–83, 2009.
- Klöpffer, W. The critical review of life cycle assessment studies according to ISO 14040 and 14044. The International. *Journal Life Cycle Assessment*, v. 17, p. 1087-1093, 2012.
- Knudsen, M.T., Almeida, G.F, Langer, V., Abreu, L.S., Halberg, N. Environmental assessment of organic juice imported to Denmark: A case study on oranges (*Citrus sinensis*) from Brazil. *Organic Agriculture*, v. 1, p. 167–185, 2011.
- Kotovicz, V. Extração rápida de compostos solúveis de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) por ciclos de compressão e descompressão hidrostática: experimentos, modelagem e simulação. *Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos*, 2014.
- Lerma-García, M.J., Amato, A.D., Simó-Alfonso, E.F., Giorgio, P., Fasoli, E. Orange proteomic fingerprinting: From fruit to commercial juices. *Food Chemistry*, v. 196, p.739-749, 2016.
- Licandro, G., Odio, C.E. Citrus by-products – Chapter 11. In: Dugo, G. E Di Giacomo, A. (Ed.). *Citrus: The genus Citrus*. London: Taylor & Francis, 2002.
- Linares, A.R., Hase, S.L., Vergara, M.L., Resnik, S.L. Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: influence of temperature. *Journal of Food Engineering*, v. 97, p. 471-477, 2010.
- Lohrasbi, M., Pourbafrani, M., Niklasson, C, Taherzadeh, M.J. Process design and economic analysis of a citrus waste biorefinery with biofuels and limonene as products. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 19, p. 7382-7388, 2010.
- M'hiri, N., Ioannou, I., Ghoul, M., Boudhrioua, N.M. Extraction methods of citrus peel phenolic compounds. *Food Reviews International*, v.30, p.265–290, 2014.
- Mahato, N., Sharma, K., Sinha, M., Cho, M.H. Citrus waste derived nutra /pharmaceuticals for health benefits: Current trends and future perspectives. *Journal of Functional Foods*, v. 40, p.307-316, 2018.
- Maria, B., Gama, V., Eduardo, C., Silva, D.F., O, L.M., Karla, A., Abud, D.S., 2015. Extraction and Characterization of Pectin from Citric Waste. *Chemical Engineering Transactions*, v. 44, p.259–264, 2015.
- Martín, M.A, Fernández, R., Serrano, A., Siles, J.A. Semi-continuous anaerobic co-digestion of orange peel waste and residual glycerol derived from biodiesel manufacturing. *Waste Management*, v.33,1633-1639, 2013.
- Matharu, A.S., De Melo, E.M., Houghton, J.A. Opportunity for high value-added chemicals from food supply chain wastes. *Bioresource Technology*, v. 215, p. 123–130, 2016.
- Meynard, J.M., Jeuffroy, M.H., Le Bail, M., Lefèvre, A., Magrini, M.B., Michon, C. Designing coupled innovations for the sustainability transition of agrifood systems. *Agricultural Systems*, v. 157, p. 330-339, 2017.
- Minkov, S., Minchev, A., Kaev, K. Modelling of the hydrolysis and extraction of apple pectin. *Journal of Food Engineering*, v.29, p.107–13, 1996.
- Mollea, C., Chiampo, F., Conti, R. Extraction and characterization of pectins from cocoa husks: a preliminary study. *Food Chemistry*, v. 6, p. 1353, 2008.

- Moncada, J.B., Aristizábal, V.M., Carlos, A., Cardona, A. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 122–134, 2016.
- Moncada, J.B., Tamayo, J.A., Cardona, C.A. Techno-economic and environmental assessment of essential oil extraction from Citronella (*Cymbopogon winteriana*) and Lemongrass (*Cymbopogon citrus*): a Colombian case to evaluate different extraction Technologies. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 175-184, 2014.
- Negro, V., Ruggeri, B., Fino, D., Tonini, D. Life cycle assessment of orange peel waste management. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 127, p. 148–158, 2017.
- Nizami, A.S., Rehan, M., Waqas, M., Naqvi, M., Ouda, O., Shahzad, K., Miandad, R., Khan, M.Z., Syamsiro, M., Ismail, I.M.I., Pant, D. Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 1101-1117, 2017.
- Notarnicola, B., Tassielli, G., Renzulli, P.A., Castellani, V., Sala, S. Environmental impacts of food consumption in Europe. **Journal of Cleaner Production**, v. 140, p. 753-765, 2017.
- Oliveira, N., Almeida, D. De, Basílio, E., Oliveira, D., Henriques, S., César, P., Mota, A. International Journal of Biological Macromolecules Optimization of pectin extraction from Ubá mango peel through surface response methodology. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.113, p. 395–402, 2018.
- ONU - Organização das Nações Unidas. Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da Organização das Nações Unidas. Publicado em 2018. Disponível em: <<https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/>>, acessado em 9 de junho de 2018.
- Ordoñez-Pereda, J.A. Carboidratos. In: Tecnologia dos alimentos: componentes dos alimentos e processos. São Paulo: Artmed., v. 1, p. 63-79, 2015.
- Panchev, I.N., Kirtchev, N.A., Kratchanov, C. Kinetic model of pectin extraction. **Carbohydrate Polymers**, v.11, p.193–204, 1989.
- Perez-Lopez, P., Jeffryes, C., Agathos, S.N., Feijoo, G., Rorrer, G., Moreira, M.T., Perez-lopez, P., Jeffryes, C., Agathos, S.N., Feijoo, G., Rorrer, G. Environmental life cycle optimization of essential terpene oils produced by the macroalga *Ochtodes secundiramea*. **Science of the Total Environment**, p.292-305, 2016.
- Pin, K.Y., Chuah, A.L., Rashih, A.A., Rasadah, M.A., Law, C.L., Choong, T.S.Y. Solidliquid extraction of betel leaves (*Piper betle* L.). **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 549-565, 2011.
- Pourbafrani, M., McKechnie, J., Maclean, H.L., Saville, B.A. Life cycle greenhouse gas impacts of ethanol, biomethane and limonene production from citrus waste. **Environmental Research Letters**, v.8, p. 12, 2013.
- Putnik, P., Bursa Kovačević, D., Režek Jambrak, A., Barba, F.J., Cravotto, G., Binello, A., Lorenzo, J.M., Shpigelman, A. Innovative "Green" and Novel Strategies for the Extraction of Bioactive Added Value Compounds from Citrus Wastes-A Review. **Molecules**, v. 22, n. 5, 2017.
- Rabesiaka, L.R., Havet, J.L., Porte, C., Fauduet, H. Solid-liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L.- kinetic modeling of influential parameters. **Industrial Crops and Products**, v. 29, p. 516-523, 2009.
- Razzaghi, S.E., Arabhosseini, A., Turk, M., Soubrat, T., Cendres, A., Kianmehr, M.H., Perino, S., Chemat, F. Operational efficiencies of six microwave based extraction methods for orange peel oil. **Journal of Food Engineering**, v. 241, p. 26–32, 2019.
- Reginatto, V., Duran, N., Amante, E.R. Biodegradation and ecotoxicological assessment of pectin production wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 1613- 1619, 2009.

- Rice, R.G., Do, D.D. Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers. 8. ed. New York: John Wiley and Sons, p.706, 1995.
- Rolin, C., De Vries, J. Pectin. In: HARRIS, P. London and New York: Elsevier Science Publisher. **Food Gels**, p.401-434, 1990.
- Rostagno, M.A., Prado, J.M. Natural product extraction: principles and applications. **Londres: Royal Society of Chemistry**, p. 500, 2013.
- Santos, H.C.M., Maranduba, H.L., Neto, J.A.A., Rodrigues, L.B. Evaluation of the life cycle of the cheese production process in a small dairy industry in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research.**, v. 24, p. 3470–3482, 2017.
- Santos, M.A.M, López, J.A., Pérez, A.F., Martín, A.M. Modelling the anaerobic digestion of wastewater derived from the pressing of orange peel produced in orange juice manufacturing. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 11, p. 3909-3916, 2010.
- Sartor, R.B., Secchi, A.R., Soares, R.P., Cassel, E. Dynamic Simulation of Rosemary Essential Oil Extraction in an Industrial Steam Distillation Unit. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 3955-3959, 2011.
- Satari, B., Karimi, K. Citrus processing wastes: Environmental impacts, recent advances, and future perspectives in total valorization. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 129, p. 153-167, 2018.
- Schau, E.M., Fet, A.M. LCA studies of food products as background for environmental product declarations. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 13, n. 3, p. 255-264, 2008.
- Secchi, A. R., Laganier, F.S., Morari, M. Dynamic Process Simulation Using a Concurrent Differential and Algebraic Solver. **Computers and Chemical Engineering**, v. 17, p. 467-472, 1993.
- Serafini, L.A, Santos, A.C.A., Touguinha, L.A., Agostinho, G., Dalfovo, V. **Extrações e aplicações de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais**. Edição 1ª, 2002.
- Sharma, K., Mahato, N., Cho, M.H., Lee, Y.R. Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches. **Nutrition**, v. 34, p.29–46, 2017.
- Soares, B.B., Alves, E.C., Maranduba, H.L., Silva, Da F.F., Fernandes, S.A.A., Neto, J., Rodrigues, L.B. Effect of handling and feeding strategies in the environmental performance of buffalo milk in Northeastern Brazil. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 24, p.1129–1138, 2019.
- Srivastava, P., Malviya, R. Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry – an overview. **The Journal of Natural Product and Plant Resources**, v. 2, p. 10-18, 2011.
- Talenkar, S., Patti, A.F., Vijayraghavan, R., Arora A. An integrated green biorefinery approach towards simultaneous recovery of pectin and polyphenols coupled with bioethanol production from waste pomegranate peels. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 322–334, 2018.
- Tetra Pak. Tetra Pak Processing Systems AB. **The Orange Book**. 2018.[E-Book].
- Tsalidis, G., Joshi, Y., Korevaar, G., Jong, W. De. Life cycle assessment of direct co-firing of torrefied and / or pelletised woody biomass with coal in The Netherlands. **Journal of Cleaner Production**, v.81, p. 168–177, 2014.
- Wai, W.W.; Alkarhi, A.F.M.; Easa, A.M. Effects of extraction conditions on yield and degree of esterification of durian rind pectin: an experimental design. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, p. 209-214, 2010.

- Wang, S., Chen, F., Wu, J., Wang, Z., Liao, X., Hu, X. Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 693–700, 2007.
- Wilkins, M.R. Effect of orange peel oil on ethanol production by *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 538-541, 2009.
- Woodhouse, A., Davi, J., Pénicaud C., Östergren, K. Sustainability checklist in support of the design of food processing. **Sustainable Production and Consumption**, v. 16, p.110-120, 2018.
- Yang, Q., Xing, H., Su, B., Yu, K., Bao, Z., Yang, Y., Ren. Q. Improved separation efficiency using ionic liquid–cosolvent mixtures as the extractant in liquid–liquid extraction: a multiple adjustment and synergistic effect. **International Journal of Chemical Engineering**., v. 181–182, p. 334-342, 2012.
- Zanella, K., Taranto, O.P. Influence of the drying operating conditions on the chemical characteristics of the citric acid extracted pectins from ‘pera’ sweet orange (*Citrus sinensis* L. Osbeck) albedo and flavedo. **Journal of Food Engineering**, v.166, p. 111-118, 2015.
- Zema, D.A., Calabrò, P.S., Folino, A., Tamburino, V., Zappia, G., Zimbone, S.M. Valorisation of citrus processing waste: A review. **Waste Management**, v.80, p. 252-273, 2018.
- Zhang, X., Gao, H., Zhang, L., Liu, D., Ye, X. Extraction of essential oil from discarded tobacco leaves by solvent extraction and steam distillation, and identification of its chemical composition. **Industrial Crops and Products**, v. 39, p. 162-169, 2012.

APÊNDICES

Apêndices 1. Inventário da produção de 1kg de pectina.

Processos	Fluxos	Quantidade	Unidade	Fontes
Extração a frio	Entradas			
	Eletricidade	2,52	kWh	Estimativa baseada por Becalli <i>et al.</i> (2009), a partir do tempo de funcionamento e das potências dos equipamentos.
	Água	0,002	m ³	
	Laranjas	15	kg	Estimado, com base em Tetra Pak (2018).
	Saídas			
	Efluentes	0,15	kg	Calculado, considerando a distribuição de massa e energia descrita por Becalli <i>et al.</i> , 2009.
	Emulsão de água-óleo	2,2	kg	
	Bagaço (produção de pectina)	10,13	kg	
	Suco	4,5	kg	Calculado, considerando a distribuição de massa e energia descrito por Becalli <i>et al.</i> (2009).
Refino	Entradas			
	Eletricidade	0,76	kWh	Calculado considerando a distribuição de massa e energia descrito por Becalli <i>et al.</i> (2009).
	Emulsão de água-óleo	2,2	kg	
	Saídas			
	Emulsão água-óleo filtrada	1,42	kg	
Bagaço	0,8	kg		
Centrifugação	Entradas			Calculado, considerando a distribuição de massa e energia descrito por Becalli <i>et al.</i> (2009).
	Eletricidade	3,38	kWh	
	Emulsão água-óleo filtrada	1,42	kg	
	Saídas			
	Óleo essencial	0,0345	kg	
	Efluentes	1,16	kg	
Bagaço	0,03	kg		
Armazenamento e embalagem	Entradas			
	Eletricidade	1,15	kWh	Calculado a partir do tempo de funcionamento e potência do equipamento : www.webcontinental.com.br
	Óleo essencial	0,0345	kg	Becalli <i>et al.</i> (2009)
	Vidro âmbar	0,585	kg	Obtido por : https://casadasessencias.com.br
	Saídas			

Processos	Fluxos	Quantidade	Unidade	Fontes
	Óleo essencial embalado	0,0345	kg	Becalli <i>et al.</i> (2009)
Hidrólise	Entrada	Extração da Pectina		
	Eletricidade		kWh	Calculado de acordo como modelo de caldeira G.V.E 2200, do fornecedor TECNIVAP em relação ao tempo de processo e potência do equipamento;
	Água	15,7	m ³	Calculado de acordo com o Arango e Mendes (2013); Casas-Orozco <i>et al.</i> (2015).
	Bagaço	0,3030	kg	Todo bagaço resultante da produção de óleo essencial, foi considerado como fonte de matéria-prima no subsistema 2 (Extração de pectina)
	Ácido (HCL)	10,96	kg	Calculado a partir da estimativa proposta por Arango e Mendes (2013)
Filtração	Entradas			
	Eletricidade	0,818	kWh	Estimado de acordo com o tempo de processamento e a potencia do equipamento proposto por Casas-Orozco <i>et al.</i> (2015)
	Extrato de pectina	10	kg	
	Saídas	41,20		
	Efluente		kg	Estimado considerando a distribuição de massa e energia descrito por Arango e Mendes (2013)
	Resíduo sólido	31,06	kg	
	Extrato de pectina Filtrado	9,15	kg	
Precipitação	Entrada			
	Eletricidade	1	kWh	Calculado a partir do tempo de funcionamento e potencia do Reator Químico industrial (http://www.alibaba.com)
	Solução de pectina	5,5	kg	Estimado considerando a distribuição de massa e energia descrito por Arango e Mendes (2013).
	Etanol (Isoprpanol)	1	kg	
	Saída	2		
	Extrato de pectina		kg	

Processos	Fluxos	Quantidade	Unidade	Fontes
	Etanol comercial	2	kg	
Lavagem	Entrada	1		
	Eletricidade		kWh	Calculado a partir do tempo de funcionamento e potencia do Reator Químico industrial (http://www.alibaba.com)
	Solução de pectina	3,63	kg	Estimado considerando a distribuição de massa e energia descrito por Arango e Mendes (2013).
	Água	2	m ³	
	Etanol comercial	0,001	kg	
	Saída			
	Extrato de pectina lavado	1	kg	
Secagem	Entrada			
	Eletricidade	2	kWh	Calculado de acordo com o tempo e a potenciado equipamento (secador de bandeja industrial).
		12		
	Extrato de pectina lavado		kg	Estimado considerando a distribuição de massa e energia descrito por Arango e Mendes (2013).
	Saída	2		
	Pectina seca		kg	
	Água e etanol evaporado	1	L	
Trituração e embalagem	Entrada			
	Eletricidade	1	kWh	Calculado de acordo com o tempo e a potencia do equipamento (Moinho de rotor tipo ciclone TE-651/2)
	Papel Kraft para embalagem 25 kg	12,21	kg	Estimado considerando a distribuição de massa e energia descrito por Arango e Mendes (2013)
	Pectina seca	0,16	kg	
	Saída	1		
	Pectina Embalada		kg	
		1	kg	

Apêndices 2. Resultado da avaliação de impactos ambientais do óleo essencial por unidade de processo.

Categorias de impacto	Unidade	Extração a frio	Filtração	Centrifugação	Embalagem/ Armazenamento	Total
Mudanças climáticas	kg CO ₂ eq	0,9955413	0,1904372	0,8394125	93,050,549	11,330,446
Depleção de Ozônio	kg CFC11 eq	0,0000147	0,00000049	0,0000021	0,00002281	0,00004019
Formação de material particulado	kg PM2.5 eq	0,0023836	0,00029207	0,0012874	0,01466941	0,0186325
Acidificação terrestre	kg SO ₂ eq	0,0123116	0,00060673	0,0026743	0,03123519	0,0468280
Eutrofização de água doce	kg P eq	0,0002772	0,00004753	0,0002095	0,00228301	0,0028173
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	20,985,298	0,26181012	11,540,112	13,150,794	16,665,145
Uso da terra	m ² a crop eq	1,379,172	0,00104345	0,00459931	0,08922843	14,740,433
Depleção fóssil	kg oil eq	0,175138	0,0436100	0,19222524	21,526,446	25,636,185
Consumo de água	m ³	0,1529578	0,01722679	0,07593258	0,78717243	10,332,893

Apêndices 3. Resultado da avaliação de impactos ambientais da pectina por unidade de processo.

Categorias de impacto	Unidade	Hidrólise	Filtração	Precipitação	Lavagem	Secagem	Trituração /Embalagem	Total
Mudanças climáticas	kg CO ₂ eq	9,1640111	2,7492389	5,799797	3,094954	3,112862	3,3633269	27,28419
Depleção de Ozônio	kg CFC11 eq	5,12E-05	9,59E-06	4,25E-06	2,63E-06	8,09E-06	8,44E-06	8,42E-05
Formação de material particulado	kg PM2.5 eq	0,017288517	0,00539645	0,006865205	0,003732119	0,0047742	0,005349646	0,0434061
Acidificação terrestre	kg SO ₂ eq	0,052819725	0,01048406	0,016795753	0,009019587	0,0099176	0,011041084	0,1100778
Eutrofização de água doce	kg P eq	0,002751606	0,00097119	0,000966544	0,000532056	0,0007770	0,000886006	0,0068844
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	16,621868	5,3077882	10,350913	5,4380932	4,2795139	5,2458901	47,244067
Uso da terra	m ² a crop eq	3,4943384	0,02132032	0,033784632	0,017965594	0,0170562	0,35777318	3,9422384
Depleção fóssil	kg oil eq	1,9942254	0,82639391	3,0260461	1,5576948	0,7128445	0,77674395	8,8939487
Consumo de água	m ³	0,90880938	0,37879235	0,16107398	0,099143288	0,281587	0,29477539	2,1241814

Apêndices 4. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise.

Categorias de impacto	Unidade	Acido	Água	Bagaço da Laranja	Energia	Total
Mudanças climáticas	kg CO2 eq	0,030802729	0,01117726	0,9376476	1,5519607	2,5315883
Depleção de Ozônio	kg CFC11 eq	2,37E-08	4,01E-09	1,05E-05	4,04E-06	1,45E-05
Formação de material particulado	kg PM2.5 eq	6,88E-05	2,51E-05	0,002006689	0,002380265	0,00448084
Acidificação terrestre	kg SO2 eq	0,000114292	4,14E-05	0,009053001	0,004944577	0,014153281
Eutrofização de água doce	kg P eq	1,54E-05	4,88E-06	0,000253159	0,00038741	0,000660867
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	0,086119834	0,013747431	1,7734416	2,1336112	4,0069201
Uso da terra	m2a crop eq	0,000505154	0,000161832	0,91679877	0,008503635	0,92596939
Depleção fóssil	kg oil eq	0,00759718	0,002650466	0,17965397	0,35539855	0,54530017
Consumo de água	m3	0,000677982	0,022442131	0,12656322	0,14038912	0,29007244

Apêndices 5. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise (“zero impacto para o bagaço”).

Categorias de impacto	Unidade	Acido	Água	Bagaço da Laranja	Energia	Total
Mudanças climáticas	kg CO2 eq	0,030802729	0,01117726	0	1,5519607	1,5939406
Depleção de Ozônio	kg CFC11 eq	2,37E-08	4,01E-09	0	4,04E-06	4,06E-06
Formação de material particulado	kg PM2.5 eq	6,88E-05	2,51E-05	0	0,002380265	0,002474151
Acidificação terrestre	kg SO2 eq	0,000114292	4,14E-05	0	0,004944577	0,005100279
Eutrofização de água doce	kg P eq	1,54E-05	4,88E-06	0	0,00038741	0,000407708
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	0,086119835	0,013747431	0	2,1336112	2,2334785
Uso da terra	m2a crop eq	0,000505154	0,000161832	0	0,008503635	0,009170622
Depleção fóssil	kg oil eq	0,00759718	0,002650466	0	0,35539855	0,3656462
Consumo de água	m3	0,000677982	0,022442131	0	0,14038912	0,16350923

Apêndices 6. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise usando diferentes fontes de combustível.

Categorias de impacto	Unidade	Caldeira à Lenha	Caldeira a gás natural	Caldeira a óleo combustível	Total
Mudanças climáticas	kg CO2 eq	13,940759	122,21613	150,66	396,3283
Depleção de Ozônio	kg CFC11 eq	0,000105169	1,79E-05	4,99E-05	0,000467
Formação de material particulado	kg PM2.5 eq	0,14877713	0,038623344	0,27963628	0,631637
Acidificação terrestre	kg SO2 eq	0,11719274	0,10178814	0,88444912	1,44538
Eutrofização de água doce	kg P eq	0,004562265	0,003478308	0,001794226	0,035296
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	194,45662	3,7654402	543,34782	844,1972
Uso da terra	m ² a crop eq	102,72881	0,053765001	0,047110887	103,2628
Depleção fóssil	kg oil eq	3,1373811	43,464287	49,46304	121,2587
Consumo de água	m ³	0,051432249	0,028603672	0,22005626	10,57904

Apêndices 7. Resultado da avaliação de impactos ambientais para unidade de processo de hidrólise usando diferentes ácidos.

Categorias de impacto	Unidade	Ácido Cítrico	Ácido Clorídrico (Padrão)	Ácido Nítrico
Mudanças climáticas	kg CO2 eq	336,75005	16,003019	19,984287
Depleção de Ozônio	kg CFC11 eq	0,000626795	1,27E-05	0,000599633
Formação de material particulado	kg PM2.5 eq	0,67126684	0,034526111	0,014741831
Acidificação terrestre	kg SO2 eq	1,8457613	0,054466807	0,065140567
Eutrofização de água doce	kg P eq	0,11327058	0,006620092	0,000676603
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	10,661787	0,48037271	0,038551405
Uso da terra	m2a crop eq	72,496249	0,09352107	0,007242414
Depleção fóssil	kg oil eq	73,170583	3,9742602	1,6465141
Consumo de água	m3	17,617111	0,37563919	0,10831694