



Valorização dos resíduos da cebola através da extração assistida por micro-ondas

Palavras-Chave: *Allium cepa* L., MAE, Resíduos, Compostos Bioativos

Autores:

Felipe Eiji Kuwano, FEA - UNICAMP

Felipe de Andrade Maia, FEA - UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Henrique Fasolin (orientador), FEA - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A cebola (*Allium cepa* L.) tem sido cultivada e apreciada ao longo dos séculos, atravessando gerações e culturas, sendo um dos vegetais mais consumidos e produzidos no mundo (LEITE, 2012). Em 2021, a produção mundial de cebolas atingiu 106 milhões de toneladas, onde o Brasil ocupa a 14ª posição entre os maiores produtores dessa hortaliça (FAOSTAT, 2021). No entanto, a produção e manipulação da cebola geram resíduos que correspondem a aproximadamente 15% do total produzido (ROLDÁN *et al.*, 2008). Esses resíduos incluem cascas, camadas externas, raízes, a parte superior e inferior, além de bulbos pequenos, malformados ou danificados. O biorrefino desses resíduos é uma solução promissora para esse problema, uma vez que são ricos em compostos bioativos (KUMAR *et al.*, 2022). Nesse contexto, o aproveitamento dos resíduos de cebola amarela e a recuperação desses compostos bioativos estão associados a uma cadeia produtiva mais sustentável, redução do impacto ambiental, desenvolvimento da economia circular, entre outros benefícios.

A extração assistida por micro-ondas (MAE – *Microwave-assisted extraction*) apresenta-se como uma alternativa sustentável e eficiente para uma maior extração dos compostos bioativos, uma vez que comparado a metodologias convencionais possui tempo reduzido e pequeno volume de solvente requerido (LETÉLLIER e BUDZINSKI, 1999). Em decorrência do exposto, o presente trabalho teve a finalidade de avaliar os efeitos da extração assistida por micro-ondas em relação ao rendimento global, compostos fenólicos, fenólicos totais, teor de quercetina e atividade antioxidante de extratos obtidos a partir das cascas da cebola amarela (*Allium cepa* L.).

METODOLOGIA:

Aquisição da matéria-prima e preparação da amostra

As cascas de cebola, naturalmente tratadas como resíduo, foram coletadas no Centro Estadual de Abastecimento (CEASA) de Campinas (São Paulo, Brasil). As cascas foram moídas em moinho de facas (Marconi, modelo MA340, Piracicaba, Brasil) e armazenadas a vácuo sob congelamento (-18°C) até o momento da sua utilização. Álcool etílico 99,5% (Merck, Alemanha) foi utilizado como solvente de extração. Os demais reagentes utilizados eram de grau analítico.

Extração assistida por micro-ondas

A otimização da extração assistida por micro-ondas foi realizada em uma plataforma de extração assistida por micro-ondas Ethos X (Milestone, Itália) através de um delineamento composto central rotacional de quarta ordem (DCCR) (2³). Os intervalos das variáveis independentes foram potência (26 – 245 W), tipo de solvente (solução aquosa pura ou com até 100% de etanol) e proporção matriz:solvente (1:11,6 – 1:28,4). O tempo foi fixado em 10 minutos e a frequência das micro-ondas de 2,5 GHz. Os extratos obtidos foram secos e armazenados até sua caracterização. Os principais efeitos das variáveis independentes na composição do extrato foram avaliados por meio do software *Protimiza Experimental Design* (PROTIMIZA, 2014).

Caracterização dos extratos

Os extratos obtidos pela extração assistida por micro-ondas foram analisados quanto ao rendimento global e conteúdo de fenólicos totais pelo método colorimétrico Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ORTHOFER; LAMUELA-RAVENTÓS, 1999), o teor de flavonoides totais pelo método de Dowd adaptado (ARVOUET-GRAND *et al.*, 2019) e teor de quercetina por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) seguindo a metodologia descrita por Zabot e Meireles (2016). A atividade antioxidante foi avaliada de acordo com a metodologia proposta por Re *et al.* (1999) utilizando o radical ABTS e pela metodologia FRAP descrita por Benzie e Strain (1996).

Validação do modelo e otimização do tempo de extração

A validação das condições de processo foi feita a partir da análise dos resultados quantitativos e estatísticos dos compostos bioativos feitos anteriormente, assim indicando uma condição ótima para o processo em que há uma máxima extratibilidade dos compostos bioativos. Em conjunto, foi-se realizado também a cinética de extração para determinar o tempo ideal de extração no MAE em que os compostos bioativos se encontram em concentrações máximas. Ambas as otimizações foram testadas de modo a realizar novamente as análises quantitativas e estatísticas dos compostos bioativos para sua validação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Os resultados provenientes das análises do conteúdo de fenólicos totais (CFT), teor de flavonoides totais (TFT), antioxidantes (FRAP e ABTS), teor de quercetina (TQ) e rendimento estão apresentados na Tabela 1. Uma análise preliminar da tabela indica que maiores potências apresentam efeito positivo nos resultados de extração.

Os resultados obtidos também mostram que a extração assistida por micro-ondas apresentou rendimento superior comparado com outras técnicas de extração. Lee *et al.* (2014) que obtiveram um extrato com conteúdo de flavonoides de 2,3 mg QE/g de casca de cebola utilizando agitação convencional por 3 horas, com metanol como solvente. Já Jang *et al.* (2013) obtiveram um extrato rico em flavonoides, com 11,08 mg QE/g de casca de cebola utilizando banho de ultrassom por 36 minutos, com etanol 60% como solvente. Isso faz com que essa técnica se mostre promissora na obtenção de extratos de matrizes vegetais.

Tabela 1 – Resultados das análises do conteúdo de fenólicos totais, flavonoides totais, teor de quercetina, atividade antioxidante e rendimento global mensurados para os diferentes ensaios.

ENSAIO	CFT (mg EAG/g b.s.)	TFT (mg EQ/g b.s.)	ABTS (μ mol trolox/g b.s.)	FRAP (μ mol trolox/g b.s.)	TQ (mg/g b.s.)	Rendimento (%)
1	32,74 \pm 1,34*	45,54 \pm 1,00	179,10 \pm 19,29	164,03 \pm 13,54	5,26 \pm 0,07	12,20
2	41,81 \pm 1,06	137,34 \pm 11,95	333,37 \pm 55,87	247,46 \pm 17,16	7,36 \pm 0,08	19,13
3	39,18 \pm 0,40	72,50 \pm 2,11	316,76 \pm 44,69	202,30 \pm 15,45	8,55 \pm 0,20	10,06
4	45,18 \pm 3,57	121,54 \pm 12,80	305,21 \pm 21,10	267,54 \pm 20,40	9,41 \pm 0,20	20,25
5	39,26 \pm 1,73	85,31 \pm 1,88	149,07 \pm 27,80	149,93 \pm 4,40	6,29 \pm 0,10	18,59
6	54,57 \pm 2,42	136,62 \pm 8,84	277,66 \pm 38,04	230,32 \pm 13,13	8,11 \pm 0,08	13,96
7	57,17 \pm 2,95	95,93 \pm 2,62	239,61 \pm 45,28	189,73 \pm 9,88	9,73 \pm 0,19	16,82
8	66,90 \pm 4,83	117,99 \pm 1,24	285,20 \pm 41,98	229,64 \pm 16,47	10,47 \pm 0,15	19,79
9	44,70 \pm 1,02	71,43 \pm 1,42	205,43 \pm 50,67	154,84 \pm 13,99	7,55 \pm 0,09	17,41
10	68,14 \pm 4,01	170,16 \pm 11,68	336,67 \pm 36,28	248,56 \pm 19,80	9,45 \pm 0,17	15,99
11	72,89 \pm 2,39	145,45 \pm 10,42	314,46 \pm 18,02	126,98 \pm 8,32	7,45 \pm 0,12	13,58
12	78,89 \pm 4,24	137,86 \pm 6,90	332,16 \pm 61,93	244,81 \pm 11,02	10,61 \pm 0,92	19,83
13	43,33 \pm 4,31	66,27 \pm 1,45	270,46 \pm 51,69	244,48 \pm 11,17	7,45 \pm 0,03	16,62
14	31,28 \pm 0,92	78,61 \pm 1,21	151,82 \pm 53,74	114,55 \pm 8,81	7,37 \pm 0,08	16,57
15	61,38 \pm 0,85	141,18 \pm 7,07	260,27 \pm 29,85	249,56 \pm 12,07	8,86 \pm 0,33	17,93

16	59,40 ± 0,13	143,72 ± 4,42	329,73 ± 59,02	261,92 ± 15,57	9,47 ± 0,20	19,40
17	64,14 ± 6,40	147,97 ± 10,66	272,75 ± 21,74	234,18 ± 22,55	9,12 ± 0,03	15,17

*Todos os resultados foram obtidos por meio de média (n = 3) ± desvio padrão.

Após a realização da ANOVA foram geradas as superfícies de resposta com nível de significância 10% ($p < 0,01$) (Figura 1 e 2). Para CFT (Figura 1), apenas os efeitos quadráticos da potência e a % de etanol foram estatisticamente significativas, apresentando um efeito negativo com um $R^2 = 0,65$. O maior conteúdo de CFT foi obtido na maior potência e com 50% de etanol. Em geral o aumento da potência leva a maiores rendimentos de extração, uma vez que ocasiona o aumento, uma vez que promove o aquecimento interno, levando ao aumento da pressão no interior da célula, causando ruptura da parede celular e permitindo a entrada do solvente e a liberação dos compostos (MIRZADEH; ARIANEJAD; KHEDMAT, 2020). Contudo, uma potência operacional acima do ideal ocasionará num aumento demasiado da temperatura, levando à redução do rendimento devido à degradação de compostos termo sensíveis.

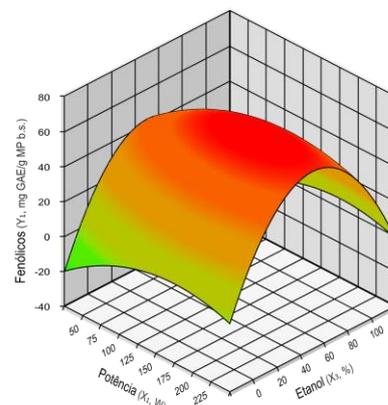


Figura 1 - Superfície de resposta para compostos fenólicos totais

Em relação ao solvente utilizado, a polaridade foi um fator determinante no rendimento de compostos bioativos nos extratos, visto que, alguns compostos fenólicos presentes na casca de cebola possuem polaridade relativamente alta, como alguns ácidos fenólicos, onde soluções hidroalcoólicas a 40%-60% promovem extratos com maior qualidade desses compostos (ALARA; ABDURAHMAN; UKAEGBU, 2021).

Para o TFT, foi obtido um R^2 foi de 97% e as variáveis significativas foram potência (efeito linear e quadrático), tipo de solvente (efeito linear e quadrático), bem como suas interações (Figura 2). Além disso, a interação entre a razão matriz:solvente e potência também foi significativa. Todos os efeitos foram negativos com exceção dos efeitos lineares. mesmas condições foram observadas (maior potência e 50% de etanol). As condições ótimas foram as mesmas obtidas para os compostos fenólicos (245 W e 50% de etanol) somado a razão matriz:solvente de 1:12. Resultado similar foi observado para a quercetina, flavonoide majoritário nas cascas de cebola.

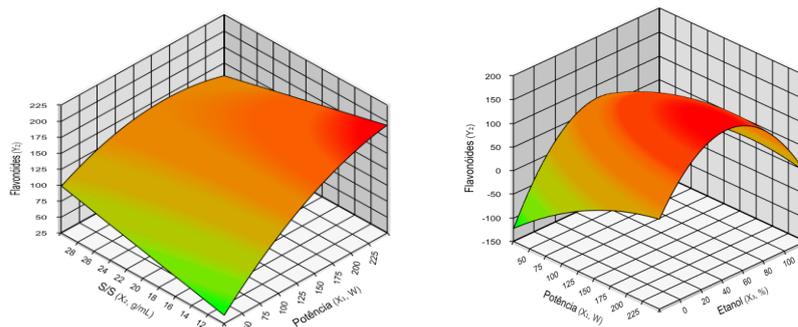


Figura 2 - Superfície de resposta para flavonoides totais

A atividade antioxidante de um extrato é decorrente dos compostos bioativos presentes. A casca de cebola se destaca como fonte de compostos antioxidantes, pois seu elevado teor de quercetina desempenha atividade antioxidante de forma eficaz. Isso se reflete nos altos valores de atividade antioxidante (Tabela 1). Ambos os métodos ABTS e FRAP apresentaram valores altos de atividade antioxidante e a análise dos dados levaram coeficientes de regressão satisfatórios. As condições otimizadas acompanharam os resultados obtidos para os CFT e TFT, uma vez que a quercetina é um flavonoide, que por sua vez pertence a uma classe dos compostos fenólicos.

Os resultados da validação e a cinética para otimização o tempo encontram-se na Tabela 2. Os resultados foram validados, uma vez que os dados apresentaram baixa variação em relação aos modelos obtidos através das superfícies de resposta. Analisando a cinética de extração dos tempos de 1 minuto a 10 minutos foi perceptível um aumento inicial dos compostos nos extratos seguidos de uma pequena variação em torno de um máximo. Essa variação é decorrente da forma como foi realizada essa análise, uma vez que foram feitas análises individuais para cada tempo. Todavia é perceptível um aumento na concentração de CFT e TFT até aproximadamente 7 minutos de extração, seguido de uma queda dos valores obtidos que pode estar relacionado a uma degradação dos compostos bioativos.

Todavia, para a atividade antioxidante ocorre uma queda dos valores obtidos por ABTS após 1 minuto de extração. Isso deve-se ao fato de que, além dos compostos fenólicos clássicos que estão presentes na casca da cebola, como a quercetina, também se tem a presença de outros compostos antioxidantes, como os ácidos fenólicos, que são compostos termossensíveis (CELANO *et al.*, 2021). Por esse motivo esse comportamento foi observado para o resultado de ABTS, uma vez que é indicado para compostos polares, como ácidos fenólicos.

Por outro lado, o método FRAP é indicado para substâncias menos polares, como a classe dos flavonoides, representado pela quercetina no caso da casca da cebola. Nesse caso, não houve uma diminuição significativa no início da extração, acompanhando o aumento de TFT até cerca de 7 minutos. Lombard *et al.* (2005) simularam processos que envolvem calor comumente utilizados na indústria alimentícia para a avaliação do comportamento do teor de quercetina presente na cebola durante o processamento. Foi observado que saltear em óleo de girassol (93°C por 5 minutos), assar (176°C por 15 minutos) e ferver (100°C por 5 minutos) ocasionou em uma perda de quercetina de apenas 12,6%, 1,3% e 18,8%, respectivamente. Com esses resultados, é possível concluir que a estrutura da quercetina possui boa tolerância frente a elevadas temperaturas, em um curto intervalo de tempo.

Tabela 2 – Resultados das análises do conteúdo de fenólicos totais, flavonoides totais, teor de quercetina, atividade antioxidante mensurados para os diferentes ensaios.

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO					
ENSAIO*	CFT (mg EAG/g b.s.)	TFT (mg EQ/g b.s.)	ABTS (μ mol trolox/g b.s.)	FRAP (μ mol trolox/g b.s.)	TQ (mg/g b.s.)
1	54,92 \pm 6,63	414,04 \pm 27,24	992,37 \pm 41,56	205,75 \pm 7,52	11,89 \pm 0,13
2	60,89 \pm 1,10	421,48 \pm 6,60	1076,77 \pm 5,94	212,18 \pm 1,20	11,86 \pm 0,18
3	59,27 \pm 4,50	417,52 \pm 16,53	1039,83 \pm 29,27	209,59 \pm 7,67	12,19 \pm 0,20
CINÉTICA DE EXTRAÇÃO					
TEMPO**	CFT (mg EAG/g b.s.)	TFT (mg EQ/g b.s.)	ABTS (μ mol trolox/g b.s.)	FRAP (μ mol trolox/g b.s.)	TQ (mg/g b.s.)
15 s	52,61 \pm 2,06	224,73 \pm 3,49	428,29 \pm 32,39	239,08 \pm 28,62	6,03 \pm 0,00
30 s	58,50 \pm 2,59	225,82 \pm 4,47	489,49 \pm 16,82	244,36 \pm 26,48	6,03 \pm 0,00
45 s	62,59 \pm 4,85	233,92 \pm 10,12	470,98 \pm 36,62	217,03 \pm 10,13	6,03 \pm 0,00
1 min.	83,26 \pm 6,08	257,15 \pm 13,23	193,38 \pm 78,15	294,45 \pm 10,30	7,54 \pm 0,00
2 min.	90,15 \pm 3,01	256,26 \pm 4,69	155,97 \pm 41,13	304,56 \pm 14,93	7,54 \pm 0,00
3 min.	86,52 \pm 4,64	279,04 \pm 8,14	171,36 \pm 8,78	333,79 \pm 29,95	7,54 \pm 0,00
4 min.	95,02 \pm 4,73	287,31 \pm 11,70	206,21 \pm 25,24	318,84 \pm 8,43	7,54 \pm 0,00
5 min.	90,04 \pm 2,58	290,20 \pm 16,39	215,24 \pm 15,98	335,40 \pm 11,68	7,54 \pm 0,00
6 min.	85,28 \pm 5,91	272,56 \pm 24,79	252,56 \pm 33,39	345,48 \pm 19,49	7,54 \pm 0,00
7 min.	103,53 \pm 6,53	307,07 \pm 22,74	260,35 \pm 22,44	371,16 \pm 11,51	7,54 \pm 0,00
8 min.	92,92 \pm 2,05	273,42 \pm 2,56	229,48 \pm 44,27	351,12 \pm 7,29	7,54 \pm 0,00

9 min.	95,06 ± 2,94	280,24 ± 23,92	295,18 ± 37,06	357,46 ± 11,04	7,54 ± 0,00
10 min	98,34 ± 3,30	293,99 ± 15,17	271,88 ± 59,97	386,31 ± 11,38	7,54 ± 0,00

*Os resultados foram obtidos por meio de média (n = 3) ± desvio padrão. **Os resultados foram obtidos por meio de média (n = 4) ± desvio padrão.

CONCLUSÕES:

As análises dos resultados permitiram concluir que a extração assistida por micro-ondas é uma estratégia eficiente que permite a obtenção dos compostos bioativos e antioxidantes em altas concentrações com um baixo tempo de atuação, baixo uso de energia, e principalmente o pequeno volume de solvente requerido. Os resultados mostram que a potência, e o tipo de solvente exercem influência na eficiência da extração, bem como na qualidade do extrato obtido. Todavia, a potência está relacionada com o aumento temperatura durante o processo de extração e, a exposição prolongada levou à degradação dos compostos termossensíveis e conseqüentemente diminuição da atividade antioxidante. Portanto, é de suma importância modular os parâmetros de extração para adequar à composição de diferentes matrizes vegetais.

BIBLIOGRAFIA

- ALARA, Oluwaseun Ruth; ABDURAHMAN, Nour Hamid. Microwave-assisted extraction of phenolics from Hibiscus sabdariffa calyces: Kinetic modelling and process intensification. **Industrial Crops and Products**, v. 137, p. 528-535, 2019.
- ARVOUET-GRAND, A. *et al.* Standardization of propolis extract and identification of principal constituents. **Journal de pharmacie de Belgique**, v. 49, n. 6, p. 462-468, 1994.
- BENZIE, Iris FF; STRAIN, John J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. **Analytical biochemistry**, v. 239, n. 1, p.70-76, 1996.
- CELANO, R. *et al.* Onion Peel: Turning a Food Waste into a Resource. **Antioxidants**, v. 10, n. 2, p. 304, 16 fev. 2021.
- FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS STATISTICS. **Crops and livestock products**, 2021. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>. Acesso em: 15 julho 2024.
- JANG, M. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of quercetin from onion solid wastes. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 48, n. 2, p. 246–252, fev. 2013.
- KUMAR, Manoj *et al.* Onion (*Allium cepa* L.) peels: A review on bioactive compounds and biomedical activities. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 146, p. 112498, 2022.
- LEE, K. A. *et al.* Antioxidant activities of onion (*Allium cepa* L.) peel extracts produced by ethanol, hot water, and subcritical water extraction. **Food Science and Biotechnology**, v. 23, n. 2, p. 615–621, 30 abr. 2014.
- LEITE, D. L. Manejo e conservação de recursos genéticos de cebola (*Allium cepa*) na Embrapa clima temperado. **Circular Técnica 1**. ed. Pelotas – RS, 2012.
- LETELLIER, M.; BUDZINSKI, H. Microwave assisted extraction of organic compounds. **Analisis**, v. 27, n. 3, p. 259-270, 1999.
- LOMBARD, K. *et al.* Quercetin in onion (*Allium cepa* L.) after heat-treatment simulating home preparation. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 6, p. 571–581, set. 2005.
- MIRZADEH, M.; ARIANEJAD, M. R.; KHEDMAT, L. Antioxidant, antiradical, and antimicrobial activities of polysaccharides obtained by microwave-assisted extraction method: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, p. 115421, 2020.
- PROTIMIZA. **Protimiza experimental design**. Campinas: PROTIMIZA, 2014. Versão 1. Disponível em: <https://experimental-design.protimiza.com.br/>. Acesso em: 15 julho 2024.
- RE, Roberta *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free radical biology and medicine**, v. 26, n. 9-10, p. 1231-1237, 1999.
- ROLDÁN, Eduvigis *et al.* Characterisation of onion (*Allium cepa* L.) by-products as food ingredients with antioxidant and antibrowning properties. **Food Chemistry**, v. 108, n. 3, p. 907-916, 2008.
- SINGLETON, Vernon L.; ORTHOFER, Rudolf; LAMUELA-RAVENTÓS, Rosa M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. In: **Methods in enzymology**. Academic press, 1999. p. 152-178.
- ZABOT, Giovani L.; MEIRELES, M. Angela A. On-line process for pressurized ethanol extraction of onion peels extract and particle formation using supercritical antisolvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 110, p. 230-239, 2016.