

Extração de compostos fenólicos em frutos verdes e maduros de erva-mate

RESUMO

A *Ilex paraguariensis* St. Hilaire, popularmente conhecida como erva-mate é originária da América do Sul e o consumo das folhas e talos finos tem significado cultural na forma de “mate” ou “chimarrão” e “tereré”. Os frutos, todavia, são considerados subprodutos, mas a sua composição química é semelhante à das folhas, com elevada concentração de ácidos clorogênicos, rutina, cafeína e outras xantinas. Os frutos são abundantes e representam cerca de 20kg por árvore adulta. Diante do exposto, objetivou-se avaliar a cinética de extração de compostos fenólicos totais de frutos de erva-mate, maduros e verdes, por meio de processo convencional (maceração com agitação) e assistido por ultrassom. Os dois processos de extração foram representados por dois modelos cinéticos: não linear de pseudo-primeira ordem e não linear de pseudo-segunda ordem. Os frutos maduros apresentaram maior concentração de compostos fenólicos totais que os frutos verdes e o método de agitação magnética resultou em elevada concentração (máximo de 379 μg ácido gálico g^{-1} fruto seco). Ambos os processos de extração apresentaram ajuste adequado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com $R^2 > 0,97$, o qual é mais indicado para a predição do tempo de extração. O tempo ótimo de extração foi de aproximadamente 60 minutos para ambos os processos e amostras.

PALAVRAS-CHAVE: *Ilex paraguariensis* St. Hilaire. Extratos hidroalcoólicos. Compostos bioativos.

David Fernando Dos Santos
davidfernandods@gmail.com
orcid.org/0000-0001-5864-7489
Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, Brasil.

Yuri Eduardo Mendes Gandin
yurigandin@gmail.com
orcid.org/0000-0002-7489-7346
Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil.

Gustavo Henrique Fidelis dos Santos
gustavo.santos@uffs.edu.br
orcid.org/0000-0003-1271-0846
Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil.

Ernesto Quast
ernesto.quast@uffs.edu.br
orcid.org/0000-0001-6505-8199
Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil.

Vânia Zanella Pinto
vania.pinto@uffs.edu.br
orcid.org/0000-0002-7081-5446
Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil.

Cláudia Simone Madruga Lima
claudia.lima@uffs.edu.br
orcid.org/0000-0002-1953-1552
Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, Paraná, Brasil.

INTRODUÇÃO

A *Ilex paraguariensis* St. Hilaire, popularmente conhecida como erva-mate, é uma árvore oriunda da América do Sul (Heck; De Mejia, 2007). As suas folhas são tradicionalmente produzidas na Argentina, Uruguai e nos estados do sul do Brasil e utilizadas no preparo de bebidas tradicionais servidas na forma de bebidas quentes e geladas, conhecidas como “mate” ou “chimarrão” e “tereré”, respectivamente (Pinto *et al.*, 2021). Na produção da erva-mate, algumas etapas são relevantes para garantir a qualidade da bebida, tanto do ponto de vista sensorial como em aspectos físico-químicos. No processo de “sapeco” é aplicada uma chama diretamente nas folhas para inativar as enzimas presentes. A secagem proporciona a redução da umidade do produto, o que o torna mais estável no armazenamento a temperatura ambiente. O cancheamento promoverá a moagem do produto com a mistura adequada de folhas e talos, o qual será seguido por processo de padronização da granulometria através de peneiramento (Cardozo Junior; Morand, 2016; dos Santos *et al.*, 2023; Esmelindro *et al.*, 2002; Nabechima *et al.*, 2014).

O consumo regular de bebidas e alimentos contendo mate promove efeitos benéficos à saúde como capacidade anti-inflamatória e antioxidante (Kungel *et al.*, 2018), redução da lipoproteína de baixa densidade (LDL), aumento da lipoproteína de alta densidade (HDL) e controle da glicemia de jejum (Klein *et al.*, 2011). Os compostos fenólicos presentes nas folhas de erva-mate, especialmente os ácidos clorogênicos e seus isômeros, a rutina e outros flavonoides, são responsáveis pela atividade antioxidante. Este comportamento está diretamente ligado à estrutura química desses compostos, que possuem capacidade de estabilizar os radicais livres, inibir a oxidação do colesterol a LDL e prevenir o desenvolvimento de aterosclerose (fator de risco para doenças cardiovasculares) (Alara; Abdurahman; Ukaegbu, 2021). O consumo de infusões, chás ou extratos à base de erva-mate também apresenta efeitos positivos na redução do peso corporal, índice de massa corporal e da circunferência da cintura de pacientes, demonstrando seu potencial antiobesidade (Luís; Domingues; Amaral, 2019). Os compostos presentes na erva-mate também podem ser adicionados em alimentos para retardar o aparecimento de fenômenos de oxidação, garantindo a manutenção das características sensoriais e vantagens tecnológicas (Carocho; Ferreira, 2013).

No ano de 2022, no Brasil, a área de plantio de erva-mate totalizou 76,8 mil ha sendo os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso do Sul os maiores produtores (SEAPI, 2024). Uma árvore adulta de erva-mate produz cerca de 150 kg de folhas e até 20 kg de frutos. Os frutos não são utilizados no processamento de erva-mate e são descartados como resíduos agroindustriais (Fernandes *et al.*, 2016).

O fruto de erva-mate é pequeno e esférico com diâmetro que atinge até 7mm quando maduro (Isolabella *et al.*, 2010). Os frutos imaturos são de cor verde, enquanto os frutos maduros são de cor vermelha/vinho (Figura 1) (Bracesco *et al.*, 2011).

Figura 1 – Frutos de erva-mate, verdes na esquerda e maduros na direita (superior), recém coletados e após o congelamento (inferior). Laranjeiras do Sul / PR.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024).

Durante o verão, nos meses de janeiro e fevereiro onde os frutos de erva-mate estão maduros, uma quantidade significativa de frutos é processada juntamente com as folhas de erva-mate. Esse procedimento modifica não apenas a composição química das bebidas, mas também altera o sabor, o que resulta em efeito negativo na aceitação do consumidor (Schubert *et al.*, 2007). Dessa forma, a maior parte dos frutos é descartada, pois eles não possuem valor comercial (Brito;

Gosmann; Oliveira, 2018), e nem capacidade calorífica para alimentação de caldeiras. No entanto, estes frutos possuem potencial fitoquímico semelhante às folhas empregadas para o preparo de erva-mate tipo chimarrão, tereré e chá mate tostado. Os frutos possuem altas concentrações de metilxantinas, ácidos fenólicos, flavonoides e altos teores de saponinas, principalmente nos frutos verdes (Borré *et al.*, 2010; Brito; Gosmann; Oliveira, 2018; Fernandes *et al.*, 2016). Nesse contexto, a exploração dos frutos de erva-mate atende as demandas do uso racional dos recursos naturais e matérias-primas, sendo um dos objetivos de desenvolvimento sustentável propostos pela Organização das Nações Unidas (ONU).

A demanda pelo fruto da erva-mate tem potencial para crescer devido a sua composição química e propriedades tecnológicas e funcionais semelhantes às folhas. Porém, para a oferta atender às possíveis demandas deste produto é necessário estabelecer estratégias para recuperação dos compostos de interesse, fazendo com que a aplicação tecnológica se torne viável. Uma das possibilidades é a produção de extratos ricos em compostos fenólicos, que ampliam as oportunidades de aplicação do fruto como um ingrediente, e maximizam suas propriedades devido a maior concentração de compostos bioativos presentes num extrato. Desta forma, se faz necessário explorar diferentes técnicas de extração, como a extração assistida por ultrassom, considerada uma técnica de extração verde, energeticamente mais eficiente e que consome menos solvente e, dessa forma gera menos resíduos do que as técnicas convencionais de extração por maceração (Chen *et al.*, 2015; Karbuz; Tugrul, 2021).

Há inúmeras publicações sobre a composição química das folhas de erva-mate (Borré *et al.*, 2010; Brito; Gosmann; Oliveira, 2018; Pavei *et al.*, 2007; Pires *et al.*, 2010; Taketa; Breitmaier; Schenkel, 2004). No entanto, são escassas as informações referentes a extração de compostos bioativos dos frutos da erva-mate, especialmente utilizando o ultrassom. Outra questão tecnológica relevante, é a avaliação da extração dos compostos bioativos dos frutos de erva-mate em diferentes estádios de maturação, verde e maduro. Dessa forma, o objetivou-se avaliar a cinética de extração de compostos fenólicos dos frutos de erva-mate, verde e maduro, por meio de duas técnicas de extração: convencional (maceração com agitação) e assistida por ultrassom.

MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL

Os frutos de erva-mate foram coletados em erval de propriedade da Indústria Mate Laranjeiras LTDA, em Laranjeiras do Sul, Paraná (25°23'04.7"S 52°24'48.3"W), cultivados em sistema sombreado por araucárias. Durante a coleta manual, os frutos foram recolhidos de árvores com aproximadamente 20 anos de idade, espaçamento 3,5 m x 1,5 m, de acordo com o estágio de maturação, entre verdes e maduros (Figura 1). Posteriormente à coleta, os frutos foram congelados (-20 °C) até a utilização. Os reagentes e solventes utilizados foram de grau analítico.

Os frutos foram secos em estufa de circulação de ar (Tecnal®, TE-394/2, Piracicaba, Brasil) a 105 °C por 24 h e, posteriormente moídos em moinho de bolas (Marconi Equipamentos Para Laboratórios Ltda, MA 350, Piracicaba, Brasil), resultando nas amostras fragmentadas conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Frutos verde (V) e maduro (M) após a secagem, à esquerda, e após a moagem, à direita. UFFS Laranjeiras do Sul.



Fonte: Elaborado pelos autores (2024).

CARACTERIZAÇÃO DOS FRUTOS

Os frutos verdes e maduros foram caracterizados quanto a sua acidez titulável, pH, sólidos solúveis (°Brix), atividade de água (A_w), umidade, e teor de cinzas. A acidez titulável foi obtida pela titulação da amostra diluída em 10 mL de

água destilada com uma solução de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até pH 8,2 (Zenebon; Pascuet; Tiglea, 2008). O pH foi obtido pela medida direta em peagâmetro digital. O teor de sólidos solúveis ($^{\circ}\text{Brix}$) foi determinado pela leitura em refratômetro de bancada a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A atividade de água (A_w) foi determinada em analisador de atividade de água (Novasina AG, LabMaster-aw, Lachen, Suíça) a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A umidade foi determinada pela secagem em estufa a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante. O teor de cinzas foi determinado pelo resíduo da incineração em mufla a $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zenebon; Pascuet; Tiglea, 2008).

EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

Os extratos foram produzidos como estabelecido por Resende *et al.* (2012), com adaptações. Adicionou-se 4 g da amostra desidratada em 400 mL de etanol:água (50:50 v/v) sob maceração com agitação magnética e em banho ultrassom com 1000 watts de potência (MTB Científica, SSBuc - 6L, Brasil), ambos a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para avaliar a cinética de extração dos compostos fenólicos totais foram coletadas alíquotas de 2 mL de extrato nos tempos 10, 20, 30, 60, 90, 120, e 180 minutos.

O teor de compostos fenólicos totais (TCF) foi determinado nos diferentes tempos de extração pelo método de Folin-Ciocalteau como descrito por Meda *et al.* (2005), com adaptações de Knapp *et al.* (2019). Em uma microplaca de 96 poços, 10 μL de amostra foram adicionados em 204 μL de água destilada e adicionados de 44 μL de uma solução de reagente Folin-Ciocalteau $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A placa foi agitada durante 5 segundos e depois de 5 minutos foram adicionados 22 μL de uma solução de carbonato de sódio (7,5 %, m/v), seguida de nova agitação durante 5 segundos em espectrofotômetro leitor de microplacas (Thermo Scientific, Multiskan GO, Waltham, Estados Unidos da América). Após 2 horas de repouso na ausência de luz foi realizada a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 750 nm. Os resultados foram expressos em μg de ácido gálico equivalente por mL de extrato de fruto seco, baseado em uma curva analítica de ácido gálico (Equação 1).

$$\mu\text{g ácido gálico/mL} = \frac{ABS - 0,0741}{0,1145} \quad R^2 = 0,9931 \quad (1)$$

Em que:
ABS: Absorbância.

MODELOS CINÉTICOS DE EXTRAÇÃO

No estudo cinético da extração dos compostos fenólicos totais foram considerados os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), que podem ser explicitados de acordo com as equações 2 e 3, respectivamente.

$$C(t) = a \cdot (1 - e^{-bt}) \quad (2)$$

$$C(t) = \frac{A^2 \cdot k_1 \cdot t}{1 + A \cdot k_1 \cdot t} \quad (3)$$

Em que:

t: tempo de extração (min);

b: constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

a: concentração dos solutos extraídos no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$);

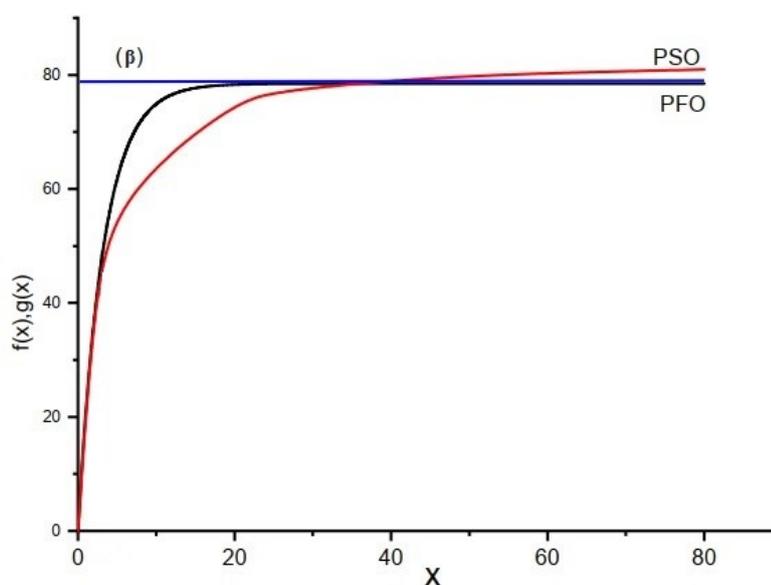
C(t): concentração de solutos extraídos em função do tempo ($\mu\text{g g}^{-1}$);

A: concentração dos solutos extraídos no equilíbrio ($\mu\text{g g}^{-1}$);

k1: constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

A visualização gráfica das funções da equação 2 e equação 3 está representada na Figura 3. Conforme o valor de x aumenta, a curva de pseudo-primeira ordem se estabiliza na assíntota β , enquanto a curva de pseudo-segunda ordem segue em crescimento lento.

Figura 3 – Representação gráfica das equações pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (1) e (2), respectivamente.



Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Estes modelos são frequentemente utilizados para ajuste de experimentos de adsorção (Kostoglou; Karapantsios, 2022), porém, podem também apresentar resultados satisfatórios para a predição do tempo de extração nestes processos.

ANÁLISE ESTATÍSTICA

As determinações analíticas foram realizadas para três réplicas, sendo a média e o desvio padrão calculados, seguidos pelo teste de hipótese Teste de T, no qual o intervalo de confiança foi de 95%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERIZAÇÃO DOS FRUTOS

Os resultados da caracterização dos frutos de erva-mate classificados de acordo com seu estágio de maturação estão dispostos na Tabela 1. Durante o amadurecimento de um fruto ocorrem alterações importantes na sua composição, como a hidrólise de polissacarídeos da parede celular, e a conversão destes em açúcares e liberação de ácidos orgânicos. Com a evolução do amadurecimento, ocorre o consumo destes ácidos orgânicos, como fonte de energia para os processos respiratórios, e são convertidos ou oxidados em açúcares com consequente redução da acidez e aumento da relação sólidos solúveis/acidez titulável. Ainda ocorre alteração da permeabilidade dos tecidos do fruto e perda de água (Prasanna; Prabha; Tharanathan, 2007; Silva *et al.*, 2005). No entanto, estes processos são dependentes de fatores intrínsecos e extrínsecos, como produção de etileno, condições climáticas, período de colheita e armazenamento (Coelho; Cenci; de Resende, 2010; Dantas *et al.*, 2016; McAtee *et al.*, 2013). Assim, a ausência de diferenças no pH e acidez titulável ($p > 0,05$) entre os frutos verdes e maduros pode ser considerada uma característica intrínseca dos frutos de erva-mate (Tabela 1).

Observou-se que ocorreu incremento no teor de sólidos solúveis dos frutos maduros (22,8 °Brix) quando comparado aos frutos verdes (12,30°Brix), indicando possivelmente a hidrólise de polissacarídeos pécticos da parede celular e o acúmulo de açúcares. O aumento dos sólidos solúveis com o amadurecimento dos

frutos também pode ter resultado na redução da atividade de água dos frutos maduros (Tabela 1).

Tabela 1 - Caracterização dos frutos de erva-mate em diferentes estádios de maturação.

Caracterização	Estágio de maturação	
	Frutos verdes	Frutos maduros
pH	5,57 ± 0,01	5,65 ± 0,02
Acidez titulável (meq/kg)	109,23 ± 0,11	110,80 ± 0,24
Sólidos solúveis (°Brix)	12,3 ± 0,30*	22,8 ± 0,80*
Sólidos solúveis/Acidez titulável	0,11*	0,20*
Umidade (g 100 g ⁻¹)	65,93 ± 3,56	62,25 ± 0,79
Atividade de água (Aw)	0,933*	0,925*
Cinzas totais (g 100 g ⁻¹)	5,04 ± 0,05*	4,12 ± 0,15*

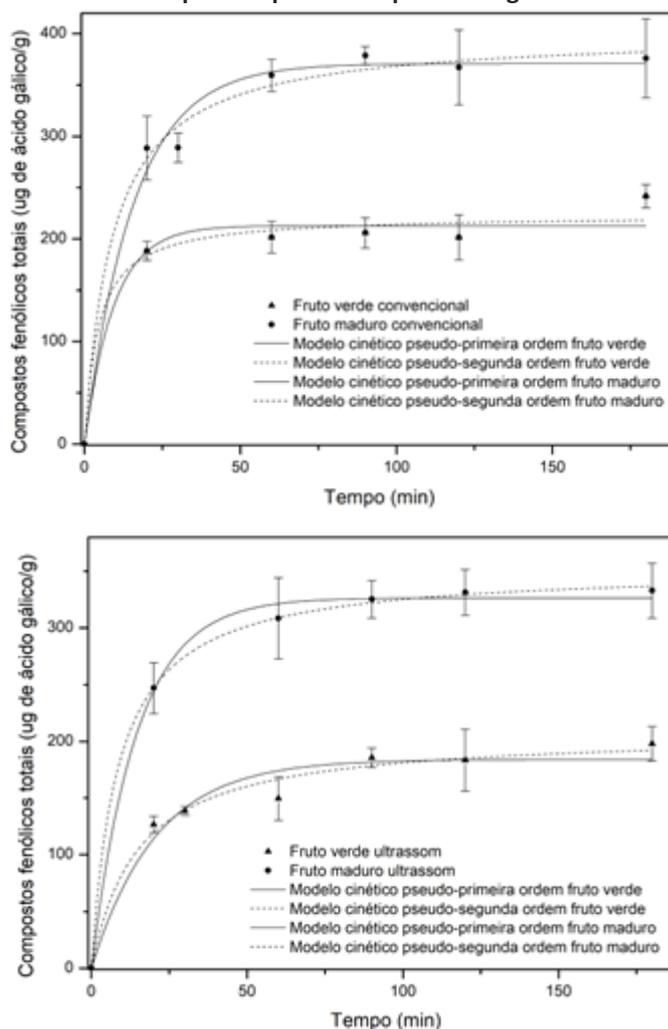
Dados expressos em média ± desvio padrão. *Valores com diferença significativa pelo teste de t ($p < 0,05$). Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Os frutos de erva-mate maduros apresentaram conteúdo de cinzas (4,12%) menor ($p < 0,05$) quando comparado com os frutos verdes (5,04%). Os teores elevados de cinzas são um indicativo da presença de minerais nos frutos de erva-mate, com destaque para o potássio, ferro, cálcio, magnésio, cobre, zinco e sódio (Cogoi *et al.*, 2013; Fernandes *et al.*, 2016). Além disso, o processamento dos frutos ou mesmo diferentes locais de produção/coleta resultam em variações na sua composição química.

CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

Na Figura 4 são apresentadas as curvas de cinética de extração dos compostos fenólicos totais dos frutos verdes e maduros de erva-mate. A maior extração destes compostos nos frutos maduros é evidente, independentemente do processo de extração, o que indica maior concentração de compostos fenólicos totais neste estágio de maturação. Isso pode ser explicado pelo processo de amadurecimento, no qual pigmentos são sintetizadas. Em geral, os flavonoides e as clorofilas são mais abundantes durante a fase imatura dos frutos, enquanto a quantidade de antocianinas atinge concentrações mais elevadas durante o amadurecimento (Ivanova *et al.*, 2011; Vlais *et al.*, 2018). Além disso, outros compostos fenólicos podem ser sintetizados também e/ou liberados a partir da hidrólise de polissacarídeos, como por exemplo, o ácido ferúlico, que está presente nas células para facilitar ligações entre polissacarídeos na parede celular (Prasanna; Prabha; Tharanathan, 2007).

Figura 4 – Cinética de extração de compostos fenólicos totais e ajustes por modelos não-lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.



Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

O conhecimento da cinética de extração de compostos é muito importante para o avanço na exploração de novas matérias-primas e o planejamento de processos de aplicação (Amendola; De Faveri; Spigno, 2010). Assim, a Figura 4 apresenta a cinética de extração de compostos fenólicos totais nos frutos de erva-mate verdes e maduros, de maneira convencional (maceração com agitação) e assistida por ultrassom. Ao avaliar-se a aplicação de ultrassom no processo em comparação com a extração convencional, observa-se que há um comportamento semelhante nas cinéticas nos dois processos. Os métodos de extração assistidos por ultrassom são descritos como superiores à extração convencional de maceração, com e sem agitação (Bitwell *et al.*, 2023), o que não foi evidenciado neste trabalho. Uma possibilidade associada a este fato, é de que a potência

utilizada pelo ultrassom não tenha sido adequada/suficiente nas condições em que os experimentos foram realizados. Outra hipótese é de que a temperatura utilizada nos experimentos de extração (20°C) não foi adequadamente satisfatória para que se pudesse observar de forma mais efetiva o desempenho de cada um dos processos utilizados, além da relação massa de amostra e volume de solvente. Outro fato a ser considerado, é de que dentre as causas deste comportamento, destaca-se o possível subdimensionamento do banho de ultrassom. O nível da água do banho de ultrassom esteve muito abaixo do nível de solvente dos recipientes da extração. Assim, a energia dissipada pelo equipamento não foi suficiente para o volume de extrato produzido em uma batelada única. Isso é evidenciado pelo comportamento da cinética de extração que é notadamente muito similar à extração convencional e apresentou concentrações menores no equilíbrio (Figura 4).

O ajuste aos modelos cinéticos revela que o modelo de pseudo-segunda ordem representou o processo de extração de forma mais satisfatória, com $R^2 > 0.97$, em relação aos resultados de R^2 nos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem em todas as condições de extração (fruto verde ou maduro, com ou sem ultrassom) (Tabela 2).

Tabela 2 - Resultados dos ajustes aplicados aos dados de extração.

Maturação e extração	Parâmetros dos modelos cinéticos	Modelo	R^2
Fruto verde convencional	a = 212,900; b = 0,1070	PFO	0,9627
	A = 223,370; k1 = 0,0010	PSO	0,9711
Fruto maduro convencional	a = 370,841; b = 0,0636	PFO	0,9856
	A = 400,771; k1 = 2,84E-04	PSO	0,9902
Fruto verde ultrassom	a = 184,196; b = 0,0484	PFO	0,9575
	A = 207,962; k1 = 3,25E-04	PSO	0,9809
Fruto maduro ultrassom	a = 326,518; b = 0,06913	PFO	0,9965
	A = 352,697; k1 = 3,34E-04	PSO	0,9996

“a” e “b” são as constantes de equilíbrio e cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (PFO); “A” e “k1” são as constantes de equilíbrio e de cinética do modelo de pseudo-segunda ordem (PSO), respectivamente.

Fonte: Elaborado pelos autores (2022).

Os parâmetros das equações ajustadas permitem uma comparação entre as diferentes condições de extração e estádios de maturação dos frutos. As constantes

“a” (pseudo-primeira ordem) e “A” (pseudo-segunda ordem) são os parâmetros que representam a concentração de equilíbrio (Tabela 2). Assim, quanto maior o valor do parâmetro, maior a concentração de soluto presente no extrato no equilíbrio. À vista disso, nota-se que a extração do fruto maduro de forma convencional (maceração com agitação) atingiu a maior concentração de compostos fenólicos no final do processo ($a = 370,841 \mu\text{g g}^{-1}$; $A = 400,771 \mu\text{g g}^{-1}$). As constantes “b” (pseudo-primeira ordem) e “k1” (pseudo-segunda ordem) são os parâmetros que representam a velocidade da extração. Dessa forma, quanto maior o valor do parâmetro cinético, maior a velocidade da extração. Com isso, é possível notar que o fruto verde na extração convencional de maceração com agitação teve a maior velocidade, resultado da maior inclinação da curva de extração antes do equilíbrio ($b = 0,1070 \text{ min}^{-1}$; $k1 = 0,0010 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Com este resultado é possível afirmar que o uso de ultrassom no processo de extração foi subdimensionado, pois o aparelho não teve capacidade suficiente para gerar uma interação sólido-líquido eficaz, o que resultou em concentração de compostos fenólicos totais muito próximos ou inferiores aos da extração convencional.

A partir do ajuste cinético foi possível escolher o melhor momento para encerrar o processo de extração, garantido a eficiência e viabilidade do processo. Com isso, tanto para os frutos maduros e verdes, com extração convencional de maceração com agitação e assistida por ultrassom, o melhor tempo de processo foi de 60 minutos. Nesse tempo as concentrações obtidas são próximas das concentrações obtidas no tempo de 90 minutos, que é o equilíbrio para todas as extrações. Assim com 60 minutos de extração é possível obter uma extração de compostos fenólicos próxima ao equilíbrio, tanto convencional quanto assistida por ultrassom.

CONCLUSÃO

Os resultados permitiram uma comparação entre frutos verdes e maduros de erva-mate e comparar a cinética de extração de compostos fenólicos totais destes frutos. A extração de forma convencional (maceração com agitação) dos frutos maduros resultou na maior concentração de compostos fenólicos totais no equilíbrio ($A = 400,771 \mu\text{g g}^{-1}$; $a = 371,841 \mu\text{g g}^{-1}$). O ajuste de ambos os modelos foi adequado, e o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou-se mais

satisfatório, com $R^2 > 0,97$ e maiores que aqueles obtidos nos ajustes de pseudo-primeira ordem em todas as condições de extração experimentadas. O ajuste cinético foi capaz de prever o comportamento para determinar o tempo da extração, de 60 minutos, visto que após este período, não há incremento na concentração de compostos fenólicos totais no extrato dos frutos de erva-mate.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal da Fronteira Sul pela disponibilização da infraestrutura;

À Indústria Mate Laranjeiras LTDA pela disponibilização da matéria-prima deste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsas de mestrado;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de iniciação científica e de produtividade.

Extraction of phenolic compounds of unripe and ripe mate fruits

ABSTRACT

Ilex paraguariensis St. Hilaire, popularly known as yerba mate, originates from South America. The consumption of its leaves and thin stems has cultural significance in the form of “mate” or “chimarrão” and “tereré”. However, the fruits are considered byproducts, but their chemical composition is like that of the leaves, with a high concentration of chlorogenic acids, rutin, caffeine, and other xanthine. They also are abundant and represent about 20kg per adult tree. Considering this, this study aimed to evaluate the kinetics of total phenolic compound extraction from ripe and green yerba mate fruits through conventional (maceration with agitation) and ultrasound-assisted processes. Two kinetic models were used to represent the extraction process: non-linear pseudo-first order and non-linear pseudo-second order. The ripe fruits showed higher concentration of total phenolic compounds than unripe ones, and the conventional method resulted in a high concentration (maximum of 379 μg gallic acid g^{-1} dry fruit). Both extraction processes fit adequately to the pseudo-second-order kinetic model, with $R^2 > 0.97$, which is more suitable for predicting extraction time. The optimal extraction time was about 60 minutes for both process and samples.

KEYWORDS: *Ilex paraguariensis* St. Hilaire. hydroalcoholic extracts. bioactive compounds.

REFERÊNCIAS

- ALARA, Oluwaseun Ruth; ABDURAHMAN, Nour Hamid; UKAEGBU, Chinonso Ishamel. Extraction of phenolic compounds: A review. **Current Research in Food Science**, v. 4, p. 200–214, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.03.011>
- AMENDOLA, D.; DE FAVERI, D. M.; SPIGNO, G. Grape marc phenolics: Extraction kinetics, quality and stability of extracts. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 3, p. 384–392, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.033>
- BITWELL, Chibuye *et al.* A review of modern and conventional extraction techniques and their applications for extracting phytochemicals from plants. **Scientific African**, v. 19, p. e01585, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2023.e01585>
- BORRÉ, Gustavo L. *et al.* Comparison of methylxanthine, phenolics and saponin contents in leaves, branches and unripe fruits from *Ilex paraguariensis* a. St.-Hil (mate) v. 33, n. 3, p. 362–374, 2010. <https://doi.org/10.1080/10826070903526055>
- BRACESCO, N. *et al.* Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: Minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 136, n. 3, p. 378–384, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.06.032>
- BRITO, Fabiano Carvalho de; GOSMANN, Grace; OLIVEIRA, Guendalina Turcato. Extracts of the unripe fruit of *Ilex paraguariensis* as a potential chemical control against the golden apple snail *Pomacea canaliculata* (Gastropoda, Ampullariidae). v. 33, n. 16, p. 2379–2382, 2018. <https://doi.org/10.1080/14786419.2018.1443084>
- CARDOZO JUNIOR, Euclides Lara; MORAND, Christine. Interest of mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) as a new natural functional food to preserve human cardiovascular health - A review. **Journal of Functional Foods**, v. 21, p. 440–454, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.12.010>
- CAROCHO, Márcio; FERREIRA, Isabel C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, v. 51, n. 1, p. 15–25, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2012.09.021>
- CHEN, Chun *et al.* Optimization for ultrasound extraction of polysaccharides from mulberry fruits with antioxidant and hyperglycemic activity in vitro. **Carbohydrate Polymers**, v. 130, p. 122–132, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.05.003>

COELHO, Antonione Araujo; CENCI, Sergio Agostinho; DE RESENDE, Eder Dutra. Qualidade do suco de maracujá-amarelo em diferentes pontos de colheita e após o amadurecimento. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 3, p. 722–729, 2010. <https://doi.org/10.1590/S1413-70542010000300027>

COGOI, Laura et al. Nutritional and phytochemical study of *Ilex paraguariensis* fruits. **Journal of Chemistry**, v. 2013, n. 1, p. 750623, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/750623>

DANTAS, Ana Lima et al. Desenvolvimento, fisiologia da maturação e indicadores do ponto de colheita de frutos da umbugueira (*Spondias* sp.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 38, n. 1, p. 33–42, 2016. <https://doi.org/10.1590/0100-2945-271/14>

DOS SANTOS, David Fernando et al. Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing and extraction: retention of bioactive compounds. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 78, n. 3, p. 526–532, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11130-023-01082-6>

ESMELINDRO, Maria Carolina et al. Caracterização físico-química da erva mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 199–204, 2002. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612002000200016>

FERNANDES, Ciro E.F. et al. Phytochemical profile, antioxidant and hypolipemiant potential of *Ilex paraguariensis* fruit extracts. **Industrial Crops and Products**, v. 81, p. 139–146, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.078>

HECK, C. I.; DE MEJIA, E. G. Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): a comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 9, p. R138–R151, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00535.x>

IBGE. **Tabela 1613: Área destinada à colheita, área colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção das lavouras permanentes.** [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613#resultado> Acesso em: 23 jan. 2024.

ISOLABELLA, Santiago et al. Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 695–699, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.03.039>

IVANOVA, Violeta *et al.* Identification of polyphenolic compounds in red and white grape varieties grown in R. Macedonia and changes of their content during ripening. **Food Research International**, v. 44, n. 9, p. 2851–2860, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.06.046>

KARBUZ, Pinar; TUGRUL, Nurcan. Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin from various fruits peel. **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 641–650, 2021. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04578-0>

KLEIN, Graziela A. *et al.* Mate tea (*Ilex paraguariensis*) improves glycemic and lipid profiles of type 2 diabetes and pre-diabetes individuals: a pilot study. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 30, n. 5, p. 320–332, 2011. <https://doi.org/10.1080/07315724.2011.10719975>

KNAPP, Mateus Antônio *et al.* Yerba mate extract in active starch films: Mechanical and antioxidant properties. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 43, n. 3, p. e13897, 2019. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13897>

KOSTOGLU, Margaritis; KARAPANTSIOS, Thodoris D. Why Is the Linearized Form of Pseudo-Second Order Adsorption Kinetic Model So Successful in Fitting Batch Adsorption Experimental Data?. **Colloids and Interfaces**, v. 6, n. 4, 2022. <https://doi.org/10.3390/colloids6040055>

KUNGEL, Pâmela T.A.N. *et al.* Antioxidant and antimicrobial activities of a purified polysaccharide from yerba mate (*Ilex paraguariensis*). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, n. 2017, p. 1161–1167, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.020>

LUÍS, Ângelo Filipe Santos; DOMINGUES, Fernanda da Conceição; AMARAL, Luísa Maria Jota Pereira. The anti-obesity potential of *Ilex paraguariensis*: results from a meta-analysis. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 55, p. e17615, 2019. <https://doi.org/10.1590/s2175-97902019000217615>

MCATEE, Peter *et al.* A dynamic interplay between phytohormones is required for fruit development, maturation, and ripening. **Frontiers in Plant Science**, v. 4, n. APR, p. 44497, 2013. <https://doi.org/10.3389/fpls.2013.00079>

MEDA, Aline *et al.* Determination of the total phenolic, flavonoid and proline contents in Burkina Fasan honey, as well as their radical scavenging activity. **Food Chemistry**, v. 91, n. 3, p. 571–577, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.006>

NABECHIMA, Gilson Hideki *et al.* Thermal inactivation of peroxidase and polyphenoloxidase enzymes in mate leaves (*Ilex paraguariensis*) in a conveyor belt oven. **CYTA - Journal of Food**, v. 12, n. 4, p. 399–406, 2014. <https://doi.org/10.1080/19476337.2014.900115>

PAVEI, Cabral *et al.* Development and validation of an HPLC method for the characterization and assay of the saponins from *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil (mate) fruits. **Journal of liquid chromatography & related technologies**, v. 30, n. 1, p. 87-95, 2007. <https://doi.org/10.1080/10826070601034311>

PINTO, Vânia Zanella *et al.* Phytochemical composition of extracts from yerba mate chimarrão. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 3, 2021. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04373-2>

PIRES, V. S. *et al.* Triterpenes and Saponins from *Ilex psammophila*. v. 16, n. 6, p. 401–406, 2010. <https://doi.org/10.1080/10575630290033187>

PRASANNA, V.; PRABHA, T. N.; THARANATHAN, R. N. Fruit ripening phenomena-an overview. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, n. 1, p. 1–19, 2007. <https://doi.org/10.1080/10408390600976841>

RESENDE, Pedro Ernesto De *et al.* The activity of mate saponins (*Ilex paraguariensis*) in intra-abdominal and epididymal fat, and glucose oxidation in male Wistar rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 144, n. 3, p. 735–740, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.10.023>

SCHUBERT, A. *et al.* Comparison of antioxidant activities and total polyphenolic and methylxanthine contents between the unripe fruit and leaves of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. **Pharmazie**, v. 62, n. 11, p. 876–880, 2007.

SEAPI (Secretaria da Agricultura, Pecuária, Produção Sustentável e Irrigação - RS. FICK, Tiago Antonio; AZOLIN, Fabricio Ribeiro; HASS, Valdomiro (editores). **Informativo 87**. Fevereiro de 2024. <https://www.agricultura.rs.gov.br/upload/arquivos/202403/11092137-informativo-roda-de-mate-87-2024.pdf> Acesso em: 10 jul.2024.

SILVA, Thais Vianna *et al.* Influência dos estádios de maturação na qualidade do suco do maracujá-amarelo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 27, n. 3, p. 472–475, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452005000300031>

TAKETA, Alexandre T C; BREITMAIER, Eberhard; SCHENKEL, Eloir P. Triterpenes and triterpenoidal glycosides from the fruits of *Ilex paraguariensis* (Maté). **J. Braz.**

Chem. Soc., v. 15, n. 2, p. 205–211, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532004000200008>

VLAIC, Romina A. *et al.* The changes of polyphenols, flavonoids, anthocyanins and chlorophyll content in plum peels during growth phases: from fructification to ripening. **Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca**, v. 46, n. 1, p. 148–155, 2018. <https://doi.org/10.15835/nbha46111017>

ZENEBON, Odaír; PASCUET, Neus Sadocco; TIGLEA, Paulo. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

Recebido: 31 jan. 2024

Aprovado: 15 jul. 2024.

Publicado: 13 mar. 2025

DOI: 10.3895/rbta.v19n1.18096

Como citar:

DOS SANTOS, David Fernando *et al.* Extração de compostos fenólicos em frutos verdes e maduros de erva-mate **R. bras. Tecnol. Agroindustr.**, v. 19, n. 1, p. 4341-4359, jan./jun. 2025. Disponível em: <<https://periodicos.utpr.edu.br/rbta>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

David Fernando Dos Santos

Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental, Faculdade de Ciências Farmacêuticas – USP
Av. Professor Lineu Prestes, 580 - Bloco 14 - Cidade Universitária, São Paulo – SP. CEP 05508-000

Editoração: Prof.ª Dr.ª Elisabete Hashimoto

Direito autoral: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

