Extração de compostos fenólicos da casca de tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) utilizando líquidos pressurizados

Palavras-Chave: tucumã-do-Amazonas, aproveitamento de resíduos, metodologias limpas

Autores:

Mateus Leite Pessine, FEA – UNICAMP

Luciedry Matheus Souza Carvalho, FEA – UNICAMP

Prof. Dr. Julian Martínez, FEA – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O tucumã-do-Amazonas (*Astrocaryum aculeatum*) é o fruto de uma palmeira nativa da Amazônia brasileira, composto por casca, polpa e amêndoa (Shanley; Medina, 2005). A polpa é amplamente consumida pelas populações locais, sendo reconhecida por seu alto valor nutricional, com a presença de ácidos graxos insaturados, vitamina A, carotenoides e compostos fenólicos (Machado et al., 2021). As demais partes do fruto, embora geralmente descartadas no decorrer de sua cadeia de comercialização, possuem grande potencial para reaproveitamento, podendo ser utilizadas para obtenção de compostos bioativos muitas vezes valorizados pelas indústrias farmacêutica e alimentícia por suas propriedades técnicas e funcionais (Kieling et al., 2019; Machado et al., 2021).

A casca do tucumã-do-Amazonas apresenta em sua composição diversas substâncias bioativas, como os flavonoides quercetina e rutina, carotenoides, e uma elevada concentração de compostos fenólicos com capacidade redutora e antioxidante, como a catequina, ácido cafeico e procianidinas. Ademais, conforme evidenciado por Sagrillo et al. (2015) e Alves et al. (2025), quando comparada à polpa e amêndoa do fruto, a casca do tucumã-do-Amazonas apresenta maiores concentrações de diversos compostos com propriedades funcionais. Tendo tais informações em vista, é possível notar a relevância e o potencial do reaproveitamento deste subproduto do fruto para fins de pesquisa, caracterização e obtenção de substâncias de interesse tecnológico, científico e comercial.

Para obtenção de substâncias bioativas de matrizes vegetais, como é o caso da casca de tucumã-do-Amazonas, uma alternativa limpa e eficiente é a extração com líquidos pressurizados (PLE – *Pressurized Liquid Extraction*). Tal metodologia utiliza solventes em condições de alta pressão e temperatura, o que aumenta a eficiência da extração ao reduzir a viscosidade e a tensão superficial do solvente em contato com a amostra, favorecendo a difusão dos compostos da matriz vegetal para o meio exterior. Além disso, a PLE é reconhecida como uma técnica sustentável por permitir a utilização de solventes pouco tóxicos, como a água e o etanol (EtOH), e por apresentar menor consumo energético e de solventes quando comparada à métodos convencionais (Mustafa; Turner, 2011).

A PLE é tradicionalmente realizada em modo contínuo, no qual o solvente é constantemente bombeado através da matriz vegetal. No entanto, estudos recentes propõem a avaliação da PLE em modo estático, em que o solvente é alimentado uma única vez na célula de extração e permanece em contato com a amostra até que seja realizada a coleta do extrato, sendo o processo repetido por um número determinado de ciclos, mantendo o tempo estático fixo para todas as coletas (da Cunha Rodrigues et al., 2025).

Tendo tais informações em vista, o objetivo deste trabalho foi obter extratos da casca desengordurada do tucumã-do-Amazonas utilizando a PLE em modo estático em diferentes temperaturas com uma mistura de água e etanol como solvente, buscando estudar os efeitos do tempo e temperatura do processo no rendimento global da extração e na capacidade redutora e antioxidante dos extratos em cada condição estabelecida para o projeto.

METODOLOGIA:

Preparo das cascas de tucumã-do-Amazonas

Cascas de tucumã-do-Amazonas foram adquiridas em estabelecimentos comerciais de Manaus, Amazonas, Brasil (3° 06' 16'' latitude Sul, 60° 01' 34'' longitude Oeste), processadas na Universidade Federal do Amazonas (UFAM) e transportadas sob refrigeração até Campinas (SP). As cascas foram secas em estufa de circulação forçada (Fanem, modelo 320 SE) a 60 °C por 24 horas, em seguida trituradas em um moinho de facas (Marconi, modelo MA 340) e, por fim, peneiradas em peneira Série Tyler 14 (abertura de 1,19 mm). Com o objetivo de desengordurar as cascas de tucumã-do-Amazonas previamente secas e trituradas, elas foram submetidas à extração com fluido supercrítico (SFE – *Supercritical Fuid Extraction*) em unidade do LAPEA, para posteriormente serem utilizadas como matéria-prima para a PLE. A SFE foi realizada utilizando o dióxido de carbono (CO_2) como solvente, na condição de 35 MPa e 40 °C, conforme Carvalho et al. (2024), e as cascas desengorduradas obtidas ao final do processo foram armazenadas a –18 °C em freezer.

Extração com líquidos pressurizados (PLE)

A PLE estática foi aplicada às cascas desengorduradas de tucumã-do-Amazonas em diferentes condições de processo a fim de extrair compostos bioativos polares, de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues et al. (2022), com modificações. Como solvente, foi utilizada uma mistura de etanol (EtOH) em água na concentração de 75% (m/m), com pressão mantida a 10 MPa durante o processo. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 100, 125 e 150 °C, com tempos estáticos de 10, 20 e 30 minutos e três ciclos de coleta do extrato. Cada condição de PLE foi realizada em duplicata, utilizando aproximadamente 2 g de matéria-prima, acondicionados em uma célula de extração de 50 mL contendo um filtro e algodão, e os extratos obtidos foram armazenados em frascos âmbar a – 18 °C em um freezer, para análises posteriores.

Rendimento global (X_0)

O rendimento global da PLE estática (X_0) foi calculado através da Equação 1, que relaciona a concentração do extrato (C) com seu volume (V) e a massa de amostra desengordurada (F) utilizada na extração. Foi utilizada uma alíquota de 3 mL de cada extrato, seca em estufa de circulação forçada a 60 °C durante 24 horas.

$$X_0 = \frac{C\ (g/mL) \cdot V\ (mL)}{F\ (g)} \quad (1)$$

Capacidade redutora total (CRT)

A CRT dos extratos obtidos por PLE foi determinada por método Folin-Ciocalteu (Singleton et al., 1999), com modificações. A leitura da absorbância foi realizada a 725 nm em leitor de microplacas FLUOstar Omega (BMG LABTECH GmbH, Ortenberg, Alemanha). As análises foram feitas em triplicata, e os resultados foram expressos em miligramas de equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de extrato (CRT-E – mg GAE/g de EXT) e por grama de casca de tucumã-do-Amazonas desengordurada, em base seca (CTD) (CRT-C – mg GAE/g de CTD).

Capacidade antioxidante

A capacidade antioxidante dos extratos da PLE foi determinada através dos métodos ORAC e FRAP. O método ORAC hidrofílico foi aplicado conforme a metodologia de Ou et al. (2013), com adaptações. A fluorescência foi medida em um leitor de microplacas, com um filtro de excitação de 485 nm e um filtro de emissão de 520 nm, e os resultados expressos em miligramas de equivalente de Trolox (TE) por grama de extrato (ORAC-E – mg TE/g EXT) e por grama casca desengordurada (ORAC-C – mg TE/g CTD). O método FRAP foi realizado conforme Benzie e Strain (1996) e Firuzi et al. (2005), com modificações. A absorbância das amostras preparadas foi medida a 595 nm em leitor de microplacas, e os resultados foram expressos em miligramas de equivalente de Trolox (TE) por grama de extrato (FRAP-E – mg TE/g de EXT) e por grama de casca desengordurada, em base seca (FRAP-C – mg TE/g de CDT).

Tratamento de dados e análise estatística.

O tratamento dos dados obtidos nas análises de CRT, ORAC hidrofílico e FRAP foi realizado em software de análise de dados Omega Mars 3.32R5. A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada com o software MINITAB® (Release 16.1.0, Minitab Inc.) por análise de variância (ANOVA) com um teste de Tukey ao nível de 5% de significância para distinguir efeitos estatísticos entre os tratamentos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Rendimento global (X_0) e capacidade redutora total (CRT)

Os resultados de rendimento global de PLE e de capacidade redutora total dos extratos de PLE da casca desengordurada de tucumã-do-Amazonas podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Rendimento global (X_0) e capacidade redutora total (CRT) dos extratos obtidos por PLE.

Parâmetros		X_0 (g/100g de extrato) *	CRT-E (mg GAE/g de EXT) *	CRT-C (mg GAE/g de CDT) *
Temperatura (°C)	Tempo estático (min)			
100	10	$16,17 \pm 1,84^{cd}$	$572,04 \pm 23,18^{a}$	$30,60 \pm 2,15^{c}$
	20	$23,72 \pm 0,31^{abc}$	$537,15 \pm 6,49^{a}$	$42,03 \pm 1,19^{abc}$
	30	$24,91 \pm 3,44^{ab}$	$598,90 \pm 22,78^{a}$	$48,35 \pm 8,72^{abc}$
125	10	$30,90 \pm 1,27^{a}$	$634,87 \pm 71,90^{a}$	$58,06 \pm 3,80^{a}$
	20	$21,62 \pm 3,07^{bc}$	$823,03 \pm 63,17^{a}$	$51,53 \pm 3,59^{ab}$
	30	$21,51 \pm 0,27^{bc}$	$833,94 \pm 43,52^{a}$	$51,35 \pm 4,11^{ab}$
150	10	$13,56 \pm 1,91^{d}$	$776,76 \pm 187,25^{a}$	$34,10 \pm 3,00^{bc}$
	20	$24,24 \pm 0,04^{ab}$	$513,94 \pm 114,07^{a}$	$37,69 \pm 5,89^{bc}$
	30	$21,06 \pm 1,93^{bcd}$	$521,16 \pm 23,47^{a}$	$36,14 \pm 4,47^{bc}$

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p \leq 0,05$) de significância pelo teste de Tukey; CRT-E = CRT dos extratos expressa por gramas de extrato; CRT-C = CRT dos extratos expressa por gramas de casca desengordurada (base seca); GAE = ácido gálico equivalente; EXT = extrato e CDT = casca desengordurada de tucumã-do-Amazonas

A PLE a 125 °C com tempo estático de 10 minutos obteve os maiores valores de rendimento global e de CRT-C. No entanto, o rendimento global nesta condição não diferiu significativamente dos obtidos a 100 °C/20 ou 30 min e 150 °C/20 min. Para a CRT-C, também não houve diferença significativa em relação às condições de 100 °C/20 ou 30 min e 125 °C/20 ou 30 min. Quanto à CRT-E, não foram observadas diferenças estatísticas entre as condições avaliadas.

Avaliando o efeito do tempo estático em cada condição, foi possível notar que, para uma mesma temperatura, o aumento do tempo estático exerceu efeito positivo sobre o rendimento nas condições de 100 e 150 °C, porém teve efeito negativo a 125 °C, havendo diminuição do teor de sólidos extraídos da amostra. Quanto à CRT-C, também na mesma temperatura, o aumento do tempo estático foi positivo a 100 °C e não influenciou significativamente os resultados a 125 e 150 °C.

É importante avaliar os efeitos dos diferentes parâmetros de extração avaliados sobre o processo. A temperatura empregada na PLE exerce influência direta sobre as propriedades físico-químicas do solvente, como polaridade, tensão superficial e viscosidade, e consequentemente afeta também seu poder de solvatação dos compostos de interesse na amostra, além de influenciar processos de transferência de massa, como a difusividade do solvente na amostra. (Mustafa; Turner, 2011; Alvarez-Rivera et al., 2020).

No geral, para matrizes vegetais como a casca de tucumã-do-Amazonas, o aumento da temperatura de PLE está associado a maiores rendimentos de extração. No entanto, certos compostos bioativos como os fenólicos podem apresentar alta sensibilidade térmica, de forma que temperaturas mais elevadas são capazes de afetar sua estabilidade e favorecer processos de degradação ou perda de capacidade redutora, sendo importante otimizar o processo para evitar tais efeitos (Alvarez-Rivera et al., 2020; Osorio-Tobón, 2020).

Comparando as condições de 100 e 125 °C, o aumento da temperatura promoveu um maior rendimento e uma maior CRT-C para o tempo estático de 10 minutos, e não influenciou significativamente os resultados a 20 ou 30 minutos de tempo estático. No entanto, fazendo uma mesma análise entre condições de 125 e 150 °C, foi possível observar que aumento da temperatura para 150 °C resultou em uma diminuição de tais resultados, independentemente do tempo estático da extração. Levando em consideração os possíveis efeitos negativos de temperaturas mais elevadas, é possível apontar que temperaturas de 150 °C são prejudiciais ao processo,

provavelmente favorecendo a degradação de compostos com ação redutora como os fenólicos, já detectados na casca em estudos prévios, e outras substâncias termolábeis presentes (Sagrillo et al., 2015; Santos et al., 2018).

Capacidade antioxidante

Os resultados de capacidade antioxidante dos extratos de PLE da casca desengordurada de tucumã-do-Amazonas estão dispostos na Tabela 2. Quanto aos resultados de ORAC, foi possível observar que, em termos de ORAC-E, o extrato obtido na condição de 150 °C e 10 min apresentou maior capacidade antioxidante. No entanto, não houve diferença estatística significativa entre tal condição e as condições de 150 ºC/30 min e 125 °C/30 min. Expressando os resultados como ORAC-C, a maior capacidade antioxidante foi observada para o extrato obtido a 150 ºC e 20 min, porém tal condição não diferiu das condições de 150 ºC/10 e 30 min.

A capacidade antioxidante dos extratos em termos de FRAP-E foi maior para a condição de 100 °C e 10 min, porém esta condição não diferiu significativamente das condições de 100 °C/20 e 30 min e 150 °C/10 min. Para FRAP-C, a maior capacidade oxidante foi observada para o extrato obtido na condição de 100 °C e 30 min, no entanto não houve diferença significativa entre tal condição e as condições de 100 °C/20 min e 125 °C/10 min.

Tabela 2. Capacidade antioxidante dos extratos obtidos por PLE.

Parâmetros					
Temperatura (°C)	**Tempo estático (min)**	**ORAC-E (mg TE/g de EXT) ***	**ORAC-C (mg TE/g de CDT) ***	**FRAP-E (mg TE/g de EXT) ***	**FRAP-C (mg TE/g de CDT) ***
100	10	1378,76 ± 179,44^{bcde}	71,90 ± 3,84^{d}	1470,78 ± 69,41^{a}	79,64 ± 6,67^{cd}
	20	1017,12 ± 29,77^{e}	73,73 ± 0,74^{d}	1384,69 ± 48,55^{ab}	109,45 ± 4,81^{ab}
	30	1158,94 ± 87,55^{cde}	80,01 ± 5,67^{cd}	1460,26 ± 30,57^{a}	118,77 ± 12,71^{a}
125	10	1044,75 ± 92,90^{de}	85,15 ± 4,47^{cd}	1000,01 ± 4,44^{cd}	103,29 ± 3,28^{abc}
	20	1711,33 ± 246,06^{bcde}	90,33 ± 3,73^{cd}	1162,83 ± 40,13^{bc}	78,78 ± 3,64^{cd}
	30	1908,07 ± 420,54^{ab}	93,45 ± 17,31^{bcd}	1211,95 ± 27,20^{bc}	82,06 ± 1,32^{bcd}
150	10	2496,57 ± 15,33^{a}	113,63 ± 15,18^{abc}	1358,11 ± 75,81^{ab}	62,07 ± 12,64^{d}
	20	1748,29 ± 107,99^{bcd}	131,34 ± 3,25^{a}	845,87 ± 110,63^{d}	65,25 ± 5,42^{d}
	30	1825,29 ± 6,73^{abc}	125,87 ± 9,92^{ab}	926,94 ± 2,22^{d}	66,12 ± 6,57^{d}

*Letras iguais em uma mesma coluna indicam que não há diferença significativa a 5% ($p \leq 0,05$) de significância pelo teste de Tukey; ORAC-E e FRAP-E = capacidade antioxidante dos extratos expressa por gramas de extrato; ORAC-C e FRAP-C = capacidade antioxidante dos extratos expressa por gramas de casca desengordurada (base seca); TE = trolox equivalente; EXT = extrato; e CDT = casca desengordurada de tucumã-do-Amazonas

As análises de ORAC e FRAP são comumente utilizadas para avaliar a capacidade antioxidante de extratos etanólicos de PLE e extratos de matrizes vegetais no geral. No entanto, seus mecanismos de ação diferem consideravelmente, o que pode explicar a discrepância observada nos resultados da casca desengordurada de tucumã-do-Amazonas (Huang; Ou; Prior, 2005).

A metodologia FRAP determina a capacidade antioxidante da amostra baseada no potencial de transferência de elétrons (ET – *Eléctron Transfer*) para reduzir íons férricos (Fe^{3+}) a ferrosos (Fe^{2+}) em meio ácido, enquanto a metodologia ORAC avalia a capacidade de transferência de átomos de hidrogênio (HAT – *Hydrogen Atom Transfer*) para neutralizar radicais peroxila em condições de pH próximo ao neutro (pH 7,40). Dessa forma, considerando tais diferenças mecanísticas, compostos com capacidade antioxidante que estão presentes na amostra podem responder de maneira distinta a cada método, resultando em valores discrepantes de atividade antioxidante, mesmo quando avaliamos extratos de PLE obtidos a mesma temperatura e tempo estático (Huang; Ou; Prior, 2005).

Observando os resultados de ORAC-C, de forma geral, foi possível notar que o aumento da temperatura de extração em um mesmo tempo estático promoveu maiores capacidades antioxidantes dos extratos de PLE, sendo este efeito positivo observado em todos os tempos estáticos avaliados. Para as temperaturas de 100 e 125 ºC, o aumento do tempo estático resultou em maiores capacidades antioxidantes dos extratos. Porém, a 150 ºC o aumento do tempo estático não exerceu efeito significativo sobre os resultados.

Para a capacidade antioxidante dos extratos expressa como FRAP-C, foi possível observar que, de forma geral, o aumento da temperatura em um mesmo tempo estático resultou em uma diminuição da capacidade antioxidante, exceto quando comparamos os resultados nas condições de 100 e 125 ºC com 10 minutos, onde houve aumento. Na temperatura de 100 ºC, o aumento do tempo estático resultou em maiores valores de capacidade antioxidante, enquanto na temperatura de 125 °C.

Conforme discutido para o rendimento e a CRT, a capacidade antioxidante dos extratos de PLE também é afetada pela temperatura de extração, uma vez que o aumento da temperatura pode tanto favorecer a degradação de compostos com atividade antioxidante quanto promover a liberação de antioxidantes ligados a matrizes vegetal para o meio externo, facilitando sua solubilização no solvente. De forma semelhante, a depender da temperatura de extração, o aumento do tempo estático pode exercer tanto efeitos positivos quanto negativos, podendo favorecer uma maior solubilização de compostos de interesse devido ao maior tempo de contato entre o solvente e a amostra, ou, por outro lado, podendo favorecer a degradação de substâncias termolábeis, uma vez que a amostra permanece a elevadas temperaturas por um período maior (Osorio-Tobón, 2020).

CONCLUSÕES:

A PLE estática demonstrou alto potencial para obtenção de compostos com capacidade redutora e antioxidante da casca desengordurada de tucumã-do-Amazonas. O rendimento do processo é significativamente afetado pela temperatura e tempo estático da extração, parâmetros que influenciam diretamente interações entre solvente e amostra, como difusividade, solubilidade dos compostos-alvo e o rompimento de ligações entre compostos bioativos e a matriz vegetal.

No que diz respeito ao rendimento global e à capacidade redutora dos extratos de PLE estática, o processo pode ser realizado a 125 °C com tempo estático de 10 minutos. Quanto à capacidade antioxidante dos extratos, para obtenção de compostos antioxidantes com capacidade de doação de elétrons, a PLE estática pode ser realizada a 150 °C/10 min e, para obtenção de compostos antioxidantes com capacidade de doação de átomos de hidrogênio, a extração pode ser realizada a 100 °C/20 min.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ-RIVERA, Gerardo et al. Pressurized liquid extraction. In: **Liquid-phase extraction**. Elsevier, 2020. p. 375-398.

ALVES, V. et al. Chemical, nutritional, antinutritional, and technological characterization of Brazilian Tucumã-do-Amazonas fractions (Astrocaryum aculeatum). **European Food Research and Technology**, p. 1-17, 2025.

BENZIE, I. FF; STRAIN, J. 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.

CARVALHO et al. Supercritical fluid and pressurized liquid extraction of spent tucumã-do-Amazonas (Astrocaryum aculeatum) almonds. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 209, 2024.

DA CUNHA RODRIGUES, L. et al. Pressurized liquid extraction (PLE) in an intermittent process as a new alternative for production of tincture from medicinal plants: The scale up and economic evaluation for production of passion fruit (Passiflora edulis Sims) leaf hydroalcoholic extract. **Food and Bioproducts Processing**, v. 149, p. 272-283, 2025.

FIRUZI, O. et al. Evaluation of the antioxidant activity of flavonoids by "ferric reducing antioxidant power" assay and cyclic voltammetry. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects**, v. 1721, n. 1-3, p. 174-184, 2005.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841-1856, 2005.

KIELING, A. C. et al. Cadeia do Tucumã comercializado em Manaus-AM. **Scientia Amazonia**, v. 8, n. 1, p. B1-B14, 2019.

MACHADO, APdF et al. Brazilian tucumã-do-Amazonas (Astrocaryum aculeatum) and tucumã-do-Pará (Astrocaryum vulgare) fruits: bioactive composition, health benefits, and technological potential. **Food Research International (Ottawa, Ont.)**, v. 151, p. 110902-110902, 2021.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica chimica acta**, v. 703, n. 1, p. 8-18, 2011.

OSORIO-TOBÓN, J. Felipe. Recent advances and comparisons of conventional and alternative extraction techniques of phenolic compounds. **Journal of Food Science and Technology**, v. 57, n. 12, p. 4299-4315, 2020.

OU, B. et al. Determination of total antioxidant capacity by oxygen radical absorbance capacity (ORAC) using fluorescein as the fluorescence probe: First action 2012.23. **Journal of AOAC International**, v. 96, n. 6, p. 1372-1376, 2013.

SAGRILLO, M. R. et al. Tucuma fruit extracts (Astrocaryum aculeatum Meyer) decrease cytotoxic effects of hydrogen peroxide on human lymphocytes. **Food Chemistry**, v. 173, p. 741-748, 2015.

SANTOS, R. C. V. et al. The Tucumã of Amazonas - Astrocaryum aculeatum. In: **Exotic fruits**. Academic Press, 2018. p. 419-425.

SHANLEY, P; MEDINA, G. (Ed.). **Frutíferas e plantas úteis na vida amazônica**. Cifor, 2005.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; 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.