

OBTENÇÃO DE FLAVONOIDES A PARTIR DE BIOMASSA CITRICA E SÍNTESE DE DERIVADOS

Henrique Ribeiro de Jesus¹, Pamela Leal Lima², Queila Maria Rocha de Oliveira³, Simone Andrade Gualberto⁴, Carla Larissa Costa Meira⁴, Mauricio Moraes Victor⁵

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo extrair a hesperidina da biomassa de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck), que foi utilizada como substrato para diversas modificações. A hesperidina foi oxidada fornecendo a diosmina que, por sua vez, foi hidrolisada para obter a diosmetina, um flavonoide de alto valor econômico. Os estudos de reatividade do anel A desses flavonoides foram realizados utilizando a diosmetina, produzida pela biomassa, e um padrão alimentício de crisina, escolhida pela sua similaridade estrutural. Por meio de reações via mecanoquímica, foram isolados os produtos di-clorados nas posições 6 e 8 do anel A, numa metodologia rápida, barata e de concomitante aos princípios da química verde.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa, laranja, flavonoides, semissíntese

OBTAINING FLAVONOIDS FROM CITRUS BIOMASS AND SYNTHESIS OF DERIVATIVES

ABSTRACT

This work aimed to extract hesperidin from orange biomass (*Citrus sinensis* L. Osbeck), which was used as a substrate for various modifications. Hesperidin was oxidized to yield diosmin, which in turn was hydrolyzed to obtain diosmetin, a flavonoid of high economic value. Reactivity studies of the A-ring of these flavonoids were carried out using diosmetin, produced from the biomass, and a food-grade standard of chrysin, chosen for its structural similarity. Through mechanochemical reactions, dichlorinated products at positions 6 and 8 of the A-ring were isolated, in a fast, low-cost methodology aligned with the principles of green chemistry.

KEYWORDS: Biomass, orange, flavonoids, semissynthesis

INTRODUÇÃO

O Brasil é reconhecido mundialmente como o maior produtor de laranja (*Citrus sinensis* L. Osbeck) de laranjas do mundo, apenas em 2024 foram produzidas 15.688.409 toneladas da fruta, com um valor 29.499.994 mil reais. A valoração da

¹ Graduando em Ciências Biológicas da UESB

² Graduanda em Química com Atribuições Tecnológicas da UESB

³ Graduanda em Química da UESB

⁴ Docente e pesquisadora vinculada ao Departamento de Ciências Exatas e Naturais da UESB

⁵ Docente e pesquisador vinculado ao Instituto de Química da UFBA

laranja também vem aumentando desde 2020, indicando aumento na demanda do mercado. O maior produtor é o estado de São Paulo, seguido por Minas Gerais, Paraná, Bahia e Sergipe (IBGE, 2025; UNITED STATES, 2025). Grande parte da produção é destinada à exportação e produção do suco que é muito valorizado, enquanto uma parcela fica no mercado interno seja para produção de suco ou consumo *in natura*.

Na produção do suco aproximadamente 50% do fruto é descartado no processo, gerando resíduos de frutas cítricas (Rezzadori; Benedetti; Amante, 2012; Z. Cypriano et al., 2017). Esses subprodutos do processo produtivo podem ser utilizados de diferentes maneiras, dentre elas enfatiza-se o uso para extração de compostos bioativos, dentre estes os flavonoides se destacam.

Flavonoides são compostos polifenólicos bioativos produzidos por um amplo espectro de plantas através do metabolismo secundário. A hesperidina é um flavonoide que exibe um amplo espectro de atividades e está presente em maior quantidade nos tecidos do albedo (mesocarpo) da laranja (Choi; Lee; Lee, 2022; Pyrzynska, 2022; Simões et al., 2021). Outro flavonoide com amplo espectro de atividades é a crisina, obtida principalmente do maracujá (*Passiflora Caerulea*). Flavonoides podem ser utilizados como substrato para modificações sintéticas, dando origem a novos compostos. Tendo isso em mente, o presente trabalho teve por objetivo utilizar os flavonoides hesperidina e crisina como substrato para modificações estruturais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Química Orgânica e de Alimentos da UESB – Itapetinga. As análises por FTIR e RMN ¹H foram realizadas, respectivamente, no Laboratório de Leite e Derivados (UESB) e no Laboratório de RMN de Goiás.

Obtenção da hesperidina e crisina

Biomassa de laranja foi coletada, e o albedo separado. 50 g de albedo passaram por duas extrações com etanol (200 mL), sob refluxo por 1 h e 30 min, respectivamente. A solução foi concentrada em rotaevaporador e adicionado 30 mL de água destilada. A suspensão foi aquecida a 50–60 °C por 15 min, ainda quente no funil de bromo com 5 mL de diclorometano foi agitada. A fase orgânica foi descartada e os sólidos filtrados a vácuo, resultando em 0,238 g de hesperidina (HDN). O padrão de crisina foi adquirido em uma farmácia de manipulação do comércio local, com grau de pureza desconhecido.

Síntese de derivados

Síntese da diosmina: Em um balão, a HDN (0,105 g) junto a iodo (0,039 g) e piridina seca (0,6 mL) foi aquecida em banho de óleo a 95 °C sob refluxo por 15 horas.

A solução foi lavada com solução saturada de tiosulfato de sódio e água destilada, respectivamente. Após filtrar, obteve-se a diosmina (DMN) (0,48 g). Para hidrólise, DMN (1 g) foi dissolvida em etileno glicol (10 mL) com adição de H_2SO_4 (0,5 mL). A mistura foi aquecida a 100 °C por 3 horas. Após verter em gelo picado, o precipitado foi filtrado e purificado por cromatografia em coluna (acetona:hexano como eluentes). Obteve-se 0,4 g de diosmetina (DMT).

No almofariz foram macerados por 2 h, 1 mmol de crisina e 0,3 mmol de Ácido tricloroisocianúrico (AtCl). Após foram adicionados 30 mL de clorofórmio, em seguida 10 mL de solução de $NaHCO_3$ e então coletou-se a fase orgânica em funil de bromo e purificou-se por coluna cromatográfica. O mesmo procedimento foi feito com a DMT usando 0,33 mmol de DMT e 0,22 mmol de AtCl, e substituindo o clorofórmio por acetato de etila.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A HDN foi caracterizada por FT-IR e P.F (256 °C) obtida com rendimento (R) de 1%, compatível com o descrito pela literatura, 250-256 °C. Quando oxidada à DMN obteve-se um composto marrom claro seu P.F. também se mostrou compatível com a literatura (276-278 °C) indicando alto grau de pureza, com R=48%. Após hidrólise da DMN obteve-se a DMT com R=40% e P.F menor (246-253°C) corroborando com a literatura (253-254°C), a CCD mostrou um R_f de 6,48 para o hidrolisado enquanto o composto glicosilado caracteristicamente fica preso a base por ser muito polar. Analisando e comparando os espectros dos compostos percebe-se uma redução no número de onda característico de ligações C-O entre 1000-1200 cm^{-1} , um grupo diferencial cuja redução demonstra a retirada do açúcar, os espectros no IV dos compostos demonstraram os estiramentos característicos C=O (1650-1850 cm^{-1}), OH (3200-3650 cm^{-1}), C=C (1600 cm^{-1}) e foram compatíveis com a literatura (Victor et al., 2021a, 2021b).

O espectro de RMN 1H da crisina e da 6,8-diclorocrisina (R=30%) apontam a eficiência na cloração do anel A, evidenciado pela perda dos singletos H_6 e H_8 , onde é característico de se ocorrer uma vez que o anel A (fenólico) dos flavonoides apresenta alta reatividade (Yang et al., 2019). O rendimento baixo pode estar atribuído ao tempo de maceração ou degradação devido ao fato de que a reação é muito exotérmica. A DMT di-clorada também foi isolada, num perfil cromatográfico diferente do substrato de partida. Dados espectroscópicos de FT-IR e RMN estão em andamento para a caracterização da estrutura química obtida.

CONCLUSÕES

Conclui-se que através da HDN obteve-se um composto de maior valor econômico, que serviu de substrato para cloração cujo ainda requer mais análises para caracterização, por outro lado a crisina apresentou resultados positivos para a cloração gerando um flavonoide derivado por um método mais limpo e que adere melhor aos princípios da química verde. Posteriormente serão estudadas as atividades biológicas desses compostos, a fim de encontrar aplicações químicas e biotecnológicas para estes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHOI, Sung-Sook; LEE, Sun-Hyung; LEE, Kyung-Ae. A Comparative Study of Hesperetin, Hesperidin and Hesperidin Glucoside: Antioxidant, Anti-Inflammatory, and Antibacterial Activities In Vitro. **Antioxidants**, v. 11, n. 8, p. 1618, ago. 2022.

IBGE. **Produção de Laranja no Brasil**. site institucional. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/laranja/br>>. Acesso em: 28 set. 2025.

PYRZYNSKA, Krystyna. Hesperidin: A Review on Extraction Methods, Stability and Biological Activities. **Nutrients**, v. 14, n. 12, p. 2387, jan. 2022.

REZZADORI, K.; BENEDETTI, S.; AMANTE, E. R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 4, p. 606–614, 1 out. 2012.

SIMÕES, Cláudia Maria Oliveira *et al.* **Farmacognosia: Do Produto Natural ao Medicamento**. [S.l.]: Artmed, 2021.

UNITED STATES. **Production - Oranges**. Disponível em: <<https://www.fas.usda.gov/data/production/commodity/0571120>>. Acesso em: 28 set. 2025.

VICTOR, Mauricio M. *et al.* A High-Yield Process for Extraction of Hesperidin from Orange (*Citrus sinensis* L. osbeck) Peels Waste, and Its Transformation to Diosmetin, A Valuable and Bioactive Flavonoid. **Waste and Biomass Valorization**, v. 12, n. 1, p. 313–320, 1 jan. 2021a.

VICTOR, Mauricio M. *et al.* Employment of biomass in undergraduate organic chemistry experimental classes: extraction of flavonoids from citrus fruit peel waste. **Química Nova**, v. 43, p. 1522–1528, 22 fev. 2021b.

YANG, Xin *et al.* Dietary Flavonoids Scavenge Hypochlorous Acid via Chlorination on A- and C-Rings as Primary Reaction Sites: Structure and Reactivity Relationship. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 67, n. 15, p. 4346–4354, 17 abr. 2019.

Z. CYPRIANO, Daniela *et al.* Orange Biomass By-products. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 176–191, 2017.