



EXTRAÇÃO VERDE DE COMPOSTOS FENÓLICOS DE SUBPRODUTOS

## DO ARAÇÁ VERMELHO E AMARELO

N. D. Lima<sup>1</sup>, B. R. S. M Wanderley<sup>2</sup>, L. Vitali<sup>3</sup>, C. B. Fritzen-Freire<sup>4</sup>, R. D.M. C Amboni<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brazil.

E-mail: (nataliaduartelima@gmail.com)

<sup>2</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brazil.

E-mail: (brunarafaelawanderley@gmail.com)

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Federal University of Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brazil. E-mail:

(luciano.vitali@ufsc.br)

<sup>4</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brazil.

E-mail: (carlise.freire@ufsc.br)

<sup>5</sup> Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, Brazil.

E-mail: (renata.amboni@ufsc.br)

**RESUMO** – Este estudo investigou o perfil fenólico de subprodutos do araçá vermelho e amarelo (*Psidium cattleianum* Sabine) obtidos por extração assistida por ultrassom com etanol 60% e com o solventes eutéctico natural profundo (NADES) ChCl:Gly (cloreto de colina:glicerol), seguido de caracterização por LC-ESI-MS/MS. Foram quantificados 27 compostos no araçá amarelo com o NADES e 24 com solução hidroalcoólica (EtOH/H<sub>2</sub>O 60%, v/v), enquanto que no vermelho foram 25 e 24 compostos, respectivamente, para o extrato NADES e EtOH/H<sub>2</sub>O 60%. Os extratos obtidos com NADES apresentaram maiores concentrações de ácidos fenólicos (ácido gálico, ferúlico e sirínico) e flavonoides (catequina e isoquercetina), em comparação com o etanol 60% em ambos morfotipos. Esses resultados corroboram com o potencial dos NADES como uma alternativa sustentável e eficiente para a extração de compostos bioativos de subprodutos do araçá, contribuindo para a valorização desses resíduos na indústria alimentícia e farmacêutica.

**ABSTRACT** – This study investigated the phenolic profile of extracts from the by-products of red and yellow araçá (*Psidium cattleianum* Sabine), obtained through ultrasound-assisted extraction with 60% (v/v) ethanol and the deep natural eutectic solvent (NADES) ChCl:Gly (choline chloride:glycerol), followed by characterization by LC-ESI-MS/MS. Twenty-seven compounds were quantified in the yellow araçá with NADES and 24 in the hydroalcoholic solution (EtOH/H<sub>2</sub>O 60%, v/v), while in the red araçá, there were 25 and 24 compounds, respectively, for the NADES extract and EtOH/H<sub>2</sub>O 60%. The extracts obtained with NADES showed higher concentrations of phenolic acids (gallic acid, ferulic acid, and sirinic acid) and flavonoids (catechin and isoquercetin) compared to 60% ethanol (p<0.05) in both morphotypes. These results corroborate the potential of NADES as a sustainable and efficient alternative for extracting bioactive compounds from araçá by-products, contributing to the valorization of this waste in the food and pharmaceutical industries.

**PALAVRAS-CHAVE:** extração verde; resíduo; perfil fenólico; *Psidium cattleianum*.



KEYWORDS: green extraction; residue; phenolic profile; *Psidium cattleianum*.

## 1. INTRODUÇÃO

As espécies da família Myrtaceae, especialmente do gênero *Psidium* L., destacam-se pelo potencial na prevenção de doenças e benefícios fisiológicos (FERREIRA MACEDO *et al.*, 2022). Os morfotipos amarelo e vermelho do araçá apresentam elevado conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante (DOS SANTOS PEREIRA *et al.*, 2018; LOPES, SILVA, 2018; VINHOLES *et al.*, 2017).

A polpa e as sementes do araçá amarelo possuem alta capacidade antioxidante, enquanto a casca do araçá vermelho e suas folhas apresentam elevados teores de compostos fenólicos (BELTRAME *et al.*, 2022; MACHADO *et al.*, 2023). Extratos de araçá vermelho exibiram efeitos antiproliferativos contra células HT-29 e atividade antifúngica contra *Candida* spp. (MUNIEWEG *et al.*, 2023). Além disso, a incorporação de araçá vermelho desidratado em iogurtes melhorou o perfil nutricional do produto, sem comprometer as características sensoriais.

A valorização de resíduos agroindustriais, como cascas, sementes e folhas, tem sido impulsionada pela economia circular, visando a redução de desperdícios e o desenvolvimento de produtos sustentáveis (REGUENGO *et al.*, 2022). Subprodutos de frutas são ricos em compostos bioativos, como polifenóis, carotenoides e fibras, podendo ser utilizados nas indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética (SOCAS-RODRÍGUEZ *et al.*, 2021). Quanto a extração de compostos bioativos, os solventes eutéticos naturais profundos (NADES) surgem como alternativa verde e eficiente na obtenção de compostos fenólicos, devido à sua baixa toxicidade e biodegradabilidade (DAI; VERPOORTE; CHOI, 2014). Estudos recentes demonstraram a eficácia dos NADES na extração de compostos bioativos de subprodutos de araçá roxo (*Psidium myrtoides*), destacando sua ação antioxidante e sobre enzimas digestivas (de LIMA *et al.*, 2024).

Apesar dos avanços, o perfil fenólico de subprodutos de araçá vermelho e amarelo ainda é pouco explorado, especialmente com métodos de extração sustentáveis, como NADES associado à tecnologia de ultrassom. Este estudo teve como objetivo avaliar o perfil fenólico por LC-ESI-MS/MS de extratos de subprodutos de *Psidium cattleianum* Sabine (morfotipos vermelho e amarelo), extraídos com NADES e etanol.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS



Os frutos de araçá vermelho e amarelo (*Psidium cattleianum* Sabine) foram coletados em fevereiro de 2022 em Florianópolis - Santa Catarina. Os frutos foram higienizados e despulpados separadamente em uma centrífuga de alimentos. O subproduto foi congelado a  $-80 \pm 2$  °C e liofilizado (Modelo LD3000, Terroni, São Paulo, SP, Brasil) por 8 h e triturado em um moinho (Modelo PMC01, Philco, São Paulo, SP, Brasil), padronizado em peneira Tyler com abertura de 1,18 mm (14 mesh) e armazenado a  $-18 \pm 2$  °C até a análise.

## 2.1 Extração de compostos fenólicos

Para obtenção do extrato NADES (E-NADES), foram usados 100 mg de subproduto em pó com 5 mL de NADES (cloreto de colina e glicerol na proporção molar de 1:2 e 20% de água), conforme condição otimizada anteriormente por de Lima *et al.* (2024). As amostras foram submetidas a um banho ultrassônico (40 kHz, 60 min. a 61 °C) e centrifugadas a 1968 x g por 20 min e o sobrenadante foi filtrado em filtro de polietersulfona de 0,45 µm e armazenado a 4°C ao abrigo da luz até momento das análises. O mesmo procedimento foi realizado com o extrato obtido com etanol.

## 2.2 Perfil de compostos fenólicos por LC-ESI-MS/MS

Para identificação e quantificação dos compostos fenólicos individuais foi realizada seguindo a metodologia proposta por SCHULZ *et al.* (2015). Foi utilizado um sistema de cromatografia líquida (Agilent Technologies, Alemanha) com uma coluna Synergi (4,6 µm, 2,0 mm × 150 mm id; Phenomenex, Torrance, CA, EUA). Para a detecção qualitativa e quantitativa dos compostos foi utilizado um sistema híbrido de espectrometria de massa de íons quadrupolo/linear (Q Trap 3200 Applied Biosystems/MDS Sciex, Concord-ON, Canadá) acoplado ao sistema HPLC. A análise foi efetuada utilizando uma fonte TurboIonSpray™ (electrospray-ESI) em modo de ions negativos. O software Analyst versão 1.6.1 foi utilizado para controlar o sistema LC-ESI-MS/MS e analisar os dados. Os picos detectados foram validados utilizando padrões (95-98% de pureza) dissolvidos em metanol acidificado (0,1% HCl) e a quantificação foi realizada utilizando curvas de concentração (7-10 concentrações: 0,001 a 6 mg/L) e resultados expressos em mg/g de extrato (n=3).

Os dados foram apresentados como média ± desvio padrão e avaliados por meio de teste t de Student ( $p \leq 0,05$ ). Toda a análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica versão 13.3 (TIBCO Software Inc., Palo Alto, CA, EUA).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO



# 9º SIMPÓSIO DE SEGURANÇA ALIMENTAR



19 A 21 DE MAIO DE 2025 | BENTO GONÇALVES | RS

O perfil fenólico demonstra variações significativas na composição fenólica e flavonoides entre os extratos de araçá amarelo e vermelho obtidos com NADES e EtOH/H<sub>2</sub>O 60% (v/v) (Tabela 1). Essas diferenças destacam a influência do solvente e da matriz vegetal na extração de compostos bioativos. O uso do NADES foi superior ao EtOH/H<sub>2</sub>O 60% (v/v) na extração da maioria dos ácidos fenólicos em ambos os morfotipos. Isso reforça a eficácia dos NADES como solventes verdes para a recuperação de compostos polares de subprodutos de frutos, corroborando com pesquisas recentes Machado *et al.* (2023) observaram maior concentração de compostos fenólicos na casca do araçá vermelho e na polpa/semente do araçá amarelo, com epicatequina e ácido gálico como principais compostos. Esses frutos apresentam atividade antioxidante, antiproliferativa, antimicrobiana e inibidora de enzimas digestivas (LOPES, SILVA, 2018; PEREIRA *et al.*, 2021)

**Tabela 1** – Perfil fenólico dos extratos de subproduto do araçá amarelo e vermelho com diferentes solventes em ultrassom.

Compostos fenólicos	Extratos			
	Araçá amarelo		Araçá vermelho	
	E-NADES	EtOH/H <sub>2</sub> O 60% (v/v)	E-NADES	EtOH/H <sub>2</sub> O 60% (v/v)
<i>Ácidos fenólicos (mg/g)</i>				
Ácido cinâmico	0,41 ± 0,00	< 0,098*	< 0,098*	< 0,098*
Ácido 4-hidroximetilbenzôico	0,44 ± 0,10a	0,34 ± 0,08a	< 0,50*	< 0,50*
Ácido protocatequínico	1,40 ± 0,06aA	1,52 ± 0,05aA	6,58 ± 0,21aB	1,71 ± 0,61bA
Ácido <i>p</i> -cumárico	0,71 ± 0,01aA	0,56 ± 0,19aB	13,57 ± 3,35aB	2,11 ± 0,26bA
Ácido <i>p</i> -anísico	2,37 ± 0,69	< 0,10*	< 0,10*	< 0,10*
Ácido vanílico	< 0,12*	< 0,12*	14,46 ± 0,02a	2,11 ± 0,67b
Ácido gálico	18,28 ± 0,18aA	4,39 ± 0,65bA	9,92 ± 0,38B	2,02 ± 0,11bA
Ácido ferúlico	6,63 ± 0,17aA	0,81 ± 0,04bA	1,77 ± 0,29aB	0,36 ± 0,19bA
Ácido siríngico	1,69 ± 0,28aB	0,24 ± 0,08aB	2,60 ± 0,22aB	0,87 ± 0,00aA
Ácido sinápico	0,20 ± 0,01aA	0,10 ± 0,00bA	0,56 ± 0,03aA	0,29 ± 0,00aA
Ácido clorogênico	1,19 ± 0,11aA	0,43 ± 0,03bA	0,81 ± 0,00aA	0,29 ± 0,00bA
Ácido rosmarínico	0,12 ± 0,00aA	0,09 ± 0,00bA	0,17 ± 0,01aA	0,07 ± 0,00bA
4-aminobenzoico	< 0,14*	< 0,14*	3,45 ± 0,00a	0,74 ± 0,00b
Ácido abscísico	12,38 ± 0,13aA	2,16 ± 0,01bA	1,96 ± 0,01aB	0,51 ± 0,02bA
<i>Flavonoides (mg/g)</i>				
Pinocembrina	0,43 ± 0,00 <sup>aB</sup>	0,16 ± 0,01 <sup>aB</sup>	3,17 ± 0,01 <sup>aA</sup>	2,94 ± 0,09 <sup>aA</sup>
Naringenina	0,22 ± 0,02 <sup>aB</sup>	0,21 ± 0,00 <sup>aA</sup>	0,30 ± 0,02 <sup>aA</sup>	0,18 ± 0,00 <sup>aB</sup>
Eriodictiol	1,37 ± 0,00 <sup>aA</sup>	1,36 ± 0,00 <sup>aA</sup>	1,61 ± 0,03 <sup>aB</sup>	1,34 ± 0,00 <sup>aA</sup>
Catequina	212,66 ± 5,06 <sup>aA</sup>	97,64 ± 2,3 <sup>bB</sup>	209,80 ± 17,58 <sup>aA</sup>	219,20 ± 0,30 <sup>aA</sup>
Hispidulina	0,05 ± 0,00 <sup>aA</sup>	0,05 ± 0,00 <sup>aA</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>aA</sup>	0,02 ± 0,00 <sup>aA</sup>
Taxifolina	1,01 ± 0,00 <sup>aA</sup>	0,91 ± 0,00 <sup>bA</sup>	0,77 ± 0,05 <sup>aA</sup>	0,65 ± 0,03 <sup>aB</sup>
Vitexina	0,05 ± 0,00 <sup>aA</sup>	0,02 ± 0,00 <sup>aA</sup>	0,04 ± 0,00 <sup>aB</sup>	0,03 ± 0,00 <sup>aA</sup>
Isoquercetina	8,56 ± 0,01 <sup>aA</sup>	5,51 ± 0,09 <sup>bA</sup>	4,36 ± 0,03 <sup>aB</sup>	1,40 ± 0,04 <sup>aB</sup>
Rutina	8,83 ± 0,01 <sup>aA</sup>	5,60 ± 0,09 <sup>aA</sup>	4,11 ± 0,48 <sup>aB</sup>	2,51 ± 0,15 <sup>aB</sup>
Isorientina	0,30 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,29 ± 0,02 <sup>a</sup>	< 0,01*	< 0,01*
<i>Aldeídos Fenólicos (mg/g)</i>				
Vanilina	1,97 ± 0,16aB	1,06 ± 0,34bA	4,33 ± 0,09aA	3,10 ± 0,08bA



19 A 21 DE MAIO DE 2025 | BENTO GONÇALVES | RS

Coniferaldeído	1,02 ± 0,00aB	0,18 ± 0,00bA	1,54 ± 0,00aA	0,37 ± 0,00bB
Siringaldeído	2,86 ± 0,74B	< 0,03*	6,29 ± 0,83aA	1,91 ± 0,00a
Sinapaldeído	0,85 ± 0,03aA	0,89 ± 0,01aA	1,02 ± 0,00aA	0,60 ± 0,00bB
<i>Estilbenos (mg/g)</i>				
Resveratrol	2,21 ± 0,65aB	0,54 ± 0,02aA	3,29 ± 0,74aA	1,40 ± 0,47aA

Legenda: \*Limite de detecção; \*\* Limite de Quantificação; Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). <sup>a-b</sup> Diferentes letras minúsculas para mesma amostra e em solventes diferentes, indicam diferenças significativas para o mesmo composto (*t*-teste, *p* < 0,05). <sup>A-B</sup> Diferentes letras maiúsculas, em amostras diferentes e mesmo solvente, indicam diferenças significativas para composto (*t*-teste, *p* < 0,05).

Os extratos obtidos com ChCl:Gly apresentaram concentrações mais elevadas de compostos fenólicos e flavonoides em comparação com os extratos com EtOH/H<sub>2</sub>O 60%. Isso pode ser atribuído à capacidade dos NADES de formar ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas com os compostos bioativos, facilitando sua extração (GUO *et al.*, 2019; SANTRA *et al.*, 2023). Entre os aldeídos fenólicos, o siringaldeído e a vanilina principalmente no araçá vermelho, destacam o potencial antioxidante desses extratos, devido à conhecida capacidade em sequestrar radicais livres. No entanto, para alguns compostos, como a catequina no araçá vermelho, o uso de EtOH/H<sub>2</sub>O 60% resultou em valores comparáveis ou superiores aos obtidos com ChCl:Gly, indicando que a eficácia do solvente pode variar dependendo da matriz e do composto alvo (BENVENUTTI *et al.*, 2019). Esses resultados reforçam o potencial bioativo dos extratos de subproduto de frutas, incluindo de araçá, especialmente do morfotipo vermelho (ZANDONÁ *et al.*, 2020).

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados deste estudo revelam uma ampla diversidade de compostos fenólicos nos extratos de araçá amarelo e vermelho extraídos com NADES e etanol, evidenciando a complexidade química desses frutos. Compostos como ácido gálico, catequina, ácido ferúlico e rutina já foram relatados na literatura, mas a identificação de ácido *p*-anísico e resveratrol ainda não tinha sido reportada. A variação nos compostos em função do solvente reforça a importância da escolha do extrator na recuperação de metabólitos específicos, influenciando aplicações em alimentos e produtos nutracêuticos. Além disso, o destaque dos NADES na extração de compostos fenólicos confirma sua viabilidade como alternativa verde e sustentável, alinhada aos princípios da economia circular.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BELTRAME, B. M.; KOETZ, M.; SANTOS, M. C.; SOARES, K.D.; BORDDIGNON, S.A.L.; APEL, M.A.; KLEIN-JÚNIOR, L.C., SCHWANZ, M.; HENRIQUES, A.T. Two morphotypes versus two chemotypes of



- Psidium cattleianum*: Chemical and pharmacological comparison and a rational approach for marker selection. **Journal of Chromatography B**, v. 1199, p. 123247, 2022.
- BENVENUTTI, L.; ZIELINSKI, A.A.F.; FERREIRA, A.R.S. Which is the best food emerging solvent : IL , DES or NADES? **Trends in Food Science & Technology**, v. 90, p. 133–146, 2019.
- DAI, Y.; VERPOORTE, R.; CHOI, Y. H. Natural deep eutectic solvents providing enhanced stability of natural colorants from safflower (*Carthamus tinctorius*). **Food Chemistry**, v. 159, p. 116–121, 2014.
- DA SILVA, D. T.; RODRIGUES, R.F.; MACHADO, N.M.; MAURER, L.H.; FERREIRA, L.F.; SOMACAL, S.; DA VEIGA, M.L.; DA ROCHA, M.I.U.M.; VIZZOTO, M.; RODRIGUES, E.; BARCIA, M.; EMANUELLI, T. Natural deep eutectic solvent (NADES)-based blueberry extracts protect against ethanol-induced gastric ulcer in rats. **Food Research International**, v. 138, , 2020.
- DE LIMA, N. D.; WANDERLEY, B.R.S.M.; FERREIRA, A.L.A.; PEREIRA-COELHO, M.; HAAS, I.C.S.; VITALI, L.; MADUREIRA, L.A.S.; MÜLLER, J.M.; FRITZEN-FREIRE, C.B.; AMBONI, R.D.M.C. Green extraction of phenolic compounds from the by-product of purple araçá (*Psidium myrtilloides*) with natural deep eutectic solvents assisted by ultrasound: Optimization, comparison, and bioactivity. **Food Research International**, v. 191, 2024.
- DOS SANTOS PEREIRA, E.; VINHOLES, J.; FRANZON, R.C.; DALMAZO, G.; VIZZOTO, M.; NORA, L. *Psidium cattleianum* fruits: A review on its composition and bioactivity. **Food Chemistry**, v. 258, p. 95–103, 2018.
- FERREIRA MACEDO, J. G.; SANTOS, M.O.; NONATO, C.F.A.; SALAZAR, G.J.T.; RODRIGUES, F.F.G.; ALMEIDA-BEZERRA, J.W.; FREITAS, A.M.M.; PROENÇA, C.E.B.; DA COSTA, J.G.M.; SOUZA, M.M.A. Chemical composition, antioxidant, antibacterial and modulating activity of the essential oil of *Psidium* L. species (*Myrtaceae juss.*). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 42, 2022.
- GUO, N.; KOU, P.; JIANG, Y.W.; WANG, L.T.; NIU, L.J.; LIU, Z.M.; FU, Y.J. Natural deep eutectic solvents couple with integrative extraction technique as an effective approach for mulberry anthocyanin extraction. **Food Chemistry**, v. 296, p. 78–85, 2019.
- LOPES, M.M.A.; SILVA, E. O. Araçá — *Psidium cattleianum* Sabine. **Exotic Fruits**, p. 31-36, 2018.
- MUNIEWEG, F. R.; POLETTO, A.L.R.; BOLDORI, J.R.; STOPIGLIA, C.D.O.; DE CARVALHO, F.B.; HAAS, S.E.; RODRIGUES, N.R.; VIZZOTO, M.; DENARDIN, C.C. Antiproliferative cancer cell and fungicidal effects of yellow and red araçá (*Psidium cattleianum* Sabine) fruit extract. **Foods**, v. 12, n. 23, p. 4307, 2023.
- REGUENGO, L. M.; SALGAÇO, M.K.; SIVIERI, K.; MARÓSTICA JÚNIOR, M.R. Agro-industrial by-products: Valuable sources of bioactive compounds. **Food Research International**, v. 152, 2022.
- SANTRA, S.; DAS, M.; KARMAKAR, S.; BANERJEE, R. NADES assisted integrated biorefinery concept for pectin recovery from kinnow (*Citrus reticulata*) peel and strategic conversion of residual biomass to L(+) lactic acid. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 250, p. 126169, 2023.
- SCHULZ, M.; BORGES, G.S.C.; GONZAGA, L.V.; SERAGLIO, S.K.T.; OLIVO, I.S.; AZEVEDO, M.S.; NEHRING, P.; DE GOIS, J.S.; DE ALMEIDA, T.S.; VITALI, L.; SPUDEIT, D.A.; MICKE, G.A.; BORGES, D.L.G. FETT, R. Chemical composition, bioactive compounds and antioxidant capacity of juçara fruit (*Euterpe edulis* Martius) during ripening. **Food Research International**, v. 77, p. 125–131, 2015.
- SOCAS-RODRÍGUEZ, B.; TORRES-CORNEJO, M.V.; ÁVAREZ-RIVERA, G.; MENDIOLA, J.A. Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Bioactive Compounds from Natural Sources and Agricultural By-Products. **Applied Sciences**, v. 11, n. 11, p. 4897, 2021.
- VINHOLES, J.; LEMOS, G. BARBIERI, R.L.; FRANZON, R.C.; VIZZOTO, M. In vitro assessment of the antihyperglycemic and antioxidant properties of araçá, butiá and pitanga. **Food Bioscience**, v. 19, p. 92–100, 2017.
- ZANDONÁ, G.P.; BAGATINI, L.; WOLOSZYN, N.; CARDOSO, J.S.; HOFFMANN, J.F.; MORONI, L.S.; STEFANELLO, F.M.; JUNGES, A.; ROMBALDI, C.V. Extraction and characterization of phytochemical compounds from araçazeiro (*Psidium cattleianum*) leaf: Putative antioxidant and antimicrobial properties. **Food Research International**, v. 137, p. 109573, 2020.