

RECUPERAÇÃO DE COMPOSTOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DA FILTRAÇÃO DE EXTRATO DE RESÍDUO DE LARANJA (*Citrus sinensis*) POR MEMBRANAS MODIFICADAS SUPERFICIALMENTE

Andressa Custódio Murata (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Jumara Silva de Sousa (Coorientador). Email: pg55425@uem.br, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira (Orientador). E-mail: amsvieira@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Engenharias/Área: Engenharia Química/Tecnologia química

Palavras-chave: Ultrafiltração, compostos bioativos, membranas modificadas.

RESUMO

Os rejeitos cítricos são abundantes e ricos em compostos bioativos, representando uma importante fonte para aproveitamento sustentável. Este estudo avaliou membranas de polietersulfona modificadas com ácido sulfúrico, PEI, ácido tânico (TA) e óxido de grafeno (GO) para recuperação desses compostos de resíduos de laranja. As membranas foram caracterizadas quanto o *fouling*, análises físico químicas e caracterização da membrana. A M1 (TA 1 mg + GO 0,5 mg) apresentou maior permeabilidade e menor *fouling*. A M2 (TA 0,5 mg + GO 1 mg) destacou-se na retenção de bioativos. Ambas reduziram a turbidez, a intensidade de cor e a concentração de sólidos solúveis do permeado. A proporção TA/GO influenciou as propriedades, mostrando potencial na purificação de compostos cítricos.

INTRODUÇÃO

Os resíduos de processamento de cítricos, provenientes de cascas, sementes e polpa de frutas cítricas, apresentam pH entre 3 e 4, são ricos em matéria orgânica e água. Cerca de 50 a 60% das frutas não utilizadas no processamento geram esses resíduos orgânicos (SATARI; KARIMI, 2018). O subproduto das frutas cítricas também apresenta uma boa parte dos compostos fenólicos e é rico em bioativos e, portanto, a reutilização desses resíduos seria uma alternativa eficiente e ecologicamente correta, já que seriam descartados (RAFIQ *et al.*, 2018). Entretanto, a separação e purificação de compostos bioativos de suas fontes naturais é um procedimento complexo devido às matrizes complexas da molécula, tornando necessários estudos de métodos eficientes para sua aplicação industrial (CASSANO *et al.*, 2017).

O processo de separação por membrana (PSM) permite a passagem seletiva de solutos e é eficiente para tratar extratos e sucos, preservando suas propriedades. Entretanto, o *fouling* é o principal desafio, sendo a modificação da superfície da membrana um tipo de estratégia (NGO *et al.*, 2016). Portanto, o presente trabalho

tem como objetivo a separação por membrana para a recuperação de compostos e purificação de compostos bioativos do resíduo da laranja (*Citrus sinensis*).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos de laranja foram secos à 50 °C por 72 horas em uma estufa com circulação de ar (Sterilifer-Digital time). Em seguida, foram trituradas e padronizadas a 48 mesh. A extração foi realizada em banho ultrassônico utilizando água deionizada (15 g/L), mantida a 65 °C por 45 minutos. Em seguida, o extrato obtido foi centrifugado a 4000 rpm por 20 minutos.

As membranas de polietersulfona (PES) foram imersas em uma placa de Petri contendo água deionizada por 10 minutos. Em seguida, foram transferidas para o módulo de membranas em escala de bancada acoplado a um sistema de ar comprimido pressurizado e fluxo perpendicular à membrana. As soluções modificadoras foram filtradas sob uma pressão de 4 bar nesta ordem: solução de 10 mL H₂SO₄ a 10% (v/v); 23 µL de polietilenoimina (PEI) diluído em 10 mL de água deionizada e 30 mL da solução de Ác. Tânico-óxido de grafeno (OG).

A membrana modificada foi compactada por 30 min a 3 bar com água deionizada e, em seguida, sua permeabilidade hidráulica foi avaliada medindo-se o fluxo médio de água a 1, 2 e 3 bar.

As membranas modificadas foram identificadas como M1 [ácido sulfúrico + PEI + ácido tânico (1 mg) e OG (0,5 mg)] e M2 [ácido sulfúrico + PEI + ácido tânico (0,5 mg) e OG (1 mg)]. O desempenho das membranas foi avaliado através dos fluxos (J), representados pela Equação (1). Para os efeitos incrustante/*fouling* utilizaram-se os parâmetros: taxa de incrustação total (Ft), incrustação reversível (Fr), incrustação irreversível (Firr) e recuperação do fluxo (FRR), vistos nas Equações 2, 3, 4 e 5.

$$J = \frac{Q}{A} \quad (1)$$

$$F_t(\%) = \left(1 - \frac{Q_1}{Q_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$F_r(\%) = \left(\frac{Q_2 - Q_1}{Q_0}\right) \times 100 \quad (3)$$

$$F_{irr}(\%) = \left(\frac{Q_0 - Q_2}{Q_0}\right) \times 100 \quad (4)$$

$$FRR(\%) = \frac{Q_2}{Q_1} \times 100 \quad (5)$$

As amostras foram analisadas quanto à turbidez utilizando colorímetro (HACH, DR 890) e cor em espectrofotômetro UV-Vis (Hach, DR 6000) à 455 nm. Os teores de sólidos solúveis foram medidos utilizando um refratômetro (Milwaukee, MA 871). A determinação dos compostos fenólicos totais (TPC) foi realizada pelo método Folin-Ciocalteu em espectrofotômetro UV-vis (Hach, DR 6000) a 725 nm. A morfologia da superfície das membranas modificadas foi realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV), Shimadzu SS 550, com ampliação de 4.000x.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de permeabilidade mostraram que a membrana M1 apresentou permeabilidade de $179,06 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$, enquanto a M2 apresentou $35,05 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Acredita-se que o aumento da presença do OG na M2 pode ter reduzido o tamanho dos poros, diminuindo a permeabilidade da membrana. A M1 também apresentou maior recuperação de fluxo (%FRR = 92,02%), *fouling* reversível elevado (%FR = 80,43%) e menor *fouling* irreversível (%FIR = 7,98%), e um fator de incrustação total relativamente elevado (%FT = 88,41%). Já a M2 teve %FRR = 76,71%, %FR = 67,78%, %FIR = 23,29% e %FT = 91,07%. Isso se explica, provavelmente, pelo fechamento dos poros da M2, pela maior deposição de solutos e, conseqüentemente, pelo aumento da %FT e menor recuperação de fluxo (%FRR). Tais resultados demonstram que os modificadores depositados na membrana tiveram efeito positivo na ação *antifouling* (do NASCIMENTO *et al.*, 2023).

A remoção foi avaliada como a redução percentual do parâmetro do extrato para o permeado. As membranas reduziram a turbidez do permeado, indicando sua capacidade de remover partículas suspensas. Quanto ao teor de sólidos solúveis, ambas as membranas removeram cerca de 40 %, indicando retenção de compostos mais pesados. Houve também uma redução significativa da cor, indicando boa eficiência de clarificação do extrato. Os resultados foram evidenciados na Tabela 1.

Tabela 1: Porcentagem de remoção de turbidez, sólidos solúveis e cor.

Membrana	Turbidez (%)	TSS (%)	Cor (%)
M1	71,10	40	81,17
M2	80,40	40	79,84

Quanto aos compostos fenólicos, os resultados indicam que ambas as membranas foram capazes de reter a presença de bioativos, uma vez que uma menor quantidade foi permeada, como demonstrado na Tabela 2. Tais resultados também evidenciam que para esse parâmetro a M1 se destaca. Assim, pode-se inferir que as membranas em estudo possuem potencial capacidade na concentração de compostos bioativos.

Tabela 2: Resultados compostos fenólicos $\pm$ desvio padrão

Membrana	Permeado (mg)	Concentrado (mg)
M1	$0,9 \pm 0,06$	$1,06 \pm 0,07$
M2	$0,68 \pm 0,06$	$1,25 \pm 0,08$
Alimentação (mg)	$2,97 \pm 0,07$	

Os resultados do MEV, foram postos na Figura 1.

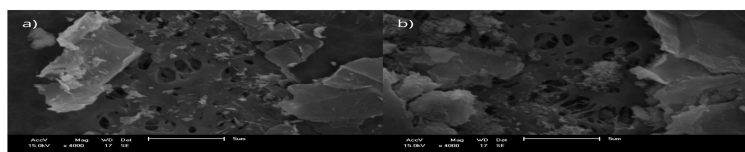


Figura 1 - Resultados do MEV com 4.000x para a) M1 e b) M2.

As imagens de MEV demonstram uma superfície rugosa, a qual pode ser atribuída à funcionalização do óxido de grafeno com o ácido tânico (do NASCIMENTO *et al.*, 2022), evidenciando que a modificação das membranas ocorreu efetivamente.

CONCLUSÕES

A membrana de PES foi capaz de ser modificada com óxido de grafeno funcionalizada com ácido tânico. Os desempenhos das membranas demonstraram o efeito *antifouling*, o que evidencia a eficácia dos modificadores na superfície das mesmas. Os resultados apontam que as membranas modificadas apresentam seletividade quanto a compostos fenólicos, assim como uma melhora no permeado quanto aos parâmetros de cor, turbidez e sólidos solúveis. Desse modo, acredita-se que o estudo apresentou uma proposta promissora para a valorização de compostos bioativos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente ao CNPq e a Fundação Araucária pela bolsa concedida. À UEM, ao grupo de pesquisa do LGCPA e ao COMCAP por toda estrutura e apoio durante a pesquisa.

REFERÊNCIAS

CASSANO, Alfredo *et al.* Effect of polyphenols-membrane interactions on the performance of membrane-based processes. A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 351, p. 45-75, 2017.

DO NASCIMENTO, Nicole Novelli *et al.* Valorization of soybean oil residue through advanced technology of graphene oxide modified membranes for tocopherol recovery. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 100, n. 12, p. 3736-3749, 2022.

DO NASCIMENTO, Nicole Novelli *et al.* Innovative strategy to improve β -carotene recovery from carrot peel extracts: ultrafiltration with layer-by-layer graphene oxide membrane coating. **Observatório de la Economía Latinoamericana**, v. 21, n. 12, p. 27115-27137, 2023.

NGO, Thu Hong Anh *et al.* Surface modification of polyamide thin film composite membrane by coating of titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 1, n. 4, p. 468-475, 2016.

RAFIQ, Shafiya; KAUL, Rajkumari; SOFI, S. A.; BASHIR, Nadia; NAZIR, Fiza; NAYIK, Gulzar Ahmad. Citrus peel as a source of functional ingredient: A review. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, v. 17, n. 4, p. 351–358, 2018.

34º Encontro Anual de Iniciação Científica
14º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



12 e 13 de novembro de 2025

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.