

MANOELA ALANO VIEIRA

**ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NAS
ETAPAS DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) E
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS DA TRITURAÇÃO PARA O
DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO**

FLORIANÓPOLIS

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS ALIMENTOS

Manoela Alano Vieira

**ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NAS
ETAPAS DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) E
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS DA TRITURAÇÃO PARA O
DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos do Centro de Ciências Agrárias, da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito final à obtenção do grau de Doutora em Ciência dos Alimentos.

Orientadora: Dra. Edna Regina Amante

Co-orientador: Dr. Marcelo Maraschin

Florianópolis

2009

**ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) NAS ETAPAS DO
PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS
RESÍDUOS DA TRITURAÇÃO PARA O DESENVOLVIMENTO DE PRODUTO**

Por

Manoela Alano Vieira

Tese aprovada como requisito final para a obtenção do título de Doutor no programa de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos, pela comissão formada por:

Prof^a Dra. Edna Regina Amante (UFSC) (Orientadora)

Prof. Dr. Marcelo Maraschin (UFSC) (Co-orientador)

Prof^a Dra. Débora Helena Markowicz Bastos (USP) (Membro)

Prof^a Dra. Rosemary Hoffmann Ribani (UFPR) (Membro)

Prof^a Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni (UFSC) (Membro)

Prof^a Dra. Sandra Regina Paulon Avancini (UFSC) (Membro)

Prof^a Dra. Vildes Maria Scussel (UFSC) (Membro)

Prof^a Dra. Renata Dias de Mello Castanho Amboni (UFSC) (Coordenadora)

Florianópolis, agosto de 2009.

À Deus, pela presença constante em minha vida.

Aos meus pais, Simião e Zilda e meu irmão Eduardo, pelo exemplo, amor, suporte, força e incentivo, sempre.

Ao André, pelo amor, carinho, ajuda, compreensão, paciência por acreditar em mim sendo meu maior incentivador.

À minha filha querida, Ana Clara, por ter me acompanhado dentro da barriga na reta final.

A todos meus amigos pela paciência por minha ausência.

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram para realização dessa etapa de minha vida, meu sincero reconhecimento e agradecimento, em especial:

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, pela estrutura física e profissional durante minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa cedida.

Ao FINEP/SEBRAE pelo financiamento do projeto de pesquisa.

À Professora Edna Regina Amante, minha grande orientadora, por aguentar-me estes quase nove anos e por tornar-se uma grande amiga.

Ao Professor Marcelo Maraschin, por ter aceitado o convite para co-orientador, sua sempre disponibilidade em ajudar, seus bons conselhos e os ensinamentos sobre o mundo da cromatografia.

À Jozeane S. Caldart e ao Sr. Anselmo Zanellato pelo apoio, ajuda, idéias e por terem sido o grande elo entre Universidade e indústria.

À Professora Renata Dias de Mello Castanho Amboni, minha sempre “revisora” e pessoa admirável que sempre, mostrou-se disposta a ajudar.

À Professora Sandra Regina Paulon Avancini com muito carinho, pela sua disposição em fazer parte da banca.

À Professora Débora Helena Markowicz Bastos por sua grande contribuição como revisora e membro da banca.

Às professoras Rosemary Hoffmann Ribani e Vildes Maria Scussel por suas contribuições e por aceitarem fazer parte da banca.

Ao professor Ricardo Rebelo e seu aluno Ismael, pelo acolhimento e apoio durante as análises na FURB.

Aos Ervateiros de Catanduvas pelo apoio e por acreditarem que a pesquisa é o futuro.

Ao SENAI de Chapecó pelo espaço cedido para parte das análises.

Aos meus novos amigos do SENAI, pelo carinho e mateadas durante o intervalo: Édina, Gisele, Josi, Rafa, Vânia, Terezinha, Sandra e Claudia.

À minha querida “escravinha” e amiga, Ângela, pelo auxílio nos momentos mais difíceis do doutorado... o início.

À grande amiga e quase personal, Rossana Podestá, pela amizade, apoio e inestimável contribuição na elaboração deste trabalho.

À Cristiane Manfé, minha companheira de erva-mate e amiga, que sempre tem uma palavra certa na hora certa.

Às meninas e meninos do laboratório de Frutas e Hortaliças: Valéria, Aureana, Daniane, Fabi, Gerson, Gilson, Iolanda, Janete, João, Karina Simas, Karina Tramonte, Leila e Luísa pela amizade, gargalhadas e festas.

Aos funcionários do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial Bento, Carlos, Inês Azevedo, Maria, Márcia, Mari e Sérgio.

Aos professores do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, em especial a Elane Schwinden Prudêncio.

Aos julgadores que participaram da análise sensorial.

A todas as pessoas citadas e aquelas que eu possa ter esquecido.

MUITO OBRIGADA!

Vieira M. A. **Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas etapas do processamento da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e caracterização química dos resíduos da trituração para o desenvolvimento de produto.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) – programa de Pós-Graduação em Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

RESUMO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma espécie nativa da Argentina, Brasil e Paraguai e tem importante papel social, econômico e cultural. Apesar dos vários estudos comprovando os benefícios do consumo de erva-mate para a saúde humana, a tecnologia utilizada na sua industrialização ainda é rudimentar, com necessidades de implementação de processos de beneficiamento menos poluentes, que resultem na diversificação e garantia de qualidade dos produtos. O presente estudo objetiva analisar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPAs em amostras coletadas nas etapas do processamento da erva-mate com vistas à otimização do processo produtivo, visando a geração de produtos de qualidade superior. Os HPAs foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV-vísivel. Foi encontrada uma grande variação dos teores totais de HPAs nas amostras analisadas, sendo que todas as amostras expostas a altas temperaturas apresentaram concentrações mais elevadas de HPAs, comparativamente às amostras não tratadas. Os resultados indicam que o tratamento atualmente utilizado durante a produção de erva-mate pode levar a um aumento dos HPAs no produto final devido às altas temperaturas utilizadas no processamento, além da contaminação pela combustão da madeira e do ambiente de produção da matéria-prima. Adicionalmente, objetivou-se aumentar o espectro de produtos derivados de erva-mate presentes no mercado, por meio da investigação do potencial tecnológico do resíduo gerado na etapa de trituração da erva-mate (pó de mate) como matéria prima no desenvolvimento de novos produtos (balas de mate). O pó de mate foi avaliado quanto à composição química, teor de polifenóis totais, metilxantinas, taninos, perfil de polifenóis, óleos essenciais e atividade antioxidante. A composição química e propriedades físicas de balas contendo diferentes concentrações de pó de mate também foram determinadas. A aceitabilidade global e intenção de compra das balas foram avaliadas por uma escala facial, de cinco pontos e de atitude, de cinco pontos, respectivamente. O pó de mate apresentou teores significativos de fibra alimentar, cinzas totais, metilxantinas (principalmente a cafeína) e polifenóis (principalmente o ácido 4,5 dicafeoilquínico). Em relação aos óleos essenciais, o pó de mate apresentou baixo rendimento (0,01 %); sendo identificado o cariofileno como composto majoritário. A suplementação de balas com diferentes concentrações de pó de mate provocou um aumento significativo no conteúdo de polifenóis, fibras, metilxantinas e minerais além de uma maior capacidade antioxidante das balas. Os testes sensoriais indicaram que as balas de mate foram aceitas e aprovadas quanto à intenção de compra.

Palavras-chave: Erva-mate, resíduo, HPAs, bala.

Vieira M. A. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) analysis over the processing stages of erva-mate (*Ilex paraguariensis*) and chemical characterization of residues generated in the stage of grinding for the development product.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências dos Alimentos) – programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ABSTRACT

The mate (*Ilex paraguariensis*) is a native specie of Argentina, Brazil, and Paraguay and has social, economic and cultural importance. Despite several studies showing the benefits of mate consumption to human health, the technology used in its industrialization is quite low, requiring the implementation of less pollutant processes that will result in higher quality products. This study aimed at to analyze polycyclic aromatic hydrocarbons - PAHs in samples collected at different stages of the mate processing. This approach will suggest possible changes in the production process, aiming the generation of superior quality products. PAHs were determined by high performance liquid chromatography with UV-visible detection. A wide variation in the PAHs total contents was detected, with higher values found in all the samples exposed to high temperatures as compared to the non-processed ones. The results reveal that currently processing of mate biomass leads to increase of the PAHs in the final product mostly due to the high temperatures used in processing, in addition to the contamination of the combustion of wood and the environment from production of raw materials. As a second goal, it was aimed to increase the sort of products originated from mate by investigation the technological potential of the residue generated in the stage of mate grinding (mate powder) as raw material for the development of a new product, i.e. mate candy. The mate powder was evaluated for chemical composition regarding the polyphenols, methylxanthines, tannins, dietary fiber, total ash, and essential oils contents, as well as the antioxidant activity. The chemical composition and physical properties of candies containing different concentrations of mate powder were also determined. Besides, the overall acceptability and consumption intent of the candies were evaluated through hedonic scale of eight point and attitude scales of five points, respectively. Mate powder showed high contents of dietary fiber, total ash, methylxanthines (mainly caffeine) and polyphenols (mainly acid 4.5 dicaffeoylquinic). For the essential oils fraction, powder mate showed low yield (0.01%) as caryophyllene as the major compound. Supplementation of the candies with mate powder caused significant increases in their polyphenol, fiber, methylxanthine, and mineral contents, and improved their antioxidant capacity. The sensory tests indicated that mate candies were acceptable and approved in relation to purchased intent.

Keywords: Erva-mate, residue, PAHs, candy.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1		25
Figura 1	Área de ocorrência natural e exploração comercial da erva-mate.	31
Figura 2	Tipos climáticos de Köeppen para as regiões de ocorrência natural da erva-mate.	32
Figura 3	Produção (toneladas) do cultivo permanente de erva-mate (folha verde) em Santa Catarina.	34
Figura 4	Fluxograma das principais etapas do processo de industrialização da erva-mate.	36
Figura 5	Sapeco manual da erva-mate.	37
Figura 6	Sapeco mecânico da erva-mate.	38
Figura 7	Secador rotativo da erva-mate.	40
Figura 8	Triturador da erva-mate (“soque”).	41
Figura 9	Estrutura química dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários de acordo com a <i>United States Environmental Protection Agency</i> (USEPA).	58
Figura 10	Resíduos produzidos na indústria, após o processamento da erva-mate.	67

Capítulo 2		93
Figura 1	Pontos de monitoramento de temperatura nas etapas do processamento da erva-mate.	100
Figura 2	Croqui das instalações de sapeco e secagem da erva-mate.	101
Figura 3	Principais etapas do processamento da erva-mate.	104
Figura 4	Extremidade de chapa metálica sujeita a mesma radiação e convecção à que estão submetidas as folhas da erva-mate durante a etapa do sapeco.	110
Capítulo 3		119
Figura 1	Representação esquemática da coleta de amostras (folhas e talos) ao longo dos estágios do processamento da erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>), de plantas nativas e cultivadas obtidas diretamente de três indústrias de erva-mate (A, B e C) do município de Catanduvas (Santa Catarina - SC).	126
Figura 2	Cromatograma típico da amostra de erva-mate adicionadas de padrões de HPAs. Identificação dos picos: 1- naftaleno, 2- acenaftaleno, 3- acenafteno, 4- fluoreno, 5- fenantreno, 6- antraceno, 7- fluorantreno, 8- pireno, 9- benzo(a)antraceno, 10- criseno, 11- benzo(b)fluorantreno, 12- benzo(k)fluorantreno, 13- benzo(a)pireno, 14- dbenzo(a,h)antraceno, 15- benzo(gui)perileno, 16- in(1,2,3-cd)pireno.	128

Capítulo 4 144

Figura 1 Extrator tipo Clenvenger utilizado para a extração de óleo essencial de resíduo do processamento da erva-mate (pó de mate) por hidrodestilação. 154

Capítulo 5 181

Figura 1 Balas adicionadas de resíduo da etapa de trituração da erva-mate (pó de mate). 187

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1		25
Tabela 1	Quantidade (toneladas) de erva-mate produzida em cada unidade federativa no período de 2004-2007.	33
Tabela 2	Propriedades físico-químicas dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários segundo a classificação da <i>United States Environmental Protection Agency</i> (USEPA).	59
Capítulo 2		93
Tabela 1	Estimativa do rendimento térmico para o processo de sapeco e secagem da erva-mate em quatro ervateiras localizadas no município de Catanduvas, SC.	106
Tabela 2	Temperaturas (°C) durante o processamento (sapeco e secagem) da erva-mate em duas ervateiras localizadas no município de Catanduvas, SC.	108
Tabela 3	Temperaturas prevalentes durante o processo de sapeco da erva-mate, avaliadas com auxílio de câmara termográfica, em quatro ervateiras localizadas no município de Catanduvas, SC.	111

Capítulo 3		119
Tabela 1	Propriedades físico-químicas e características analíticas do método cromatográfico para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em estudo.	131
Tabela 2	Concentração ($\mu\text{g}/\text{kg}$ – peso seco) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas etapas do processamento de erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>).	136
Capítulo 4		144
Tabela 1	Conteúdo de polifenóis totais (g/100g em equivalente de ácido gálico) nos extratos organosolventes de pó de mate (base seca).	158
Tabela 2	Composição fenólica do extrato metanólico e aquoso de pó de mate (mg/100g) (base seca).	161
Tabela 3	Constituição química do óleo essencial do pó de mate (base seca).	163
Tabela 4	Capacidade antioxidante de extratos metanólicos e aquoso de pó de mate (base seca).	165
Capítulo 5		181
Tabela 1	Composição química (g/100g) de pó de mate e balas contendo pó de mate (peso seco).	194

Tabela 2	Conteúdo de minerais (mg/100g) de pó de mate e balas contendo pó de mate (peso seco).	196
Tabela 3	Conteúdo de polifenóis totais (PT) e capacidade antioxidante de pó de mate e balas contendo pó de mate (peso seco).	198
Tabela 4	Conteúdo de cafeína e teobromina (mg/100g) de pó de mate e balas contendo pó de mate (peso seco).	200
Tabela 5	Características físicas de rendimento e dureza de balas contendo pó de mate.	201
Tabela 6	Cor de balas contendo pó de mate.	202
Tabela 7	Microbiologia do pó de mate.	202
Tabela 8	Valores médios para aceitabilidade global e intenção de compra de balas contendo pó de mate.	203

SUMÁRIO

1 Introdução	21
Capítulo 1 - Revisão bibliográfica	25
1 Revisão Bibliográfica	26
1.1 Erva-mate	26
1.2 Aspectos taxonômicos e botânicos da erva-mate	27
1.3 Distribuição geográfica da erva-mate	29
1.4 Importância sócio-econômica da erva-mate	32
1.5 Processamento da erva-mate	35
1.6 Produtos a base de erva-mate	43
1.7 Componentes químicos da erva-mate	46
1.8 Propriedades farmacológicas e funcionais relacionadas ao consumo da erva-mate	51
1.9 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)	54
1.9.1 Legislação para HPAs	62
1.10 Resíduos agroindustriais	63
2 Referências bibliográficas	69

Capítulo 2 - Análise do processamento da erva-mate (*Ilex paraguariensis*): estudo de caso para o oeste catarinense.

93

Resumo	94
Abstract	95
1 Introdução	96
2 Material e métodos	99
2.1 Descrições das instalações e balanço térmico do processamento da erva-mate	99
2.2 Mapa térmico do processamento da erva-mate.	99
2.3 Termografia	100
3 Resultados e discussão	101
3.1 Descrições das instalações	101
3.2 Balanço térmico do processamento da erva-mate	105
3.3 Mapa térmico do processamento da erva-mate	107
3.4 Termografia	110
4 Conclusão	112
5 Referências bibliográficas	113

Capítulo 3 - Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ao longo das etapas do processamento da erva-mate (*Ilex paraguariensis*).

119

Resumo	120
Abstract	121

1 Introdução	122
2 Material e métodos	125
2.1 Reagentes e produtos químicos	125
2.2 Amostras de erva-mate	125
2.3 Extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) da erva-mate	127
2.4 Cromatografia líquida	128
2.5 Controle de qualidade	129
3 Resultados e discussão	130
4 Conclusão	138
5 Referências bibliográficas	139

Capítulo 4 - Fitoquímica e propriedade antioxidante de resíduo do processamento

(pó do mate) da erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>).	144
----------------------------------------------------------------	------------

Resumo	145
Abstract	146
1 Introdução	147
2 Material e métodos	149
2.1 Material	149
2.2 Extração da amostra	150
2.3 Determinação do teor de (poli)fenóis totais do pó de mate	150
2.4 Caracterização de compostos fenólicos do pó de mate	151
2.5 Capacidade antioxidante do pó de mate	152
2.6 Determinação de metilxantinas do pó de mate	153

2.7 Determinação de taninos do pó de mate	153
2.8 Análise de óleos essenciais do pó de mate	154
2.8.1 Extração do óleo essencial	154
2.8.2 Determinação e identificação do óleo essencial	155
2.9 Análise estatística	156
3 Resultados e discussão	157
3.1 Conteúdo de (poli)fenóis totais (PT) de extratos do pó de mate	157
3.2 Caracterização de compostos fenólicos de pó de mate	159
3.3 Óleos essenciais	162
3.4 Atividade antioxidante	165
3.5 Metilxantinas do pó de mate	167
3.6 Taninos do pó de mate	168
4 Conclusão	169
5 Referências bibliográficas	170
Capítulo 5 - Caracterização química de balas de resíduo da erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>).	181
Resumo	182
Abstract	183
1 Introdução	184
2 Material e métodos	186
2.1 Material	186
2.2 Microscopia óptica do pó de mate	186

2.3	Formulação das balas de mate	187
2.4	Análises químicas do pó de mate e balas de mate	188
2.5	Determinação de minerais do pó de mate e balas de mate	188
2.6	Determinação do teor de (poli)fenóis totais (PT) do pó de mate e balas de mate	189
2.7	Determinação da capacidade antioxidante do pó de mate e balas de mate	189
2.8	Determinação de metilxantinas do pó de mate e balas de mate	190
2.9	Características físicas das balas de mate	190
2.10	Microbiologia do pó de mate e das balas de mate	191
2.11	Aceitabilidade e intenção de compra das balas de mate	191
2.12	Análise Estatística	192
3	Resultados e discussão	193
3.1	Microscopia óptica do pó de mate	193
3.2	Análises químicas do pó de mate e balas de mate	193
3.3	Conteúdo de polifenóis totais (PT) e atividade antioxidante do pó de mate e balas de mate	197
3.4	Metilxantinas do pó de mate e balas de mate	199
3.5	Características físicas das balas de mate	200
3.6	Microbiologia das balas de mate	202
3.7	Aceitabilidade e intenção de compra das balas de mate	203
4	Conclusão	204
5	Referências bibliográficas	205
	Conclusão Geral	211

Anexos	212
Anexo A - Resumo apresentado no XII Congresso Latino Americano de Cromatografia - COLACRO, 2008.	213
Anexo B - Artigo submetido para <i>Food Chemistry</i> .	215
Anexo C - Trabalho completo apresentado na forma oral no 2 nd International Workshop on Advances in Cleaner Production, São Paulo – SP, Maio de 2009.	217
Anexo D - Resumo apresentado no XII Congresso Latino Americano de Cromatografia - COLACRO, 2008.	219
Anexo E - Resumo apresentado no XII Congresso Latino Americano de Cromatografia - COLACRO, 2008.	221
Anexo F - Artigo submetido para revista <i>International Journal of Food Science and Technology</i> .	223
Anexo G– Cromatograma dos constituintes químicos do óleo essências do pó do mate.	225
Anexo H - Resumo apresentado no 9 ^o Congresso Nacional da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição – SBAN, 2007.	227
Anexo I - Resumo publicado no 1 ^o Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais - SBAF, 2008.	230
Anexo J - Resumo publicado no 1 ^o Simpósio Internacional sobre Yerba Mate y Salud, 2008.	232
Anexo K - Artigo completo publicado “Chemical characterization of candy made of erva-mate (<i>Ilex paraguariensis</i>) residue”. <i>J. Agric. Food Chem.</i> 2008, 56, 4637-4642.	234
Anexo L - Parecer de aprovação do comitê de ética em pesquisa com seres humanos da UFSC.	241

Anexo M - Ficha para avaliação sensorial dos testes de aceitabilidade global e intenção de compra.

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex Paraguariensis* A. St. Hil.) é uma cultura economicamente importante em países da América do Sul. Sua ocorrência pode ser natural ou cultivada nas regiões do Brasil, Paraguai e Argentina e sua popularidade está aumentando nos EUA, Canadá e Europa (GUGLIUCCI; STAHL, 1995; FILIP et al., 2001). O produto comercial, conhecido como “mate”, “erva-mate” ou “yerba-mate” é utilizado no preparo de várias bebidas, como o “chimarrão”, “tererê”, bebidas refrescantes e chás (ESMELINDRO et al., 2002; SOUZA; LORENZI, 2005).

A erva-mate além de apresentar propriedade estimulante do sistema nervoso central, atribuída aos conteúdos de alcalóides metilxantínicos como a cafeína, também é conhecida por apresentar compostos com propriedades antioxidantes, tais como os ácidos (poli)fenólicos (FILIP et al., 2000; BRACESCO et al., 2003; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; DELADINO et al., 2008). Outros efeitos da erva-mate têm sido relatados para explicar seu uso popular como hepatoprotetor, colerético, diurético, hipocolesterolêmico, antireumático, antitrombótico, antiinflamatório e anti-obesidade (GORZALCZANY et al., 2001; SCHINELLA; FANTINELLI; MOSCA, 2005; MENDES; CARLINI, 2007; PANG; CHOI; PARK, 2008; SILVA et al., 2008).

O processamento da erva-mate consiste em três etapas, uma rápida secagem com direta exposição da erva às chamas, chamada “*sapeco*”, objetivando inibir a atividade enzimática e reduzir o nível de umidade; uma secagem prolongada, usualmente realizada em cilindro rotativo com direta exposição ao calor e à fumaça da queima de lenha, e subsequente trituração da matéria-prima (ESMELINDRO et al., 2002; SCHAMALKO et al., 2002). Segundo Camargo e Toledo (2002) e Lin, Tu e Zhu (2005), devido às elevadas temperaturas,

esse processo pode contribuir significativamente para a formação e aumento da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na erva-mate.

Os HPAs constituem uma classe de compostos gerados durante a combustão natural de material orgânico, como exemplo a queima de florestas e erupção vulcânica. Além disto, processos industriais de produção de bens, transporte e incineração de resíduos geram significantes quantidades de HPAs (EUROPEAN COMMISSION, 2002). Sua formação, fonte e destino têm sido revisados (EDWARDS, 1983; BEAK et al., 1991; IPCS, 1998; NAPIER et al., 2008).

Muitos HPAs são considerados tóxicos, porém, com base no efeito carcinogênico, somente dezesseis deles são considerados contaminantes pela União Européia (UE) e pela Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) (NICVA-CANO; RUBIO-BARROSO; SANTOS-DELGADO, 2001). Apesar da grande distribuição de HPAs no ambiente, alimentos e bebidas e dos sérios riscos a todos os organismos expostos a eles, poucos trabalhos têm sido publicados em relação ao conteúdo de HPAs em erva-mate (CAMARGO; TOLEDO, 2002; ZUIN et al., 2005; KAMANGAR et al., 2008).

Em 1991, o *Joint Expert Committee on Food Additives* (JECFA) recomendou a elaboração de estratégias para as indústrias e para os consumidores, a fim de minimizar a exposição humana aos HPAs (WHO, 1991) e, em 2005, recomendou algumas práticas para redução dos teores de HPAs em alimentos durante os processos de secagem e defumação. No âmbito do *Codex Alimentarium* encontra-se em elaboração um código de práticas para a redução da contaminação de alimentos por HPAs (WHO, 2005). Neste contexto, assume importância o estudo do processamento da erva-mate, identificando os prováveis pontos de contaminação da biomassa, desde sua colheita até a obtenção do produto final, como estratégia de detecção das etapas de produção que estejam envolvidas com o aumento da

concentração de HPAs. Tal assertiva justifica-se com base nas possibilidades de recomendação de práticas de redução destes compostos no produto final.

Ainda há muito a ser aprimorado em relação à qualidade dos produtos tradicionais, já que os processos de beneficiamento e industrialização evoluíram pouco e os atributos de qualidade devem ser avaliados. Portanto, melhorias no processo, do sapeco à secagem, podem contribuir para a segurança do produto final, evitando a formação de compostos quimicamente indesejáveis, colaborando para ampliar o espectro de uso da erva-mate, tendo em vista as suas comprovadas propriedades medicinais. O sucesso na melhoria de qualidade pode levar ao aumento na demanda pela erva-mate e do valor agregado do produto (BERTONI et al., 1992).

O consumo de erva-mate no mercado vem evoluindo progressivamente, porém, o produto ainda é limitado comercial e industrialmente. As maiores possibilidades de ampliação do mercado parecem ser oferecidas pela modernização da produção, etapa em que a adequação tecnológica e otimização dos processos são fundamentais, além da diversificação dos produtos oferecidos (CAMPOS; ESCOBAR; LISSI, 1996).

Até o presente estágio de desenvolvimento do setor ervateiro, existe a tradição de triturar talos com maior granulometria, adequando-os para a introdução no produto comercial. Neste estágio de trituração são gerados resíduos de baixa granulometria, denominados pó de mate, os quais não são adicionados ao produto final e, eventualmente, descartados. Não existem informações na literatura científica sobre a caracterização deste resíduo e/ou sua aplicação como ingrediente.

Considerando os benefícios comprovados do consumo de erva-mate para a saúde humana, o presente estudo objetiva a análise de HPAs em amostras de erva-mate coletadas ao longo das etapas de processamento, em escala industrial. Tal abordagem permitirá sugerir eventuais modificações no processo produtivo, visando a geração de produtos de qualidade

superior, além de otimizar o consumo energético. Adicionalmente, os resíduos do processamento da erva-mate como o pó podem ser estudados com o objetivo de viabilizar tecnicamente o consumo deste material, até então descartado, e conseqüentemente, aumentar o espectro de produtos derivados de *I. paraguariensis* presentes no mercado. Considerando que os resíduos da erva-mate emergem como uma alternativa para o desenvolvimento de novos produtos, como um segundo objetivo buscou-se investigar o potencial tecnológico do pó da erva mate como matéria-prima no desenvolvimento de balas de goma.

Este trabalho será apresentado na forma de artigos, divididos nos seguintes capítulos:

Capítulo 1: Revisão bibliográfica.

Capítulo 2: Análise do processamento da erva-mate (*Ilex paraguariensis*): estudo de caso para o oeste catarinense.

Capítulo 3: Análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ao longo das etapas do processamento da erva-mate (*Ilex paraguariensis*).

Capítulo 4: Fitoquímica e propriedade antioxidante de resíduo do processamento (pó do mate) da erva-mate (*Ilex paraguariensis*)

Capítulo 5: Caracterização química de balas de resíduo da erva-mate (*Ilex paraguariensis*).

CAPÍTULO 1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Erva-mate

A erva-mate é uma planta arbórea da família Aquifoliaceae e gênero *Ilex* (MAZUCHOWSKI, 1991; RESENDE et al., 2000; MOLINA; MOLINA, 2004). Dentro desta família somente o gênero *Ilex* tem 550 a 600 espécies (MAZUCHOWSKI, 1991), sendo em sua maioria originárias da Ásia (ALIKARIDIS, 1987). No Brasil, estima-se que ocorram 68 espécies pertencentes a esse gênero, sendo a espécie *Ilex paraguariensis* A. St. Hil., considerada a ideal para a exploração comercial (GILBERTI, 1995; FILIP et al., 2000). Algumas variedades da *Ilex paraguariensis* apresentam pequenas diferenças entre si, como o formato ou tamanho das folhas e a cor do talo. No entanto, segundo o botânico Renato Kaspary, apenas cinco espécies se prestam ao fabrico da erva-mate beneficiada (URBAN, 1990; ANUÁRIO BRASILEIRO DA ERVA-MATE, 1999).

A espécie *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. é nativa de regiões de clima temperado, resiste a baixas temperaturas, ocorrendo naturalmente em áreas restritas (distribuição endêmica) no Brasil, Paraguai, e Argentina (ANUÁRIO BRASILEIRO DA ERVA-MATE, 1999; MACCARI; SANTOS, 2000).

O nome científico da planta erva-mate, *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. foi atribuído pelo botânico francês Auguste de Saint-Hilaire, durante viagens pelo Sul do Brasil no século XIX, onde estudou diversas plantas, entre elas a “árvore-do-mate”, planta que seria usada, na época, para a elaboração da “erva do Paraguai” ou “mate” (MAZUCHOWSKI, 1991; MOLINA; MOLINA, 2004). O nome *Ilex paraguariensis* foi publicado em 1822, nas memórias do Museu de História Natural de Paris, e esse nome surgiu por Saint Hilaire

considerá-la exatamente igual à erva do Paraguai (FAGUNDES, 1980; MAZUCHOWSKI; RÜCKER, 1997).

Nos dias de hoje, mate, erva-mate ou yerba-mate são as denominações populares dadas à planta, bem como ao produto constituído pelas folhas e talos de *I. paraguariensis* A. St. Hil. Esse produto obtido a partir do processo de secagem e fragmentação da biomassa foliar e de pequenos ramos é destinado principalmente ao preparo de bebidas tradicionalmente conhecidas como chimarrão ou tererê (BRASIL, 2005; MACCARI, 2005). O termo chimarrão originou-se do espanhol *cimarron*, significando amargo, selvagem, sem dono (BERKAI; BRAGA, 2000).

A origem etimológica da erva-mate provém de “mate”, que na língua indígena significa porongo, cabaça ou cuia, recipiente feito do fruto maduro da cucurbitácea *Legenaria vulgaris*, ou seja, a bebida recebia o nome do recipiente que a continha. Os índios guaranis, maiores consumidores da bebida, a denominavam caiguá, nome que corresponde a caá (erva), i (água) e guá (recipiente), deste modo, recipiente para água da erva (MAZUCHOWSKI, 1991; MOLINA; MOLINA, 2004). Portanto, a palavra erva-mate tem origem histórica e não devido às características da planta, uma vez que apresenta caules lenhosos e difere das ervas, que são caracterizadas por serem plantas arbustivas não lenhosas (MACCARI, 2005).

1.2 Aspectos taxonômicos e botânicos da erva-mate

A erva-mate, *Ilex paraguariensis*, pertence à subdivisão Angiospermae, à classe Dicotyledoneae, subclasse Archichlamydeae, à ordem Celastrales, à família Aquifoleaceae, ao gênero *Ilex* e à espécie *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. (MOLINA; MOLINA, 2004; CONTRERAS, 2007).

A altura da erva-mate é variável, sendo influenciada pelas condições de ocorrência, pelo manejo e pela idade da planta, podendo atingir até 15 metros de altura e 70 cm de diâmetro (BRAGAGNOLO; PAN; FILHO, 1980; MAZUCHOWSKI, 1991; VALDUGA, 1995). No entanto, ao considerar os sistemas agrícolas atuais com adensamentos e podas regulares, a altura não ultrapassa 2 metros (VALDUGA, 2002).

O tronco ou caule da erva-mate é cilíndrico, reto ou pouco tortuoso de cor acinzentada, geralmente com 20 a 25 cm de diâmetro, podendo chegar a 50 cm. Os ramos são cilíndricos ou subcilíndricos, cinzentos com 20 a 25 mm de diâmetro, podendo alcançar até 50 mm (BRAGAGNOLO; PAN; FILHO, 1980; MAZUCHOWSKI, 1991).

O tronco possui uma casca externa persistente de cor cinza-clara acastanhada que pode apresentar espessura de 20 mm, áspera a rugosa, com lenticelas abundantes, formando às vezes linhas longitudinais e munidas de cicatrizes transversais. A casca interna apresenta textura arenosa e cor branca-amarelada, que após incisão, escurece rapidamente em contato com o ar (EMATER, 1991; GILBERTI, 1995).

A exploração da erva-mate está baseada na colheita dos ramos da planta para obtenção das folhas, que colhidas e processadas dão origem aos principais produtos da erva-mate. As folhas são simples, alternadas, geralmente estipuladas, subcoriáceas até coriáceas, glabras verde-escuras na superfície adaxial e mais claras na superfície abaxial, mostram-se estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice, medindo em torno de 5 a 10 cm de comprimento por 3 a 4 cm de largura; margem irregular serrilhada ou dentada no terço da base geralmente lisa; nervuras laterais pouco impressas na superfície adaxial e salientes na superfície abaxial; o pecíolo é glabro, algumas vezes pubescente, relativamente curto, medindo 7 a 15 mm de comprimento (MATTOS, 1983; EMATER, 1991; GILBERTI, 1995). Entretanto, essas características são influenciadas por fatores, genéticos, condições climáticas e manejo (MACCARI, 2005).

As flores são hermafroditas, pequenas, pedunculadas e dispostas na axila das folhas superiores. Em relação ao comportamento das flores, pode-se considerar a erva-mate como uma planta dióica, embora nas plantas femininas sejam encontrados estames que não funcionam e, nas plantas masculinas, o pistilo deprime-se e aborta, tendo como única forma de reprodução a fecundação cruzada (EMATER, 1991; GILBERTI, 1995; VALDUGA, 2002). Em cada flor nota-se um cálice gamossépalo com quatro sépalas de cor verde clara e uma corola branca formada por quatro pétalas. Aparecem entre essas pétalas, quatro estames largos (VALDUGA, 2002).

O fruto é uma baga dupla globular muito pequena, medindo somente 6 a 8 mm. É de cor verde quando novo, passando a vermelho-arroxeados em sua maturidade. Possui quatro sementes pequenas com tegumento áspero e duro (EMATER, 1991; GILBERTI, 1995). Nesta fase, os frutos atraem os pássaros que deles se alimentam, expelindo as sementes envolvidas em dejeções, favorecendo a disseminação das plantas (VALDUGA, 2002).

Ainda podemos diferenciar a erva-mate de acordo com o tipo de erval. O erval nativo é aquele que foi formado pela ação da natureza. Nestes ervais pode ocorrer a ação do homem nas fases iniciais de formação dos cultivos, com eliminação da vegetação rasteira e poda das erveiras; ou por adensamento, que consiste no plantio de mudas de erva-mate nos lugares onde já existem ervais nativos em exploração. O outro tipo é o erval plantado, que se caracteriza pelo plantio de mudas e um sistema de manejo convencional (VALDUGA, 2002).

1.3 Distribuição geográfica da erva-mate

A erva-mate está distribuída em uma área de aproximadamente 540.000 km² e sua ocorrência natural compreende as regiões tropicais e subtropicais do Brasil, Argentina e Paraguai. No Brasil, ocorre principalmente nos Estados do Paraná, Santa Catarina, Rio

Grande do Sul; na Argentina na Província de Misiones, parte da Província de Corrientes e pequena parte da Província de Tucumã e, no Paraguai na área entre os rios Paraná e Paraguai (Figura 1). Sua superfície de abrangência geográfica estende-se desde as latitudes de 21° e 30° sul e longitudes de 48°30' e 56°10' oeste; com altitudes variáveis entre 500 e 1500 metros sobre o nível do mar, podendo ocorrer, em pontos isolados, fora destes limites (EMATER, 1991).

A maior área de ocorrência da erva-mate pertence ao Brasil, cerca de 80 %, sendo que a área estimada de distribuição corresponde a 450.000 km², representando cerca de 5 % do território nacional, compreendendo em torno de 450 municípios. Na América do Sul corresponde a 3 % da área (OLIVEIRA; ROTTA, 1983; DA CROCE, 2000). Sendo a erva-mate uma espécie nativa do Brasil é encontrada principalmente sob meia sombra dos pinheiros, imbuias e outras árvores de grande porte (KARAS, 1982; DA CROCE; HIGA; FLOSS, 1994). A área de dispersão no país inclui a região Centro-Norte do Rio Grande do Sul, quase todo o Estado de Santa Catarina, Centro-Sul e Sudoeste do Paraná e Sul do Mato Grosso do Sul. A espécie pode ocorrer ainda em pontos isolados, fora destes limites, como em regiões subtropicais e temperadas da América do Sul, correspondendo a pequenas manchas de matas com ocorrência do pinheiro-do-paraná (*Araucaria angustifolia*). Apresenta ocorrência ainda na região de Campos do Jordão (São Paulo), na região Sudeste de Minas Gerais e Sul do Rio Grande do Sul (ANDRADE, 1999; MOSELE, 2002, IBGE, 2006).



Figura 1 - Área de ocorrência natural e exploração comercial da erva-mate.

Fonte: Resende et al. (2000).

Toda a área de abrangência da erva-mate está compreendida na região sul-americana de clima temperado resistindo às baixas temperaturas. Segundo a classificação de Köppen (Figura 2), o crescimento da erva-mate predomina nos tipos climáticos Cfb (clima temperado úmido com verão temperado), seguido pelo clima Cfa (clima temperado úmido com verão quente). Há pequenas ocorrências dos tipos climáticos Cwa (clima temperado úmido com inverno seco e verão quente) e Aw (clima tropical com estação seca no inverno) (OLIVEIRA; ROTTA, 1983; MAZUCHOWSKI, 1991; DA CROCE; FLOSS, 1999).

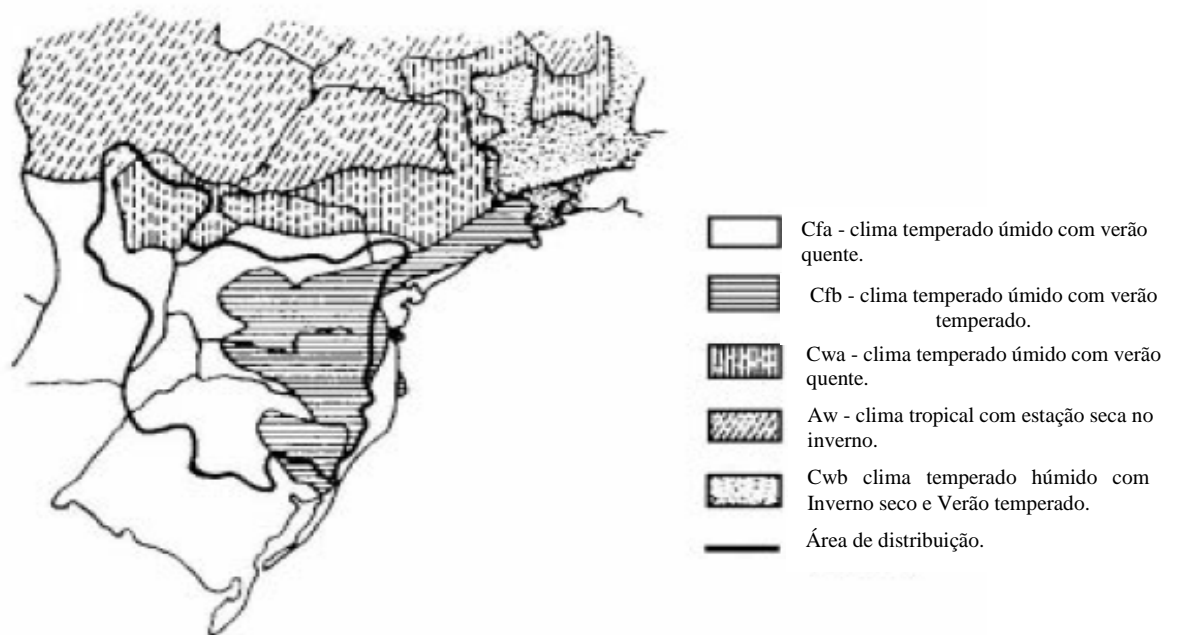


Figura 2 - Tipos climáticos de Köppen para as regiões de ocorrência natural da erva-mate.

Fonte: Oliveira e Rotta (1983).

1.4 Importância sócio-econômica da erva-mate

A erva-mate pertence ao grupo dos produtos de extrativismo vegetal, não madeireiros, ou seja, grupo de produtos que podem ser coletados da floresta, produzidos como plantas semi-domesticadas em plantios ou em sistemas agroflorestais, ou ainda cultivados em graus variados de domesticação (SANTOS et al., 2003). No Brasil, a maior parte da erva-mate extraída provém de ervais nativos (RÜCKER, 1995; DA CROCE, 2000; ROCHA JÚNIOR, 2001; VALDUGA, 2002).

O cultivo da erva-mate é realizado basicamente por pequenos produtores rurais ou pelas próprias indústrias ervateiras (MAZUCHOWSKI; RUCKER, 1997; RESENDE et al., 2000), representando uma das espécies arbóreas naturais de maior importância econômica nas regiões em que ocorre (VIDOR et al., 2002), onde uma percentagem significativa de pessoas do campo, sobrevive de sua exploração.

O valor sócio-econômico da erva-mate está atribuído ao fato de ser uma das espécies que sofre pouco com as oscilações climáticas quando comparada aos cultivos agrícolas em geral, apresentando, portanto, grande relevância para a fixação do homem ao campo (VIDOR et al., 2002).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a produção brasileira de erva-mate, na lavoura permanente, no ano de 2008, foi de 438.474 toneladas, de folha verdes apresentando aumento desde o ano de 2004 e permanecendo, entre os principais produtos nacionais da extração vegetal não-madeireiros. Entre os Estados produtores, o Rio Grande do Sul é responsável por 59,1 % do total da produção nacional, seguido pelo Estado do Paraná, 31,1 %, Santa Catarina, 8,65 %, e Mato Grosso do Sul com 1,1 % (IBGE, 2008) (Tabela 1). Em SC, a maior parte da produção está concentrada no oeste e meio-oeste do estado, em cidades como Chapecó, Xaxim e Catanduvas (Figura 3) (MOSELE, 2002; IBGE, 2008).

Tabela 1 - Quantidade (toneladas) de erva-mate produzida em cada unidade federativa no período de 2004-2007.

Quantidade Produzida (Tonelada) – Lavoura Permanente				
Erva-mate (folha verde)				
Local	Anos			
	2007	2006	2005	2004
Brasil	438.474	434.483	429.730	403.281
Paraná	136.266	165.076	164.752	133.449
Santa Catarina	37.909	35.292	37.629	37.577
Rio Grande do Sul	259.317	229.569	218.982	222.884
Mato Grosso do Sul	4.982	4.546	8.367	9.371

Fonte: IBGE (2008).

ocorrência de plantas de erva-mate nativas e grandes áreas de cultivo (OLIVEIRA; ROTTA, 1983).

Segundo o IBGE, (2009) o valor de comercialização da matéria-prima, erva-mate, no ano de 2006 foi expressivo para a economia catarinense. Entretanto, o seu consumo ainda é basicamente cultural, não tendo atingido seu auge de utilização. A potencialidade de consumo de produtos a base de erva-mate nos mercados interno (São Paulo, Bahia, Goiás) e externo (Estados Unidos, Japão, Alemanha, Oriente Médio) está condicionada a uma melhora na política de ampliação dos ervais e de investimento comercial (DA CROCE, 2000).

1.5 Processamento da erva-mate

Comparada às demais agroindústrias, ainda há muito a ser aprimorado com relação à qualidade dos produtos tradicionais a base de erva-mate. A tecnologia empregada para o seu processo pouco se modernizou e os atributos de qualidade dos seus produtos devem ser avaliados para o estabelecimento de parâmetros de referência (ROCHA JÚNIOR, 2001; MACCARI, 2005). Da matéria-prima seca (folhas e pequenos ramos da árvore erva-mate) é produzida, principalmente, a erva-mate para chimarrão e para tererê, bebidas elaboradas com água quente e fria, respectivamente, e também o chá-mate verde e o chá-mate tostado (MACCARI, 2005; MACHADO et al., 2007).

Após a colheita e recepção do material, o processamento da erva-mate pode ser dividido em duas etapas bem distintas, o cancheamento e o beneficiamento, etapas responsáveis por importantes mudanças físico-químicas e sensoriais que caracterizam os produtos (Figura 4) (TONON; MARUCCI, 1995; VALDUGA, 1995; SOUZA, 1998).

O cancheamento constitui a primeira fase do processamento industrial de *I. paraguariensis*. Compreendem as etapas de limpeza do erval, a colheita da biomassa (poda),

seguido de seu sapeco, secagem e trituração/fragmentação, resultando na chamada erva cancheada. O processo de beneficiamento apresenta três etapas fundamentais: secagem (retificação da umidade), separação (folhas e talos) e mistura (formação dos tipos especiais de erva-mate para comercialização) (MAZUCHOWSKI, 1991; VALDUGA, 1995). Para a produção do chá-mate tostado, procede-se uma etapa subsequente de torrefação, na qual a erva-mate cancheada é submetida a uma temperatura aproximada de 120°C, por 15 minutos (MACHADO et al., 2007).

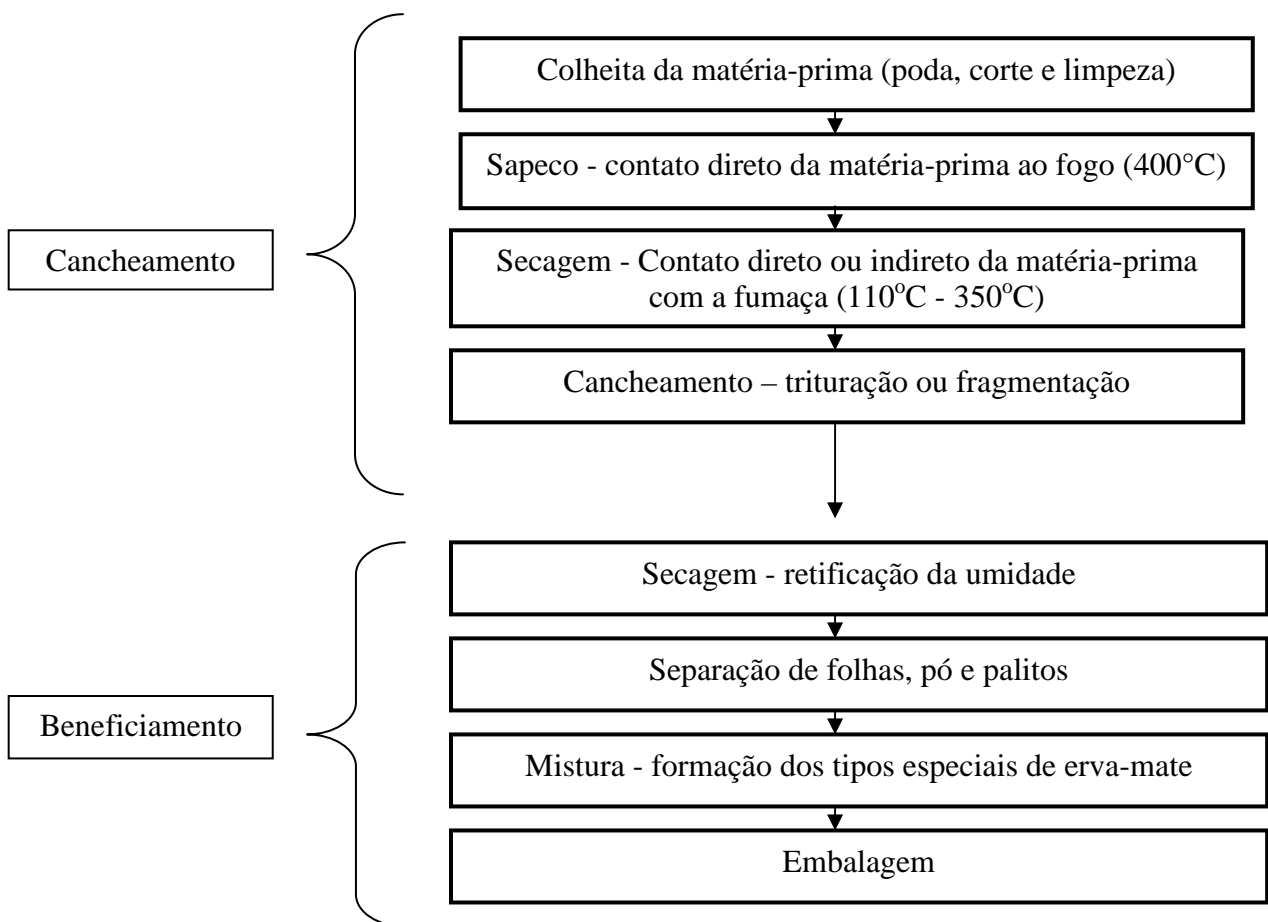


Figura 4 - Fluxograma das principais etapas do processo de industrialização da erva-mate.

Fonte: Adaptado de Valduga (1995).

A poda é feita comumente dentro de práticas tradicionais nos ervais nativos, com uso de foice ou facão. Os ervais cultivados (plantados) que são formados por indivíduos de menor

porte e de galhos mais finos são cortados com tesouras de poda, conferindo maior rendimento por árvore (COSTA, 1989).

O sapeco na sua forma rudimentar (Figura 5) era realizado manualmente junto ao fogo e consiste na passagem rápida e direta dos ramos com folhas sobre as chamas de uma fogueira de lenha adequada para este fim. O sapeco é feito o mais rapidamente possível, no máximo em 24 horas, após a colheita para evitar a perda da qualidade da matéria-prima (VALDUGA, 2002; SILVA, 2003). Essa prática retira a umidade superficial, inativando enzimas (peroxidases e polifenoloxidasas, e.g.) que causam a oxidação do produto, evitando que as folhas tornem-se escuras e de sabor desagradável (COSTA, 1989; VALDUGA, 1995). Se o material colhido for abundante e houver necessidade de esperar mais de 24 horas para o sapeco, convém dispor a erva recém colhida em camadas pouco espessas, sendo aconselhável revolvê-la, evitando o murchamento foliar (MAZUCHOWSKI; RUCKER, 1997; VALDUGA, 2002; SILVA, 2003).



Figura 5 - Sapeco manual da erva-mate.

Fonte: Miranda e Urban (1998).

A qualidade do produto final pode ser afetada por um tratamento térmico ineficiente durante o sapeco, permitindo ação enzimática residual; ou ainda excessivo, causando a queima do produto (MAZUCHOWSKI; RUCKER, 1997).

Após o sapeco, a erva-mate passa à fase de secagem que consiste em desidratar as folhas até que essas adquiram textura quebradiça e crespa (VALDUGA, 1995; ROCHA JÚNIOR, 2001). A matéria-prima entra no secador com uma umidade média de 25 % e deixa-o com umidade em torno de 5 - 11 % (VALDUGA; BATTESTIN; FINZER, 2003; VALDUGA et al., 2005). O excesso de água pode provocar a deterioração microbiana e a degradação de seus compostos (PARANÁ, 2000).

A operação de secagem pode ser feita no carijo ou no barbaquá, ou ainda em secadores mecânicos. No carijo, um processo primitivo, as chamas atuam diretamente sobre a erva-mate, enquanto no barbaquá o material recebe o calor através de um canal subterrâneo, na entrada da fornalha. Em secadores mecânicos é possível agregar melhoras no processo, visando menor perda de calor, uniformidade e velocidade na secagem (VALDUGA, 1995).

A secagem em secadores mecânicos (Figura 7) pode ser rotativa ou sobre esteira. A principal diferença entre os dois secadores, segundo Esmelindro et al. (2002), está relacionada ao contato da matéria-prima com a fumaça durante o processo de secagem. O secador rotativo é o sistema mais utilizado no mercado brasileiro, com baixo custo de industrialização, de instalação, de fácil manuseio e com inexistência de riscos de danos por incêndio (SCHIFFL, 1997, citado por BOUGARDT, 2000). Entretanto, há a desvantagem do contato direto da fumaça com o produto, o que de fato não é observado no secador de esteira, pois o contato é indireto, causando menores danos à matéria-prima. O tempo de residência e a temperatura média da erva nos secadores dependem das características operacionais de cada um. No secador de esteira, o tempo médio é de 3 horas e a temperatura varia entre 90 e 110°C, enquanto no secador rotativo o produto permanece em contato direto com a fumaça por

sapeco ao ar livre, a secagem no carijo ou no barbaquá e a trituração (MAZUCHOWSKI, 1991).

A erva-mate, após passar pelos processos de sapeco, secagem e trituração, denominada de erva cancheada, pode ser armazenada ou não, conforme preferência do mercado. O mercado brasileiro prefere produto de coloração verde (erva não descansada, sem armazenamento ou estacionamento), enquanto que o mercado externo prefere produto de coloração amarela (erva descansada, longo período de armazenamento ou estacionamento). A prática do armazenamento ou estacionamento da erva-mate, até por dois anos, melhora as características adquiridas, segundo os processadores. Assim, é costume armazená-la segundo as conveniências do mercado (SOUZA, 1947; ANDRADE, 1999). Mazuchowski (1991) afirma que se torna intragável a bebida procedente de ervais plantados a céu aberto, caso a erva beneficiada não seja mantida em repouso por um período de seis a nove meses.

A etapa do beneficiamento serve para a retificação da secagem e da trituração (VALDUGA, 1995; SILVA, 2003). Essa etapa resume-se em três operações fundamentais: a secagem ou retificação da umidade (caso seja necessário); separação, onde a erva é conduzida à limpeza para separar a erva cancheada em pó dos talos (palitos) e paus. A trituração da erva-mate é de acordo com as preferências do mercado e sua mistura ocorre para a formação dos tipos especiais exigidos pelo consumidor. A secagem é feita por processo mecânico através de sucção pneumática realizada por exaustores para eliminar o pó, utilizando ar quente e seco. Após a retificação da umidade, a erva é conduzida à limpeza por meio de peneiras, ventiladores, filtros e coletores de pó, que permitem a separação da erva cancheada em pó, talos e paus. A erva separada é enviada aos depósitos onde é retirada a quantidade necessária para compor, nos misturadores, o tipo comercial desejado (VALDUGA, 1995).

Os misturadores geralmente são transportadores helicoidais que permitem a obtenção do produto exigido pelo mercado consumidor, através da combinação de tipos de ervas. Constituído o tipo comercial, este é enviado à secção de embalagem (VALDUGA, 1995).

Segundo Mazuchowski (1991), o conhecimento das percentagens de folhas e talos, além do diâmetro dos talos, é imprescindível para a determinação das características do produto. Os talos provenientes dos ramúsculos possuem geralmente diâmetro inferior a 3 mm no produto comercial. Talos com maior diâmetro (paus) devem ser eliminados, pois prejudicam o produto final, devido ao avançado estado de lignificação (MAZUCHOWSKI, 1991). O teor de compostos fenólicos, como ácido 5 - cafeoilquinico (um dos compostos responsáveis pelo amargor do produto final), é inferior ao das folhas e, portanto, a quantidade de talos pode ser um dos fatores responsáveis pelo grau de suavidade do sabor da erva-mate processada (TAMASI et al., 2007). Além disso, os talos são adicionados para melhorar as propriedades físicas no momento do preparo de determinados produtos, como o chimarrão, pois facilita a acomodação da erva na cuia (MAZUCHOWSKI, 1991; MACCARI, 2005).

Na legislação brasileira, a portaria nº 234 de 1998, que padronizava o percentual de talos e folhas para preparar a erva-mate para chimarrão e erva-mate para tererê foi substituída pela RDC nº 277 de 2005, ficando a critério das empresas a padronização das concentrações de folhas e talos nos produtos (BRASIL, 1998; BRASIL, 2005).

1.6 Produtos a base de erva-mate

Apesar de a erva-mate ser consumida durante séculos pelos povos sul-americanos e ser utilizada para diversas finalidades, o setor ervateiro ainda depende quase que exclusivamente da comercialização da erva-mate na forma de produtos tradicionais, como o chimarrão e tererê, que apresentam mercado limitado às regiões de produção. Os dados sobre o consumo

de erva-mate são escassos, mas Paraná (1997) citado por Maccari (2005) mostra que 97 % deste consumo é através do chimarrão.

A erva-mate, por ser uma planta de composição química complexa do ponto de vista bioquímico, tem levado pesquisadores a sugerirem investimentos na melhoria da qualidade do produto. Alguns estudos têm sido conduzidos com o intuito de identificar alternativas para a aplicação da erva-mate, visando agregar valor a esta importante matéria-prima (MACCARI; SANTOS, 2000; VALDUGA, 2002; VIEIRA et al., 2008a).

Nos últimos anos, as indústrias ervateiras têm buscado ampliar o mercado da erva-mate através do lançamento de novos produtos, como o composto de erva-mate e o chá-mate aromatizado. De forma similar e mais recentemente, iniciou-se a procura da matéria-prima pelas indústrias química e farmacêutica, com interesse na geração de produtos de higiene e beleza que utilizam a essência da erva-mate para a produção de sabonete líquido, xampus e cremes para pele (MOSELE, 2002). Entretanto, as alternativas de produtos a base de erva-mate lançados ainda correspondem a uma reduzida parcela do consumo (MAZUCHOWSKI; RÜCKER, 1997; VALDUGA, 2002; RUCKER; MACARRI JÚNIOR; ROCHA JÚNIOR, 2003).

Por outro lado, o mercado para bebidas a base de chá-mate tem crescido, conseqüência dos benefícios à saúde que começam a ser veiculados pela mídia e pelo lançamento de novos produtos com maior aceitação pelo público, como as bebidas aromatizadas prontas para consumo, com aroma natural de frutas (BASTOS; TORRES, 2003).

A erva-mate pode ser explorada tanto pela indústria de alimentos (tererê, chimarrão, chá mate solúvel, chá mate verde, chá mate tostado, refrigerante, bebidas energéticas, balas, ingredientes para produtos alimentícios), como pelas indústrias química e farmacêutica (tintas e resinas, medicamentos, desinfetantes, adstringentes, cosméticos e perfumaria) (DA CROCE,

2000; ROCHA JÚNIOR, 2001; MOSELE, 2002; MEDRADO; MOSELE, 2004; BARBOSA, 2006).

De Paula e Chociai (2000), citados por Maccari (2005), em levantamento sobre produtos potenciais e industrialização, coletaram informações sobre diversas aplicações para a erva-mate. Foram encontrados patentes e artigos publicados sobre este tema, revelando o uso da erva-mate na produção de medicamentos, cosméticos, produtos de limpeza e na indústria de alimentos. Entretanto, o interesse pela erva-mate e suas aplicações não fica limitado aos países produtores da matéria-prima, já que a origem das patentes e dos produtos cosméticos indica que a Europa e a América do Norte usam a erva-mate para produtos mais elaborados. Segundo Lunceford e Gugliucci (2005), de modo geral, na Ásia, Europa e Estados Unidos a erva-mate tem sido exportada como matéria-prima seca ou extrato para preparações medicinais, de cosméticos ou como ingrediente em alimentos.

Segundo Valduga (2002), a consolidação e o incremento desta cultura na renda e emprego da agricultura no Sul do Brasil dependem fundamentalmente da ampliação dos mercados interno e externo da erva-mate processada e da agregação de maior valor ao produto final comercializado bem como do desenvolvimento de novos produtos.

Souza (2002) conclui em seu estudo sobre hábitos de consumo de erva-mate que devem ocorrer avanços nas buscas de alternativas viáveis para a cadeia produtiva da erva-mate, fornecendo produtos derivados e proporcionando a melhoria da qualidade e das técnicas de processamento, resultando em produtos que atendam, na sua plenitude, as necessidades de consumidores globalizados e cada vez mais exigentes.

1.7 Componentes químicos da erva-mate

As investigações químicas relativas à erva-mate iniciaram-se com Tramnsdorff em 1836, que constatou a presença de diversas substâncias resinosas, matéria corante amarela, ácido tânico, etc. A identificação do principal alcalóide, a cafeína, ocorreu em 1843 por Stenhouse. O teor relatado de 0,13 % de cafeína (ANDRADE, 1999; VALDUGA, 2002) passou para valores médios entre 0,65 % - 1,60 % nos dias atuais (CARDOZO et al., 2007; GNOATTO et al., 2007; STREIT et al., 2007; VIEIRA et al., 2008a). Em 1848, Rochleder, estudando o mate do Paraguai, identificou o ácido do mate – o ácido que ao final denominou-se, café-tânico, já conhecido por estar presente nas sementes do café (ANDRADE, 1999; VALDUGA, 2002).

Hoje em dia, sabe-se que a erva-mate apresenta em sua composição alcalóides metilxantínicos, principalmente a cafeína, seguido por teobromina e em menor concentração teofilina (ANDRADE, 1999; REGINATTO et al., 1999; ATHAYDE; COELHO; SCHENKEL, 2000; SALDAÑA et al., 2002; ANDRADE, 2004; ESMELINDRO et al., 2004; SCHUBERT et al., 2006; GNOATTO et al., 2007); substâncias glicosídicas como as saponinas (SCHENKEL et al., 1997; SCHERER et al., 2006); óleos essenciais como o linalol e limoneno (BASTOS et al., 2006a; MACHADO et al., 2007); clorofila (ANDRADE, 2004; MALHEIROS, 2007) e compostos fenólicos (FILIP et al., 2001; BASTOS et al., 2006b; MATSUBARA; RODRIGUEZ-AMAYA, 2006; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; CARDOZO et al., 2007). Em relação aos minerais, encontram-se em maior quantidade, potássio, cálcio, magnésio, manganês, além do ferro, alumínio e traços de arsênio (HEINRICHS; MALOVOLTA, 2001; GIULIAN et al., 2007; JACQUES et al., 2007). Outros componentes são encontrados como: água, celulose, dextrina, glucose, pentose, aminoácidos, substâncias graxas, resina aromática (formada por uma mistura de oleína, palmitina, lauro-

estearina e cumárina); ácido fólico e legumina (VERONESE, 1944 citado por VALDUGA, 1995; ANDRADE, 1999).

Trabalhos têm mostrado que a qualidade e a composição química da erva-mate podem variar devido à influência de alguns fatores como: espécie, sazonalidade, idade da árvore e das folhas, clima, tempo de colheita, tipo de erva-mate (nativa ou cultivada), sistema de cultivo, solo, região produtora, processo de produção e estocagem (BERTONI et al., 1992; MAZZAFERA, 1994; LIN et al., 1996; ESMELINDRO et al., 2002; STREIT et al., 2007).

Mazzafera (1994) encontrou teores superiores de cafeína em folhas em desenvolvimento/jovens (primeiro e segundo par de folhas do ramo), comparativamente às folhas velhas (décimo quinto, décimo sexto par de folhas do ramo).

Rachwal et al. (2002), ao analisarem folhas de plantas de erva-mate com cinco anos de idade, coletadas no mês de agosto, observaram que ambientes com maior luminosidade provocam variações mais acentuadas de nutrientes. Esses autores também afirmam que os teores de potássio e magnésio e metilxantinas reduziram enquanto o teor de fenóis totais aumentou em área com maior luminosidade.

Esmelindro et al. (2004) identificaram por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM) cerca de trinta compostos em folhas de erva-mate, derivados das metilxantinas (cafeína e teobromina); do fitol; da vitamina E; do estigmasterol; e do esqualeno. Em relação ao efeito da intensidade de luz, pode ser observado que a maioria dos compostos teve seus teores aumentados nas plantas submetidas ao sombreamento.

Jacques et al. (2007) identificaram 51 compostos em amostras de tecido foliar com 7 anos de idade de erva-mate, via CG/EM, corroborando os resultados quantitativos obtidos por Esmelindro et al. (2004), com exceção à teobromina, sitosterol e ácido hexadecanóico.

Streit et al. (2007) revelaram que folhas nativas e plantadas de *Ilex paraguariensis* do município de Xaxim, no Estado de Santa Catarina, apresentam teores significativamente

superiores de ácido gálico, catequina e cafeína do que as folhas do município de Ilópolis do Estado do Rio Grande do Sul.

Filip et al. (2001), ao pesquisarem sete espécies do gênero *Ilex* (*I. paraguariensis*, *I. brevicuspis*; *I. theezans*; *I. microdonta*; *I. dumosa* var. *dumosa*; *I. taubertiana*; *I. pseudobuxus*; *I. integerrima* e *I. argentina*) na América do Sul, determinaram que a *I. paraguariensis* apresentou o maior teor de flavonóides e derivados do ácido caféico.

Mazzafera (1994) determinou o conteúdo de cafeína, teobromina e teofilina na casca, bem como em folhas adultas (décimo quinto, décimo sexto par de folhas do ramo) e jovens (primeiro e segundo par de folhas do ramo), no córtex e em frutos maduros e imaturos de *I. paraguariensis*. A cafeína foi sempre detectada em maiores concentrações em tecidos novos. Na casca, a concentração foi de 1.484 mg/kg, sendo que o teor de cafeína oscilou entre as partes da planta de 132 mg/kg para o fruto maduro até 9.147 mg/kg para folhas jovens. Teofilina não foi detectada na casca, assim como no córtex e frutos. A concentração de teobromina na casca foi de 695 mg/kg, não sendo encontrada em frutos maduros. A maior concentração de teobromina ocorreu em folhas adultas sombreadas (4.320 mg/kg) e o menor teor no córtex (151 mg/kg).

Da Croce (2000), ao estudar características físico-químicas de amostras de erva-mate colhidas nos meses de setembro a dezembro de 98, janeiro a março de 99 e junho a julho de 99 e em quatro grandes regiões de cultivo em Santa Catarina (Chapecó, Irani, Concórdia e Canoinhas), observou oscilação de 0,35 g/100 g a 1,0 g/100 g sobre o teor de cafeína em folhas de erva-mate, revelando diferença significativa de acordo com a época do ano; tendo observado entre os meses de setembro a dezembro (período de maior crescimento vegetativo) a menor concentração. Além disso, seu estudo revela correlação positiva entre teor de cafeína, umidade e substâncias voláteis, não verificando influência do tipo de solo nos resultados obtidos.

Pagliosa et al., (2009), ao analisarem plantas nativas e cultivadas de 5 e 15 anos de idade, revelaram que plantas jovens (5 anos) apresentaram valores significativamente maiores de taninos comparativamente a plantas mais velhas (nativas e de 15 anos).

Quanto ao efeito do processamento sobre os compostos da erva-mate, Esmelindro et al. (2002) citam que o sapeco e secagem influenciam diretamente nos teores de lipídeos, proteínas, glucose, sacarose e cafeína. Bastos et al. (2006b), ao analisarem por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) compostos metilxantínicos e polifenólicos em infusões de folhas de erva-mate, mostraram que folhas pós-secagem apresentaram maior concentração de cafeína e ácido 5-cafeoilquínico (ácido fenólico), seguidas pelas folhas pós-sapeco (parcialmente secas) e folhas frescas.

Óleos essenciais são componentes voláteis (misturas complexas de substâncias, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas), também denominados óleos etéreos ou essências. Apresentam como principais características a volatilidade, o aroma agradável e intenso, na maioria das vezes, e solubilidade em água limitada, mas suficiente para aromatizar soluções aquosas (SIMÕES; SPITZER, 2000). Kawakami e Kobayashi, (1991) ao analisarem o conteúdo de óleos essenciais em amostras de chimarrão do Brasil, identificaram o furfural, linalol e os ácidos acético, hexanóico, octanóico e nonanóico como componentes majoritários. De acordo com resultados encontrados por Mazuchowski (1991), a erva-mate apresenta rendimento em óleos essenciais (0,01 g/100g) inferiores aos encontrados em café (0,41 g/100g), chá preto (6,0 g/100g) e chá verde (7,90 g/100g).

Bastos et al. (2006a) observaram importantes mudanças na composição dos óleos essenciais na infusão de mate após o processo de tostagem. Os compostos formados durante a tostagem, como os furanos, furanonas e óxidos de terpenos podem ser responsáveis pelo sabor (geralmente descrito como doce e defumado) de bebidas de chá mate. Componentes

responsáveis pelo aroma floral, como o limoneno e o linalol, são parcialmente degradados ao longo do processo de tostagem.

Em relação aos teores de minerais, Giulian et al. (2007) mostraram valores elevados de potássio em folhas de chá-mate (15.599 ppm), seguido de cálcio (6.758 ppm) e magnésio (5.025 ppm). Ribeiro (2005) comparou o teor dos componentes minerais de folhas e ramos da erva-mate, tendo os ramos apresentado menor teor de minerais, ainda que maior conteúdo de cálcio.

Taketa et al. (2004) verificaram no fruto da *Ilex paraguariensis* a presença do composto ilexosídeo II, uma das saponinas majoritárias encontrada nos frutos e ausente nas folhas e sugerem que o uso dos frutos alteraria significativamente o sabor dos produtos gerados a partir da erva-mate e também podem produzir efeitos fisiológicos ainda não conhecidos.

As metilxantinas e os polifenóis, como o ácido 5-cafeoilquínico e o ácido caféico, e os óleos essenciais são responsáveis por vários dos efeitos farmacológicos conhecidos da erva-mate (BASTOS; TORRES, 2003). Considerados metabólitos secundários, estes servem como compostos de defesa química contra insetos danosos, microorganismos ou plantas competitivas e, em alguns casos produzem cor ou aroma que atraem insetos polinizadores ou animais que dispersam os frutos (WINK, 1999). Referente à localização destes compostos na planta, os alcalóides (metilxantinas) podem ser encontrados em todas as partes de um vegetal, entretanto, este acúmulo ocorre preferencialmente em tecidos de crescimento ativo, células epidérmicas e hipodérmicas, bainhas vasculares e vasos lactíferos (RATES, 2000). A distribuição dos compostos fenólicos nos tecidos vegetais não é uniforme, sendo que os solúveis são encontrados em células vasculares, enquanto os insolúveis são encontrados nas paredes celulares (BENGOECHEA et al., 1997; SALIBA et al., 2001; NACZK; SHAHIDI,

2006). Os óleos essenciais podem estar acumulados em todas as partes de uma planta (epiderme dos caules, folhas, flores, frutos, madeira e sementes) (SIMÕES; SPITZER, 2000).

Até o momento, os estudos se referem principalmente às folhas de erva-mate ou produtos formulados principalmente por suas folhas. Segundo Duarte (2000), as folhas são alvo da maioria das pesquisas dos constituintes químicos da erva-mate por serem consideradas essenciais para o comércio de produtos, sendo escassos estudos sobre a composição química das demais partes da planta, ou dos resíduos gerados na indústria ou no campo.

1.8 Propriedades farmacológicas e funcionais relacionadas ao consumo da erva-mate

A utilização da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) já era conhecida pelos índios, que empiricamente mascavam a folha da erva-mate ou preparavam-na como infusão, atribuindo ao seu consumo um efeito estimulante; com aumento na resistência em trabalhos de força e em longas caminhadas. Em túmulos pré-colombianos de Ancon, perto de Lima (Peru), foram encontradas folhas de erva-mate com alimentos e bebidas, demonstrando seu uso pelos incas (MAZUCHOWSKI, 1991).

Estudos científicos atribuem às infusões ou extratos desta planta propriedades que vão além das observadas inicialmente pelos povos indígenas. As bebidas a base de *Ilex paraguariensis* apresentam uma infinidade de propriedades, nutritivas e medicinais, conferindo-lhe um grande potencial de aproveitamento. Dentre estas propriedades destacam-se a ação estimulante, atribuído ao seu conteúdo de alcalóides metilxantínicos, especialmente a cafeína (MENDES; CARLINI, 2007), propriedades digestiva e hepatoprotetora (GORZALCZANY et al., 2001), efeito cardioprotetor e hipocolesterolêmico (SCHINELLA; FANTINELLI; MOSCA, 2005) e efeito quimiopreventivo de tumores, i.e., propriedade de

inverter, suprimir ou impedir o processo de evolução do câncer (RAMIREZ-MARES; CHANDRA; MEJIA, 2004).

A ingestão da infusão de *Ilex paraguariensis* pode contribuir na proteção contra processos oxidativos no organismo humano (FILIP et al., 2000; SCHINELLA et al., 2000; BIXBY et al., 2005; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; DELADINO et al., 2008), sendo comprovado seu efeito antioxidante *in vivo* (GUGLIUCCI, 1996) e *in vitro* (GUGLIUCCI; STAHL, 1995). Esse efeito contribui para reduzir a oxidação da lipoproteína LDL no plasma humano, associada ao desenvolvimento de doenças degenerativas como a aterosclerose e prevenção de complicações vasculares decorrentes do diabetes (GUGLIUCCI, 1996; LUNCEFORD; GUGLIUCCI, 2005). Além disso, a infusão de *Ilex paraguariensis* tem ação sobre o sistema circulatório como agente hipotensor e diurético (MAZUCHOWSKI, 1991; BAISCH; JOHNSTON; STEIN, 1998).

As metilxantinas (cafeína, teofilina e teobromina), frequentemente denominadas como derivados da xantina, encontradas na erva-mate são interessantes do ponto de vista farmacológico e terapêutico. A xantina propriamente dita é uma dioxipurina e está estruturalmente relacionada com o ácido úrico.

A cafeína é a mais importante e abundante xantina da erva-mate (VALDUGA, 1995; ANDRADE, 1999) e apresenta efeitos sobre o sistema nervoso central (estimulante e diminui a sensação de fadiga); sobre o sistema cardiovascular (aumenta a frequência e os débitos cardíacos e coronarianos) e sobre a diurese (aumenta a atividade diurética) (RATES, 2000).

Os compostos fenólicos (flavonóides, ácido caféico e os ácidos clorogênicos) são conhecidos pela sua capacidade antioxidante no organismo humano (SIMÕES et al., 2000; NACZK; SHAHIDI, 2006). Essa capacidade é atribuída ao poder redutor da hidroxila do grupo aromático, que reduz o radical livre reativo e produz o radical fenoxila estabilizado por

ressonância (NACZK; SHAHIDI, 2006). Além dos efeitos antioxidantes, acredita-se que esses compostos possam influenciar no trato gastrointestinal (GORZALCZANY et al., 2001).

Bixby et al. (2005) compararam a infusão de *I. paraguariensis* com o chá verde e vinho, bebidas tradicionalmente consumidas e consideradas antioxidantes. Os resultados mostraram que a erva-mate possui valor de polifenóis mais elevado, seguido do vinho tinto e chá verde e, conseqüentemente, apresentou maior capacidade de seqüestro de radicais livres. Segundo Bravo, Goya e Lecumberri (2007), a maior capacidade antioxidante atribuída ao extrato de erva-mate comparado ao vinho e chás deve-se ao seu maior conteúdo de ácidos mono e dicafeoilquínico. Os derivados do ácido dicafeoilquínico têm sido relacionados com vários efeitos biológicos benéficos (reduzidor do colesterol, anti-mutagênico, anti-inflamatório e antiviral).

Os óleos essenciais, compostos por estrutura básica de isopreno, também exibem atividade antioxidante (MAU; KO; CHYAU, 2003), podendo apresentar uma importante função antioxidante em produtos a base de erva-mate. Entretanto, segundo Bastos et al. (2006a), faltam estudos para avaliar a atividade antioxidante de óleos essenciais de infusões de erva-mate. Também são atribuídas aos óleos essenciais e compostos fenólicos de *I. paraguariensis* propriedades antimicrobiana e antifúngica (GRAY; PINKAS, 2005).

As saponinas colaboram para o gosto amargo. Além disso, por serem moléculas anfifílicas, se arranjam na interface e reduzem a tensão superficial da água, facilitando a incorporação do ar, com conseqüente formação de espuma. As saponinas são formadas por uma fração de açúcares e outra de não-açúcares (sapogenol), chamada de aglicona. Encontrou-se na *Ilex paraguariensis* dez saponinas, tendo como aglicona o ácido ursólico ou ácido oleanólico e como açúcares arabinose, glicose e ramnose. Além da participação nas características sensoriais, são estudadas propriedades antiinflamatórias e hipocolesterolêmicas

destes compostos (SCHENKEL et al., 1995; VALDUGA, 1995; CONTRERAS, 2007; HECK; MEJIA, 2007).

Em contraste, apesar do desconhecimento sobre o mecanismo de ação, estudos epidemiológicos e clínicos têm associado o consumo de chimarrão com o desenvolvimento de câncer na cavidade oral, faringe e esôfago, em populações que tradicionalmente consomem esta bebida (GOLDENBER, 2002; BASTOS; TORRES, 2003; BATES et al., 2006). Entretanto, Ramirez-Mares, Chandra e Mejia (2004) afirmam que não há pesquisa experimental em animais e, além disso, as populações estudadas também são consumidoras de bebidas alcoólicas e cigarro, confundindo a influência do chimarrão como um fator independente. Segundo pesquisa realizada por Bates et al., (2006) com 114 argentinos fumantes e não fumantes, foi observado que a incidência de câncer foi verificada somente pelo grupo que consumia erva-mate na forma de chimarrão concomitante ao cigarro, não observado efeito cancerígeno do consumo de erva-mate em pessoas não fumantes.

Estudos sugerem que a alta temperatura em que a bebida é ingerida, i.e., valores superiores a 60°C, seria o fator de risco preponderante ao câncer de esôfago (MUÑOZ et al., 1987; VICTORIA et al., 1987; BARROS et al., 2000; ISLAMI et al., 2009), enquanto outros sugerem que substâncias tóxicas presentes na infusão de erva-mate, como os HPAs (CAMARGO; TOLEDO, 2002; ZUIN et al., 2005; KAMANGAR et al., 2008), podem ser coadjuvantes no processo da doença, potencializando a ação da lesão causada pelo consumo freqüente de grandes volumes de chimarrão com água quente (BASTOS; TORRES, 2003).

1.9 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são uma classe de compostos orgânicos, constituídos por átomos de carbono e hidrogênio, que contém dois ou mais anéis

aromáticos ligados, podendo ou não ter grupos substituintes (DILETTI et al., 2005; ARREBOLA et al., 2006).

Os HPAs são compostos formados durante a combustão incompleta de material orgânico em elevadas temperaturas (CAMARGO; TOLEDO, 2003; KISHIKAWA et al., 2004). São originados principalmente por atividades naturais, como queimadas de florestas, atividades vulcânicas, decomposição de material biológico (resultado de centenas de anos de degradação) (PAGLIUCA et al., 2003), e/ou por fontes antropogênicas, como veículos automotores (diesel ou gasolina), sistemas de aquecimento doméstico, atividades industriais (destilarias de petróleo, produção de alumínio e carvão mineral), vazamento de óleo, processos de defumação e secagem direta com madeira, torrefação, queima de plástico, fumaça de cigarro, queima de material biossintético (biomassa). Ou seja, são formados por fontes onde predominam processos de combustão (GÁRCIA-FALCÓN et al., 1996; PENSADO et al., 2000; SIEGMANN; SATTLER, 2000; CAMARGO; TOLEDO, 2002; EUROPEAN COMMISSION, 2002).

O mecanismo de formação dos HPAs não está totalmente esclarecido, mas acredita-se que estejam envolvidos dois processos distintos de reação: a pirólise e a pirossíntese. Em temperaturas elevadas (300 a 800°C) e em baixas concentrações de oxigênio, compostos orgânicos de elevada massa molecular são fragmentados parcialmente em moléculas menores, com dois ou três anéis aromáticos e alguns radicais livres (pirólise). Os HPAs e os radicais livres gerados durante a pirólise podem se recombinar para produzir moléculas maiores e mais estáveis, com quatro, cinco ou seis anéis aromáticos (pirossíntese). A formação dos HPAs também pode ocorrer em baixas temperaturas (100 a 150°C); no entanto, requer um tempo maior de aquecimento, resultando em hidrocarbonetos alquilados (MORET; CONTE, 2000; SIMONEIT, 2002).

Durante o processo de pirólise e/ou pirossíntese, tanto a quantidade quanto a composição dos HPAs produzidos variam em função do material a ser pirolisado, da temperatura de combustão, do tempo de permanência das moléculas no estado gasoso e da concentração de oxigênio. A formação desses compostos é favorecida principalmente em temperaturas entre 400 a 800°C. Quando a temperatura varia de 400 a 500 °C, observa-se a formação de hidrocarbonetos com baixa massa molar (128-202), como naftaleno, acenaftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno e pireno. Já em temperaturas iguais ou superiores a 500°C observa-se a formação de hidrocarbonetos com massa molar entre 228-252, como criseno, benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno. Outros HPAs com massa molar acima de 278 como indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno também são produzidos, mas em temperaturas superiores a 600°C (WILLIAMS; HORNE, 1995; MCGRATH; CHAN, HAJALIGOL, 2003).

Muitos dos HPAs fazem parte de uma classe de poluentes orgânicos persistentes, compostos potencialmente tóxicos, que têm como principais características a alta hidrofobicidade, baixa reatividade no meio ambiente e grande tendência de acumular nos tecidos dos organismos vivos (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMBODEN, 1991). Os HPAs podem ser considerados como um dos principais agentes cancerígenos, pelo fato de se encontrarem amplamente distribuídos no meio ambiente, sendo que o corpo humano interage com tais compostos via inalação, ingestão, ou absorção cutânea (TROCHE, 2003).

Existe um grande interesse no estudo desses hidrocarbonetos devido ao seu alto potencial carcinogênico e mutagênico (MENZIE; POTOCKI; SANTODONATO, 1992). Constituem uma família de compostos que se caracterizam por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados e que pode ser dividida em duas classes: compostos com baixa massa molecular (MM), com $MM < 202$ (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, e antraceno) e com alta massa molecular, com $MM \geq 202$ (fluoranteno, pireno,

benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, in(1,2,3-cd)pireno) (Tabela 2) (SILVA, 2002).

Há mais de 100 HPAs conhecidos, mas apenas 16 destes (Figura 9) foram classificados pela União Européia (UE) e pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) como poluentes prioritários (MARTINEZ, 2001; NICVA-CANO; RUBIO-BARROSO; SANTOS-DELGADO, 2001). A seleção desses compostos foi baseada em alguns fatores que incluem toxicidade, informações disponíveis sobre esses hidrocarbonetos e frequência de exposição em seres humanos (DEBESTANI; IAVANOVI, 1999). Desses compostos, sete são identificados pela *International Agency for Research on Cancer – IARC* como cancerígenos para animais e pela USEPA como potencialmente cancerígenos para seres humanos, a saber: pireno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, dibenzo(a, h)antraceno, indeno(1, 2, 3-cd)pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno (USEPA, 1998; YAMADA, 2006).

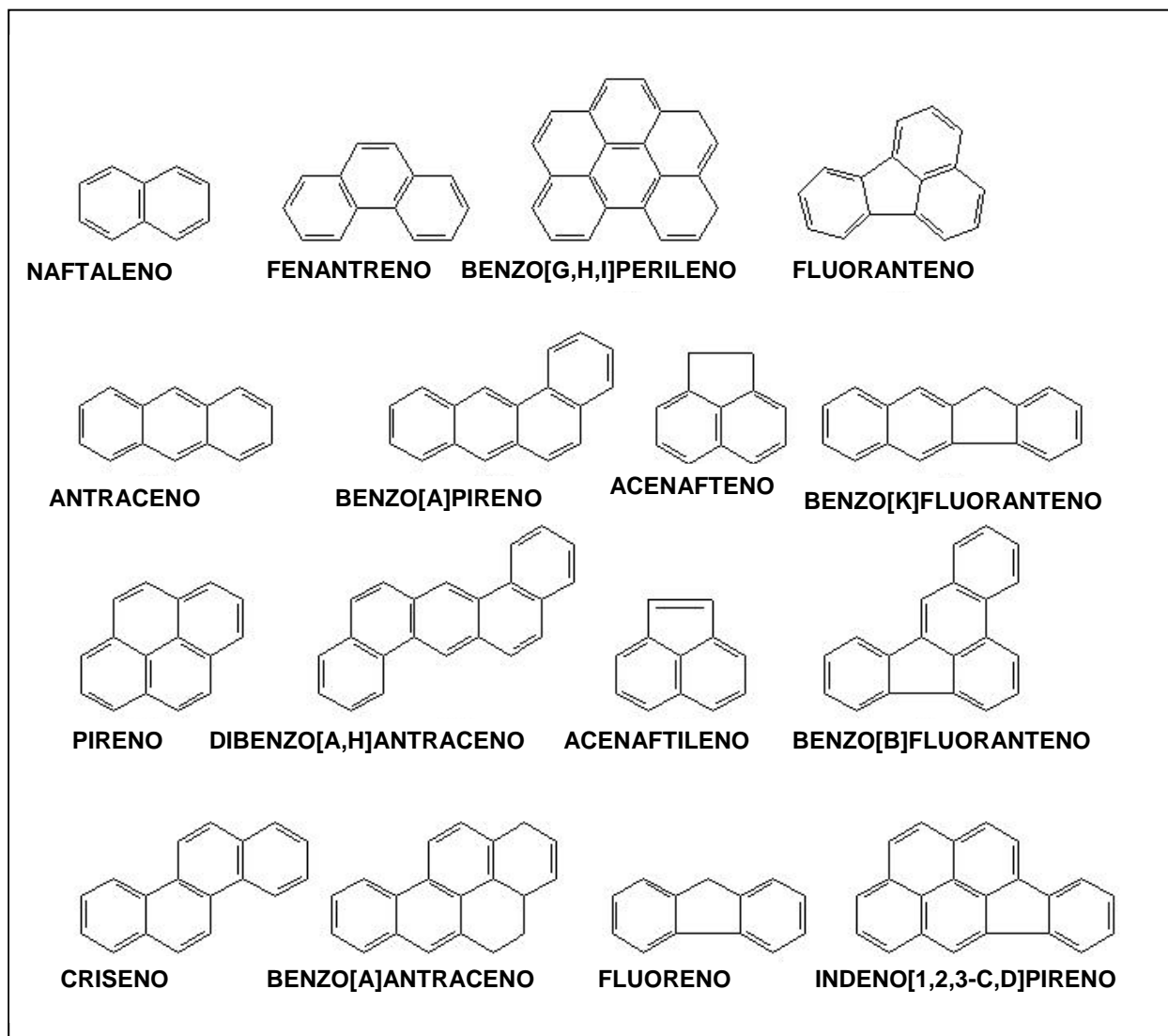


Figura 9 - Estrutura química dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários de acordo com a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA).

As propriedades físico-químicas dos HPAs são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de duplas ligações conjugadas, que variam com o número de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (IPCS, 1998).

O transporte e a distribuição desses HPAs no ambiente dependem muito do meio ao qual estão expostos e de suas propriedades físicas e químicas, tais como: solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e

coeficiente de adsorção em sedimentos ou partição com carbono (K_{oc}). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas importantes que permitem compreender o comportamento ambiental e biológico dos 16 HPAs prioritários (SILVA, 2002, citado por YAMANDA, 2006).

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários segundo a classificação da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA).

HPAs	Massa molecular	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg/L, 25°C)	Log $K_{(o/w)*}$	Constante de Henry (KPa m ³ mol ⁻¹ a 25°C)
Naftaleno	128	81	217	32	3.36	4,89.10 ⁻²
Acenaftileno	152	92-93	265-275	3.93	4.08	1,14.10 ⁻³
Acenafteno	154	95	279	3.4	4.32	1,48.10 ⁻²
Fluoreno	166	115-116	295	1.9	4.18	1,01.10 ⁻²
Fenantreno	178	100,5	340	1.0-1.3	4.46	3,98.10 ⁻³
Antraceno	178	216,4	342	0.05-0.07	4.45	7,3.10 ⁻²
Fluoranteno	202	108,8	375	0.26	5.53	6,5.10 ⁻⁴
Pireno	202	150,4	393	0.14	5.3	1,1.10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	228	160,7	400	0.01	5.6	1,0.10 ⁻²
Criseno	228	253,8	448	0.002	5.6	1,1.10 ⁻⁴
Benzo(b)fluorantreno	252	168,3	481	0.014	6.6	5,1.10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	252	215,7	480	-	6.85	4,4.10 ⁻⁵ (20°)
Benzo(a)pireno	252	178,1	496	0.0038	6.0	3,4.10 ⁻⁵
Dibenzo(a,h)antraceno	278	266,6	524	5 x 10 ⁻⁴	6.0	7,0.10 ⁻⁶
Benzo(g,h,i)perileno	276	278,3	545	2.6 x 10 ⁻⁴	7.0	2,7.10 ⁻⁵ (20°)
In(1,2,3-cd)pireno	276	276	536	5.3 x 10 ⁻⁴	7.7	2,9.10 ⁻⁵ (20°)

*log $K_{(ow)}$ – Coeficiente de partição octanol-água. Fonte: Silva (2002), citado por Yamanda (2006).

Os HPAs podem apresentar-se sólidos à temperatura ambiente, com variados pontos de ebulição e fusão e baixa solubilidade em água, que diminui com o aumento do tamanho da molécula. No entanto, são solúveis em solventes orgânicos e altamente lipofílicos, suas afinidades por fases orgânicas lipofílicas, expressas através do coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) são elevadas (entre 3,4 a 7,1). Estes elevados coeficientes de partição indicam que podem ser absorvidos através de diversos tecidos biológicos como, por exemplo, a pele (NETTO et al., 2000).

A persistência dos HPAs no ambiente varia com sua massa molecular. Os compostos de baixa massa molecular são degradados mais facilmente, comparativamente aos de alta massa molecular, como apresentado pelos tempos de meia vida do naftaleno e do antraceno, que sedimentam em 9 horas e 43 horas, respectivamente; enquanto que o benzo(gui)perileno apresenta tempo de meia vida superior a 9,5 anos (NETTO et al., 2000; ALMEIDA, 2003).

Próprio de seu potencial mutagênico e carcinogênico (SANTODONATO, 1997), os HPAs têm sido determinados em várias matrizes, particularmente, no ar, água, solo e sedimentos marinhos (FREEMAN; CATTEL, 1990; AL-OMRAN; RAO, 1997; YANG et al., 1998; NAUMOVA et al., 2001). A principal preocupação é com sua ocorrência em numerosos alimentos, incluindo óleos vegetais (MORET; CONTE, 2000; DILETTI et al., 2005; ARREBOLA et al., 2006), frutas (CAMARGO; TOLEDO, 2003), cereais (TEIXEIRA; CASAL; OLIVEIRA, 2007), alimentos grelhados (CHEN; WANG; CHIU, 1996; SIMKO, 2002), defumados (GARCIA-FALCON et al., 1996; WANG et al., 1999; SIMKO, 2002) e de origem marinha (MORET; CONTE; DEAN, 1999; JONSSON et al., 2004), chá (CAMARGO; TOLEDO, 2002; LIN; TU; ZHU 2005), café (CAMARGO; TOLEDO, 2002; GÁRCIA-FALCÓN; CANCHO-GRANDE; SIMAL-GÁNDARA, 2005), água (DOONG; CHANG; SUN, 2000; GÁRCIA-FALCÓN; PÉREZ-LAMELA; SIMAL-GÁNDARA, 2004), bebidas destiladas (KLEINJANS et al., 1996; BETTIN; FRANCO 2005; GÁRCIA-

FALCÓN; SIMAL-GÁNDARA, 2005; TFOUNI et al., 2007), entre outros (LODOVICI et al., 1995; HUSAIN et al., 1997; KAZEROUNI et al., 2001; LIU; KORENAGA, 2001; FIEDLER, CHEUNG, WONG, 2002; GROVA et al., 2002; CAMARGO et al., 2006; REY-SALGUEIRO et al., 2008).

A contaminação de alimentos por HPAs pode ocorrer através de duas formas: pela deposição destes compostos do ar ou da água, devido à precipitação, ou através da secagem e cozimento (ZEBEK, 1980; LAWRENCE; WEBER, 1984; YANG et al., 1998). Cabe lembrar que poucos estudos em relação ao teor em HPAs em amostras de erva-mate têm sido realizados (CAMARGO; TOLEDO, 2002; ZUIN et al., 2005; KAMANGAR et al., 2008).

Camargo e Toledo (2003) observaram que amostras de alface cultivadas perto de rodovias, ou seja, sujeitas a poluição, apresentaram valores totais de HPAs de 1,67 - 2,40 $\mu\text{g}/\text{Kg}$, valores estes superiores aos encontrados em amostras cultivadas em regiões interioranas de 0,84 a 1,27 $\mu\text{g}/\text{Kg}$.

Os resultados obtidos por Camargo e Toledo (2002) sugerem que apesar da erva-mate estar contaminada com HPAs, em níveis de 0,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$, estes são pouco extraídos para o chá durante o processo de infusão. Porém, Machado et al. (1996) encontraram valores de benzopireno de 0,22 μg nos primeiros 250 mL de chimarrão, valor este acima do recomendado como seguro pela ANVISA, onde determina que as águas destinadas ao consumo humano não devem apresentar teores de benzo(a)pireno superior a 0,01 $\mu\text{g}/\text{L}$ (BRASIL, 1990).

Fagundes et al. (2006) estudaram a relação entre o consumo de erva-mate e a presença de HPAs no organismo, estudando 200 adultos sadios consumidores de mate, sendo metade deles fumantes e o restante não fumante, para determinar a concentração de 1-hidroxipireno glicoronídeo (1-OHPG), um metabólito dos HPAs que é excretado na urina. O estudo encontrou uma alta correlação entre o consumo de mate e a concentração do metabólito na

urina. Foi observado um aumento da concentração de 1-OHPG no grupo que consumia o mate sozinho, no grupo fumante que não ingeria o mate, e um aumento ainda maior quando o consumo de mate estava associado ao cigarro. Há vários artigos a respeito deste tópico, mas não há um consenso; necessitando de maiores investigações a respeito (HECK; MEJIA, 2007).

1.9.1 Legislação para HPAs

Até o momento não existe limite para os teores de HPAs em alimentos. Na falta de limites, alguns países passaram a adotar limites próprios. Para o monitoramento destes hidrocarbonetos países europeus como Alemanha, Áustria, República Tcheca, Suíça, Eslováquia, Itália e Polônia adotaram um limite tolerável de benzo(a)pireno de 1 µg/Kg em alimentos defumados (SIMKO, 2002; GÁRCIA-FALCÓN; CANCHO-GRANDE; SIMALGÁNDARA, 2005).

No âmbito do Codex Alimentarius, a necessidade de estabelecimento de limites para HPAs em alimentos tem sido manifestada por inúmeros países em diferentes oportunidades, sendo este tema considerado prioritário dentro do Comitê do Codex para Aditivos Alimentares e Contaminantes (CCFAC). Em abril de 2005, este recomendou que sejam elaboradas estratégias de modo a minimizar a contaminação durante os processos de secagem e defumação de alimentos (CAMARGO; TOLEDO; FARAH, 1999).

Na Alemanha, a Sociedade Alemã da Ciência dos Lipídeos (*German Society for Fat Science*) tem fixado em alimentos defumados o limite de 25 µg/Kg para os HPAs totais e de 5 µg/Kg para os HPAs de elevada massa molecular (MORET; CONTE, 2000; PAGLIUCA et al., 2003).

A União Européia (*European Union, EU*) em uma de suas diretrizes (*Directive 98/83/EC*) propõe o monitoramento de quatro HPAs em água potável: benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-c,d)pireno; fixando como limite máximo para estes HPAs individualmente a concentração de 100 ng/L, e de 10,0 ng/L para o benzo(a)pireno (GÁRCIA-FALCÓN; PÉREZ-LAMELA; SIMAL-GÁNDARA, 2004) Para alimentos defumados, a *EU (EEC Directive 88/388)* limita a presença de benzo(a)pireno em 0,03 µg/Kg, mas está planejando alterar este limite para 1 µg/Kg (GARCÍA-FALCÓN et al., 1996; PAGLIUCA et al., 2003; ARREBALA et al., 2006).

Nos Estados Unidos, a Associação de Alimentos em Conserva (*Snack Food Association, SFA*) adota que os aromas/aromatizantes dos condimentos utilizados na produção de alimentos industrializados não devam possuir teores de benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno superiores a 10 µg/Kg e 20 µg/Kg, respectivamente (SIMKO, 2002; PAGLIUCA et al., 2003).

No Brasil, a legislação vigente determina que as águas destinadas ao consumo humano não tenham teor de benzo(a)pireno superior a 0,01 µg/L, não existindo limites para os demais alimentos (BRASIL, 1990).

1.10 Resíduos agroindustriais

As atividades agroindustriais no Brasil vêm evoluindo rapidamente, porém, o estudo dos impactos causados por este setor sobre o ambiente é pouco abrangente, restringe-se normalmente à unidade fabril; deixando de lado outros aspectos importantes e intrínsecos às atividades agroindustriais, necessitando da implantação de um completo planejamento ambiental dessas atividades e das demais que lhes dão suportes ou as complementam (SALLES, 1993).

Na indústria de alimentos são conhecidos como “resíduos” a parte da matéria-prima não utilizada no processamento do produto principal. Até pouco tempo o conceito de “resíduo” tinha o sentido de “esbanjamento” ou “perda”, pois de modo geral, muito pouco dele era aproveitado para o preparo de novos produtos. Entretanto, deve ser entendido como “resíduo” a sobra da matéria-prima não aproveitada para a elaboração do produto alimentício e, como subproduto, essa mesma sobra transformado industrialmente (EVANGELISTA, 1992).

Enquanto o homem vivia da caça, coleta de frutas e raízes, não encontrava problemas com resíduos. Ele consumia o necessário, sendo a sobra facilmente absorvida e reciclada pelo ecossistema. Somente com o desenvolvimento da agricultura, quando o homem começou a colonizar e cultivar a terra, a agrupar-se e viver em cidades, o resíduo tornou-se um problema. A Revolução Industrial não somente agravou o problema existente, como também criou novos tipos de resíduos industriais, incluindo materiais que eram estranhos ao ecossistema. Muitos desses resíduos resultam como consequência da produção e consumo de alimentos (TANNENBAUM; PACE, 1976).

Os resíduos dos alimentos (frutas, vegetais, peixes, laticínios e outros) contêm cerca de 93 % de matéria orgânica biodegradável, tanto sólidos quanto líquidos, resultantes da produção, preparo e consumo dos alimentos. Esses resíduos aumentam ou potencializam a poluição e representam uma perda de biomassa e de potenciais nutrientes (HANG, 1992).

Os resíduos agroindustriais são recursos renováveis, disponíveis em abundância e de valor limitado. Esses resíduos, normalmente constituídos por material lignocelulósico, representam uma das principais fontes de fibras, compostos químicos e outros produtos de eventual interesse industrial. Como exemplo, subprodutos gerados pelo cultivo do trigo, milho, arroz, sorgo, cevada, abacaxi, banana e coco são as principais fontes de “biofibras” da agroindústria (REDDY; YANG, 2005).

Apesar do reconhecimento quanto à necessidade do funcionamento de agroindústrias sustentáveis, tem sido difícil a adoção de técnicas ambientais preventivas que garantam a produção de alimentos, atendendo à demanda atual e garantindo a qualidade ambiental às futuras gerações (AMANTE, 1997).

Os resíduos alimentícios consistem de sólidos solúveis e insolúveis. Os sólidos solúveis incluem porções de matérias-primas não utilizadas, tais como frutas e vegetais danificados, folhas, caule, cascas, caroços, pele e sementes (HANG, 1992). No passado, tais resíduos eram desprezados, ou utilizados sem tratamento para ração animal, ou como fertilizante. A partir dos anos 80, o uso de subprodutos e outros resíduos agrícolas aumentou, devido à necessidade de prevenir a poluição ambiental, evitar desperdícios e conservar a energia e matérias-primas. Para isso, novos métodos de tratamentos dos resíduos estão baseados na recuperação e bioconservação (POYYAMOZHI; KADIRVEL, 1986; HANG, 1992).

A demanda por padrões nutricionais apropriados é cercada por custos elevados, muitas vezes diminuindo a disponibilidade de matérias-primas, além de problemas referentes à poluição ambiental, destacando o grande interesse na recuperação e reciclagem de resíduos. Isso se aplica particularmente aos alimentos e indústrias de processamento de alimentos, onde os resíduos, efluentes e subprodutos seriam recuperados e levariam ao desenvolvimento de novos produtos de alto valor (KROYER, 1991 citado por SONAGLI, 1997).

A importância econômica de um resíduo agrícola depende tanto da quantidade produzida, quanto de suas próprias características. Grandes quantidades de um determinado resíduo agrícola, concentradas em uma única região, podem justificar seu emprego como matéria-prima para obter outros produtos (BAO-IGLESIAS et al., 1987).

Devem-se buscar utilizações viáveis e econômicas para os inevitáveis resíduos agroindustriais gerados. Sempre que possível, o resíduo final deverá ser matéria-prima para um novo processo, constituindo uma segunda transformação (CEREDA, 2000).

Há muitos exemplos dessa forma de atuação, entre os quais o processamento da cana-de-açúcar no Brasil, em que o bagaço serve desde a alimentação animal até a co-geração de energia elétrica para venda, satisfazendo em alguma extensão, demandas regionais. Como outros exemplos, podemos citar o processamento mínimo do milho, na qual a melhor solução para seus resíduos foi repassá-los à indústria de produção de óleo a partir do gérmen (CEREDA, 2000), o resíduo da mandioca para ração e álcool combustível (CEREDA, 1994; LORENZONI; MELLA, 1994), resíduos da mandioca e do abacaxizeiro para alimentação humana (RAUPP; MOREIRA; BANZATTO, 1999; SANTOS et al., 2001), aproveitamento da casca do maracujá para o preparo de doce em calda (OLIVEIRA et al., 2002) e para extração de pectina (PINHEIRO et al., 2008; KLIEMANN et al., 2009), casca de batata para elaboração de pão integral (FELICORI, 2006), resíduos de frutas para elaboração de alimentos ricos em fibras (MARTÍN et al., 2007), resíduo de palmeira-real para elaboração de biscoitos (VIEIRA et al., 2008b; SIMAS et al., 2009). Além desses, outros trabalhos têm sido encontrados na literatura sobre o aproveitamento de alimentos não convencionais (PINTO, 1998; SARTORELLI, 1998; SANTOS, 2000; BOTELHO; CONCEIÇÃO; CARVALHO, 2002; MCWATTERS et al., 2003; GIAMI; ACHINEWHU; IBAAKEEE, 2005).

Apesar do grande interesse dos produtores pelo cultivo da erva-mate para a produção, em especial, de chimarrão e tererê, o desperdício e a geração de resíduos tem sido uma preocupação para o agronegócio (VIEIRA et al., 2008a).

D'Avila et al. (2007) determinaram os teores de compostos fenólicos e metilxantinas em talos, considerados subproduto do processamento industrial da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). Pagliosa et al. (2008) avaliaram o teor de polifenóis totais e a capacidade

encontrados na literatura (BIXBY et al., 2005; BASTOS et al., 2006a; BASTOS et al., 2006b; SCHUBERT et al., 2006; JACQUES et al., 2007; MACHADO et al., 2007), ao contrário daqueles com o objetivo de minimização dos resíduos gerados pela agroindústria da erva-mate, como destacado anteriormente.

2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIKARIDIS, F. Natural constituents of *Ilex* species. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 20, p. 121-144, 1987.

ALMEIDA, F. V. **Base técnico-científica para desenvolvimento de critérios de qualidade de sedimentos referentes a compostos persistentes**. 2003. 114 f. Tese (Doutorado em química), UNICAMP, Campinas.

Al-OMRAN, L. A.; RAO, C. V. N. Hydrocarbons in the intertidal areas of Kuwait, **International Journal Environmental Studies**, v, 53, p. 31-41, 1997.

AMANTE, E. R. **Proposições Metodológicas para a Minimização e Valorização de Resíduos de Fecularias e das Indústrias Processadoras de Aves e Pescados do Estado de Santa Catarina**. 1997. 178f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis.

ANDRADE F. M. **Diagnóstico da Cadeia Produtiva da *Ilex paraguariensis* St. Hil, Erva-Mate**. São Mateus do Sul: Fundo Brasileiro para a Biodiversidade/FUNBIO, 1999.

ANDRADE, F. M. **Avaliação de biomassa, clorofila, cafeína e tanino em *Ilex paraguariensis*, crescendo sob sombreamento e pleno sol**. 2004, 83f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, UFPR, Curitiba.

ANUÁRIO BRASILEIRO DA ERVA-MATE. **Atividade importante no Sul do País**, pp. 53-55, Santa Cruz do Sul: Grupo de Comunicações Gazeta, 1999.

ARREBOLA, F. J.; FRENICH, A. G.; RODRÍGUES, M. J. G.; BOLAÑOS, P. P.; VIDAL, L. M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive oil by completely automated headspace technique coupled to gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 41, p. 822-829, 2006.

ATHAYDE, M. L.; COELHO, G. C.; SCHENKEL, E. P. Caffeine and theobromine in epicuticular wax of *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. **Phytochemistry**, v. 55, p. 853-857, 2000.

BAISCH, A. L. M.; JOHNSTON, K. B.; STEIN, F. L. P. Endothelium-dependent vasorelaxing activity of aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* on mesenteric arterial bed of rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 60, p. 133–139, 1998.

BAO-IGLESIAS, M.; DELGADO DIAZ S.; TORRES SANCHEZ M.; GARCIA CRUZ M. D. Aprovechamiento de resíduos de platanera. Producción em Islãs Canarias, sus características y alternativas de utilización. **Revista de Agroquímica e Tecnología de Alimentos**, v. 27, p. 1-58, 1987.

BARBOZA, L. M. V. **Desenvolvimento de bebida a base de erva-mate (*Ilex paraguariensis* Saint. Hilaire) adicionada de fibra alimentar**. 2006, 215f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, UFPR, Curitiba.

BARROS, S. G. S.; GHISOLFI, E. S.; LUZ, L. P.; BARLEM, G.; VIDAL, R. M.; WOLFF, F. H.; MAGNO, V. A.; BREYER, H. P.; DIETZ, J.; BRUBER, A. C.; KRUEL, C. D. P.; PROLLA, J. C. Mate (chimarrão) é consumido em alta temperatura por população sob risco para o carcinoma epidermóide de esôfago. **Arquivos de Gastroenterologia**, v. 37, p. 25-30, 2000.

BASTOS, D. H. M.; TORRES, E. A. F. S. Bebidas a base de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e saúde pública. **Nutrire: Revista da Sociedade Brasileira de Alimentos**, v. 26, p. 77- 89, 2003.

BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M.; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 538 - 543, 2006a.

BASTOS, D. H. M.; FORNARI, A. C.; YARA, S. Q.; TORRES, E. A. F. S. Bioactive compounds content of chimarrão infusions related to the moisture of Yerba Maté (*Ilex paraguariensis*) Leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, p. 399-404, 2006b.

BATES, M. N.; HOPENHAYN, C.; REY, O. A.; MOORE, L. E. Bladder cancer and mate consumption in Argentina: A case-control study. **Cancer Letters**, v. 246, p. 268-273, 2006.

BEAK, S. O.; FIELD, R.; GELDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; PERRY, R. A review of atmospheric polycyclic hydrocarbon: Sources fate and behavior. **Water Air Soil Pollution**, v. 10, p. 279–300, 1991.

BENGOECHEA, M. L.; SANCHO, A. I.; BARTOLOMÉ, B.; ESTRELLA, I.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; HERNÁNDEZ, M. T. Phenolic composition of industrially manufactured purées and concentrates from peach and apple fruits. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 4071-4075, 1997.

BERKAI, D.; BRAGA, C. A. **500 Anos de história da erva-mate**. Canoas: Editora Cone Sul, 2000. p. 20-60.

BERTONI, M. H.; PRAT KRINCUN, S. D.; KANZIG, R. G. ; CATTANEO, P. Fresh leaves of *Ilex paraguariensis* Saint Hil. III. Effect of different stages of the traditional process for yerba mate production on the composition of fresh leaves. Buenos Aires. **Anales De La Asociación Química Argentina**, v. 80, p. 493-501, 1992.

BETTIN, S. M.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 234-238, 2005.

BIXBY, M.; SPIELER, L.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A. *Ilex paraguariensis* extracts are potent inhibitors of nitrosative stress: A comparative study with green tea and wines using a protein nitration model and mammalian cell cytotoxicity. **Life Sciences**, v. 77, p. 345–358, 2005.

BOTELHO, L.; CONCEIÇÃO, A.; CARVALHO, V. D. Caracterização de fibras alimentares da casca cilindro e central do abacaxi. **Ciência Agrotecnologia**, v. 26, p. 362-367, 2002.

BOUGARDT, A. C. **Desenvolvimento de uma bebida utilizando extrato de erva-mate verde (*Ilex paraguariensis* St. Hill.)**. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Setor de Tecnologia, UFP.

BRACESCO, N.; DELL, M. R. A.; BEHTASH, S.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A.; NUNES, E. Antioxidant activity of a botanical extract preparation of *Ilex paraguariensis*: prevention of DNA double strand breaks in *Saccharomyces cerevisiae* and human low-density lipoprotein oxidation. **Journal of Alternative and Complementary Medicine**, v. 9, p. 379–387, 2003.

BRAGAGNOLO, N; PAN, W; FILHO, L. K. **Manual técnico da erva-mate**, EMATER-Paraná: Curitiba, Brasil, 1980. 40p.

BRASIL, Portaria n. 36, de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e o padrão de portabilidade de água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de jan. 1990. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br> Acesso em: 15 março de 2009.

BRASIL, Resolução n°. 234 de 25 de março 1998. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade para erva-mate, constante do anexo da Portaria. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 de março 1998. Disponível em: www.anvisa.gov.br Acesso em 09 julho de 2007.

BRASIL. Resolução n° 277 de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 23 set. 2005. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php> Acesso em 12 agosto de 2007.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v. 40, p. 393–405, 2007.

CAMARGO, M.C.R.; TOLEDO, M.C.F.; FARAH, H.G. Caffeine daily intake from dietary sources in Brazil. **Food Additives and Contaminants**, v. 16, n. 2, p. 79-87, 1999.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) na dieta da população de campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 49-53, 2002.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. **Food Control**, v. 14, p. 49–53, 2003.

CAMARGO, M. C. R. S.; TFOUNI, A. V.; VITORINO, S. H. P.; MENEGÁRIO, T. F.; TOLEDO, M. C. DE F. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em guaraná em pó (*Paullinia cupana*). **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 230-234, 2006.

CAMPOS, M. A.; ESCOBAR, J.; LISSI, E. A. The total reactive antioxidant potential (TRAP) and total antioxidant reactivity (TAR) of *Ilex paraguariensis* extracts and red wine. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 7, p. 43-49, 1996.

CARDOZO JR, E. L.; FERRARESE-FILHO, O.; FILHO, L. C.; FERRARESE, M. DE L. L.; DONADUZZI, C. M.; STURION, J. A. Methylxanthines and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) progenies grown in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 553-558, 2007.

CEREDA, M. P. Caracterização dos resíduos da industrialização da mandioca. In: CEREDA, M. P. (Coord.). **Resíduos da Industrialização da mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994. p. 11-50.

CEREDA, M. P. **Manejo, uso e tratamento da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, v. 4, 2000. 320p.

CHEN, B. H.; WANG, C. Y.; CHIU, C. P. Evolution of analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon in meat products by liquid chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 2244-2251, 1996.

CONTRERAS, P. D. **Desenvolvimento de bebida à base de subprodutos da indústria da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) e verificação da sua atividade antioxidante**. 2007. 82 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, UFPR, Curitiba.

COSTA, S.G. **A erva-mate**. Curitiba: Cientia et. Labor, 1989.

D'AVILA, N., M.; AGAPITO, N.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. **Determinação de compostos fenólicos e metilxantinas em subproduto do processamento industrial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.)**. In: 7^o Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos – Ciência e Tecnologia de Alimentos em Benefício A Sociedade: Ligando A Agricultura À Saúde. **Anais...** Campinas, São Paulo, 2007.

DA CROCE, D. M. **Cadeias produtivas do estado de Santa Catarina: erva-mate**. Epagri, Boletim Técnico n. 112, Florianópolis, SC, 2000. 41p.

DA CROCE, D. M.; FLOSS, P. A. **Cultura da erva-mate no estado de Santa Catarina**. Epagri, Boletim Técnico, n. 100, Florianópolis, SC, 1999. 81p.

DA CROCE, D. M.; HIGA, A. R.; FLOSS, P. A. **Escolha de fontes de sementes de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St Hil) para Santa Catarina**. Epagri, Boletim Técnico, n. 69, Florianópolis, SC, 1994. 23p.

DEBASTANI, R.; IAVANOVI, I. N. A compilation of physical spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Photochemistry and Photobiology**, v. 70, p. 1-10, 1999.

DELADINNO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 126-134, 2008.

DILETTI, G.; SCORTICHINI, G.; SCARPONE, R.; GATTI, G.; TORRETI, L.; MIGLIORATI, G. Isotope dilution determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in olive pomace oil by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 1062, p. 247-254, 2005.

DOONG, R.; CHANG, S.; SUN, Y. Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US environmental protection agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. **Journal of Chromatography**, v. 979, p. 177-188, 2000.

DUARTE, F. **Seleção Treinamento de Julgadores e Metodologia para Análise Sensorial de Extrato de Erva-Mate**. 2000. 71f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Setor de Tecnologia, UFPR, Curitiba.

EDWARDS, N. T. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in terrestrial environment. **Journal Environmental Quality**, v. 12, p. 421–441, 1983.

EMATER – Paraná. **Manual da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.)**. Curitiba, 1991, 104p.

ESMELINDRO, A. A.; GIRARDI, J. S.; MOSSI, A.; JACQUES, R. A.; DARIVA, C. Influence of agronomic variables on the Composition of Mate Tea Leaves (*Ilex*

paraguariensis) Extracts Obtained from CO₂ Extraction at 30°C and 175 bar. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 1990-1995, 2004.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZU, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influencia das etapas de processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 193-204, 2002.

EUROPEAN COMMISSION, SCF/CS/CNTM/PAH/29 Final Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food, 2002. Disponível em: (<http://europa.mm/food/food/chemicalsafety/contaminants/out153en.pdf>). Acesso em: 03 de outubro de 2006.

EVANGELISTA, J. **Tecnologia de Alimentos**. Ed. Atheneu, 1992.

FAGUNDES, G. **Cevando mate**. Porto Alegre: Habitasul. 1980, 135p.

FAGUNDES, R. B.; ABNET, C. C.; STRICKLAND, P. T.; KAMANGAR, F.; ROTH, M. J.; TAYLOR, P. R.; DAWSEY, S. M. Higher urine 1-hydroxypyrene glucuronide (1-OHPG) is associated with tobacco smoke exposure and drinking Mate in healthy subjects from Rio Grande do Sul. **Biomedcentral Cancer**, v. 139, p. 139-145, 2006.

FELICORI, F. A. **Utilização da farinha de casca de batata na elaboração de pão integral**. 2006. 127 p. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

FIEDLER, H.; CHEUNG, C. K.; WONG, M. H. PCDD/PCDF, chlorinated pesticides and PAH in Chinese teas. **Chemosphere**, v. 46, p. 1429, 2002.

FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G.; Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, p. 1437-1446, 2000.

FILIP, R.; LÓPEZ, P.; GIBERTI, G.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Phenolic compounds in seven South American *Ilex* species. **Fitoterapia**, v. 72, p. 774-778, 2001.

FRANKEL, A. M. **La Yerba Mate Production, Industrializacion, Comercio**. Buenos Aires: Albatros, 1983.

FREEMAN, D. J.; CATTELL, F. C. R. Wood burning as source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 24, p. 1581–1585, 1990.

GARCÍA-FALCÓN, M. S.; AMIGO, S. G.; YUSTY, M. A. L.; VALLAIZÁN, M. J. L. A.; LOZANO, J. S. Enrichment of benzo(a)pyrene in smoked food chromatography-fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, v. 753, p. 207-215, 1996.

GÁRCIA-FALCÓN, M. S.; PÉREZ-LAMELA, C.; SIMAL-GÁNDARA, J. Comparison of strategies for extraction of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6897- 6993, 2004.

GÁRCIA-FALCÓN, M. S.; SIMAL-GÁNDARA, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in alcoholic drinks and the identification of their potential sources. **Food Additives and Contaminants**, v. 22, p. 791-797, 2005.

GÁRCIA-FALCÓN, M. S.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Minimal clean-up and rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in instant coffee. **Food Chemistry**, v. 90, p. 643-647, 2005.

GIAMI, S.; ACHINEWHU, S. C.; IBAAKEE, C. The quality and sensory attributes of cookies supplemented with fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* Hook) seed flour. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, p. 613-620, 2005.

GILBERTI, G. C. *Ilex* en Sudamérica: florística, sistemática y potencialidades com relación a un banco de germoplasma para la yerba-mate. In: WINGE, H.; FERREIRA, A. G.; MARIATH, J. E. A.; TARASCONI, L. C. **Erva-mate: Biologia e Cultura no Cone Sul**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 303-312, 1995.

GIULIAN, R.; SANTOS, C. E. I.; SHUBEITA, S. DE M.; SILVA, DE L. M.; DIAS, J. F.; YONEAMA, M. L. Elemental characterization of commercial mate tea leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hi.) before and after hot water infusion using ion beam techniques. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 741–746, 2007.

GNOATTO, S. C. B.; BASSANI, V. L.; COELHO, G. C.; SCHENKEL, E. P. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae). **Química Nova**, v. 30, p. 304–307, 2007.

GOLDENBERG, D. Maté: a risk factor for oral and oropharyngeal cancer. **Oral Oncology**, v. 38, p. 646–649, 2002.

GORZALCZANY, S.; FILIP, R.; ALONSO, M. R.; MINÕ, J.; FERRARO, G. E.; ACEVEDO, C. Choleric effect and intestinal propulsion of ‘mate’ (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 75, p. 291-294, 2001.

GRAY, R. J. H.; PINKAS, J. M. Gums and Spices in: AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Compendium of Methods of the Microbiological Examination of Foods**, 4th Edition. Washington. DC., p. 533-539, 2005.

GROVA, N.; FEIDT, C.; CREPINEAU, C.; LAURENT, C.; LAFARGUE, P. E.; HACHIMI, A.; RYCHEN, G. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in milk collected near potential contamination sources. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4640-4642, 2002.

GUGLIUCCI, A. Antioxidant effects of *Ilex paraguariensis*: Induction of decreased oxidability of human LDL *in vivo*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 224, p. 338–344, 1996.

GUGLIUCCI, A.; STAHL, A. J. C. Low density lipoprotein oxidation is inhibited by extracts of *Ilex paraguariensis*. **Biochemical & Molecular Biology International**, v. 35, p. 47–56, 1995.

HANG, Y. D. Waste management and food processing. In: HUY, Y. H. (ed). **Encyclopedia of Food Science and Technology**. New York: Wiley & Sons, v. 4, p. 2795-2801, 1992.

HECK, C. I.; MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 138-151, 2007.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil). **Ciência Rural**, v. 31, p. 781-785, 2001.

HUS AIN, A.; NAEEMI, E.; DASHTI, B.; AL-OMIRAH, H.; AL-ZENKI, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food products from locally reared animals in Kuwait. **Food Additives Contaminant**, v. 14, p. 295-299, 1997.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal; Malha municipal digital do Brasil: situação em 2007. Rio de Janeiro: IBGE, 2008. Banco de dados – Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=ba&tema=lavourapermanente2007> Acesso em: 25 fev. 2009.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Banco de dados – Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br> Acesso em: 25 fev. 2009.

IPCS. Selected nonheterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. **International Programmer on Chemical Safety**, World Health Organization, Geneva, 1998.

ISLAMI, F.; POURSHAMS, A.; NASROLLAHZADEH, D.; KAMANGAR, F.; FAHIMI, S.; SHAKERI, R.; ABEDI-ARDEKANI, B.; MERAT, S.; VAHEDI, H.; SEMNANI, S.; ABNET, C. C.; BRENNAN, P. MØLLER, H.; SAIDI, F.; DAWSEY, S. M. DAWSEY, R. M.; BOFFETTA, P. Tea drinking habits and esophageal cancer in a high risk area in northern Iran: population based case-control study. **BMJ**, doi:10.1136/bmj.b929 acesso em: 28 de Abril de 2009. Disponível em: <http://www.bmj.com>

JACQUES, R. A.; ARRUDA, E. J.; OLIVEIRA, L. C. S.; OLIVEIRA, A. P.; DARIVA, C. J.; OLIVEIRA, V. CARAMA, E. B. Influence of agronomic variables on the macronutrient and micronutrient contents and thermal behavior of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 7510-7516, 2007.

JACQUES, R. A.; SANTOS, J. G.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V.; CARAMARÃO, E. B. GC/MS characterization of mate tea leaves extracts obtained from high-pressure CO₂ extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 40, p. 354–359, 2007.

JONSSON, G.; TABAN, I. C.; JORGENSEN, K. B.; SUNDT, R. C. Quantitative determination of the conjugated metabolites in fish bile by HPLC-fluorescence and GC-MS. **Chemosphere**, v. 54, p. 1085-1087, 2004.

KAMANGAR, F.; SCHANTZ, M. M.; ABNET, C. C.; FAGUNDES, R. B.; DAWSEY, S. M. High levels of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in mate drinks. **Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention**, v. 17, p. 1262-1268, 2008.

KARAS, A. C. **Auto ecologia da erva-mate**. Curitiba: UFPR, 1992, 83 p.

KAWAKAMI, M.; KOBAYASHI, A. Volatile constituents of green mate and roasted mate.

Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 39, p. 1275–1279, 1991.

KAZEROUNI, N.; SINHA, R.; HSU, C. H.; GREENBERG, A.; ROTHMAN, N. Analysis of 200 food items for benzo[*a*]pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study.

Food Chemistry Toxicological, v. 39, p. 423-436, 2001.

KISHIKAWA, N.; MORITA, S.; WADA, M.; OHBA, Y.; NAKASHIMA, K.; KURODA, N.

Determination of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection. **Analytical Sciences**, v. 20, p. 129-132, 2004.

KLEINJANS, J. C. S.; MOONEN, E. J. C.; DALLINGA, J. W.; ALBERING, H. J.; VAN

DEN BOGAARD, A. E. J. M.; VAN SCHOOTEN, F. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in whiskies. **The Lancet**, v. 348, p. 1731, 1996.

KLIEMANN, E.; SIMAS, K. N. de; AMANTE, E. R.; PRUDENCIO, E. S.; TEÓFILO, R. F.; FERRERIA, M. M. C.; AMBONI, R. D. de M. C. Optimization of pectin acid extraction from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) using response surface methodology.

International Journal of Food Science and Technology, v. 44, p. 476-483, 2009.

LAWRENCE, J. F.; WEBER, D. F. Determination of PHA in Canadian sample of processed vegetables and dairy products by liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, p. 794–797, 1984.

LIN, D.; TU, Y., ZHU, L. Concentration and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 41-48, 2005.

LIN, Y.; JUAN, I.; CHEN, Y.; LIANG, Y.; LIN, J. Composition of polyphenols in fresh tea leaves and associations of their oxygen-radical-absorbing capacity with antiproliferative actions in fibroblast cells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 44, p. 1387-1394, 1996.

LIU, X.; KORENAGA, T. Dynamics analysis for the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice. **Journal Health of Science**, v. 47, p. 446-451, 2001.

LODOVICI, M.; DOLARA, P.; CASALINI, C.; CIAPPELLANO, S.; TESTOLIN, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Italian diet. **Food Additives Contaminant**, v. 12, p. 703-713. 1995.

LORENZONI, W. R.; MELLA, S. C. Avaliação do resíduo sólido obtido da lavagem da raiz da mandioca como alimento energético para bovinos. In: CEREDA, M. P. (Coord.) **Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil**. São Paulo: Paulicéia, 1994, p. 91-99.

LUNCEFORD, N.; GUGLIUCCI, A. *Ilex paraguariensis* extracts inhibit AGE formation more efficiently than green tea. **Fitoterapia**, v. 76 p. 419– 427, 2005.

MACCARI, A. J.; SANTOS, A. P. R. **Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate**. Curitiba: MCT / CNPq / PADCT, 2000.

MACCARI J. A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**, 2005. 199f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, UEC, Campinas.

MACHADO, L.S.; BERNASIUK, C.; SCHENKEL, E.; TOLEDO, M.C.F.; NOLL, I.B. Avaliação da contaminação da bebida chimarrão por benzo(a)pireno. **XV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Poços de Caldas, MG, 4-7 de agosto de 1996.

MACHADO, C. C. B.; BASTOS, D. H. M.; JANZANTTI, N. S.; FACANALI, R.; MARQUES, M. O. M.; FRANCO, M. R. B. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Química Nova**, v. 30, p. 513-518, 2007.

MALHEIROS, G. C. **Estudo da alteração da cor e degradação da clorofila durante armazenagem de erva-mate tipo chimarrão**. 2007, 103f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

MARTÍN, F. R.; SOLER-RIVAS, C.; GARCÍA, O. B.; CASTILLO, J.; PÉREZ-ALVAREZ, J. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibers. **Food Chemistry**, v. 100, p. 736–741, 2007.

- MARTINES, C. C. **Avaliação da introdução de esteróis fecais e hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em sedimentos da Baía do Almirantado, península Antártica.** 2001. 116p. Dissertação (mestrado) - Instituto Oceanográfico-USP, São Paulo.
- MATSUBARA, S.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Conteúdo de miricetina, quercetina e kaempferol em chás comercializados no Brasil. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 380-385, 2006.
- MATTOS, N. F.; Revisão taxonômica da erva-mate – *Ilex paraguariensis* St. Hil. In: X SEMINÁRIO SOBRE ATUALIDADES E PERSPECTIVAS FLORESTAIS – SILVICULTURA DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), 15, 1983, Curitiba. **Anais...** Curitiba: EMBRAPA/CNPF, 1983. p. 37-46.
- MAU, J.; KO, P.; CHYAU, C. Aroma characterization and antioxidant activity of supercritical carbon dioxide extracts from Terminalia catappa leaves. **Food Research International**, v. 36, p. 97–104, 2003.
- MAZUCHOWSKI, J. Z. **Manual da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill).** 2^aed, EMATER–Paraná: Curitiba, Brasil, 1991. 104p.
- MAZUCHOWSKI, J. Z.; RUCKER, N. G. de A. **Erva-Mate - Prospecção Tecnológica da Cadeia Produtiva. Documento Executivo.** Curitiba: Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Departamento de Economia Rural, 27p, 1997.
- MAZZAFERA, P. Caffeine, Theobromine and theophyine distribution in *Ilex paraguariensis*. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 6, p. 149 – 151, 1994.
- MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbon from the pyrolysis of cellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, p. 51-70, 2003.
- MCWATTERS, K.; OUEDRAOGO, J. B.; RESSURRECCION, A. V. A.; HUNG, Y. C.; PHILLIPS, R. D. Physical and sensory characteristics of sugar cookies containing mixtures of wheat, fonio (*Digitaria exelisi*) and cowpea (*Vigna unguiculatel*) flours. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 38, p. 403-410, 2003.

MEDRADO, M. J. S.; MOSELE, S. H. **O futuro da investigação científica em erva-mate**. Colombo, Paraná: Embrapa Florestas, 2004 (Série Documentos).

MENDES, R. F.; CARLINI, E. A. Brazilian plants as possible adaptogens: An ethno pharmacological survey of books edited in Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 109, p. 493–500, 2007.

MENDES, R. M. O. **Caracterização e avaliação da erva-mate (*Ilex paraguariensis* ST. *HIL*) beneficiada no estado de Santa Catarina**. 2005, 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MENZIE, C. A.; POTOCKI, B. B.; SANTODONATO, J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 1728, 1992.

MIRANDA, N.; URBAN, T. **Engenhos e Barbáguas**. Posigraf, 1998.

MOLINA, J. E.; MOLINA, J. E. **El mate arte y tracción**. Buenos Aires, Argentina: Eguiguren e Veja, 2004, 72p.

MORET, S.; CONTE, L. S.; DEAN, D. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon content of smoked fish by means of a fast HPLC/ HPLC method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1367-1371, 1999.

MORET, S.; CONDE, L. S. Polycyclic aromatic hydrocarbon in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. **Journal of Chromatography A**, v. 882, p. 245-253, 2000.

MOSELE, S. H. A. **A governança na cadeia agroindustrial da erva-mate na região do Alto Uruguai Rio Grandense**. 2002, 224f. Dissertação (Mestrado em Agronegócios) – Centro de Estudos e Pesquisas em Agronegócios, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MUÑOZ, N.; VICTORA, C. G.; CRESPI, M.; SAUL, C.; BRAGA, N. M.; CORREA, P. Hot Mate drinking and precancerous lesions of the esophagus: an endoscopic survey in southern Brazil. **International Journal of Cancer**, v.39, p.708-709, 1987.

NACZK M.; SHAIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: occurrence, extraction and analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 41, p. 1523-1542, 2006.

NAPIER, F.; ARCY, BRIAN. D.; JEFFERIES, C. A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment. **Desalination**, v. 226 p. 143–150, 2008.

NAUMOVA, Y. Y.; EISENCEICH, S. T.; TURKIN, B. J.; WEISEL, C. P.; MORANDI, M. T.; STOCK, T. H.; WINNER, A. M.; ALIMOKHATAKI, S. Polycyclic aromatic hydrocarbon in indoor and outdoor air of three cities in U.S.A. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 2552–2559, 2001.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E.; ARBILLS, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação a contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitratos (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, p. 765, 2000.

NICVA-CANO, M. J.; RUBIO-BARROSO, S.; SANTOS-DELGADO, M. J. **Analyst**, v. 126, p. 1326, 2001.

OLIVEIRA, L. F.; NASCIMENTO, M. R. F.; BORGES, S. V.; RIBEIRO, P. C. N.; RUBACK, V. R. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis*) para produção de doce em calda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 259-262, 2002.

OLIVEIRA, Y. M. M. de; ROTTA, E. **Área de distribuição geográfica nativa de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.)**. In: SEMINÁRIO SOBRE ATUALIDADES E PERSPECTIVAS FLORESTAIS, 10.; Silvicultura da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.), 1983, Curitiba. **Anais...** Curitiba: EMBRAPA-CNPQ, 1983. p.17-36. (EMBRAPA-CNPQ. Documentos, 15).

PAGLIOSA, C. M.; VIEIRA, M. A.; PODESTÁ, R.; TRAMONTE, R.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. DE M. C. **Capacidade Antioxidante do extrato aquoso da folha e subproduto da erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.)**. In: Primeiro Simpósio Latino americano de Alimentos Funcionais, 2008, São Paulo. **Anais...**Primeiro Simpósio Latino americano de Alimentos Funcionais, 2008.

PAGLIOSA, C. M.; PEREIRA, S. M.; VIEIRA, M. A.; COSTA, L. A.; TEIXEIRA, E.; AMBONI, R. D. de M. C.; AMANTE, E. R. Bitterness in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **Journal of Sensory Studies**, v. 24, p. 415-426, 2009.

PAGLIUCA, G.; GAZZOTTI, T.; ZIRONI, E.; SERRAZANETTI, G. P.; MOLLICA, D.; ROSMINI, R. Determination of high molecular mass polycyclic aromatic hydrocarbons in a typical Italian smoked cheese by HPLC-FL. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 5111-5115, 2003.

PANG, J.; CHOI, Y.; PARK, T. *Ilex paraguariensis* extract ameliorates obesity induced by high-fat diet: Potential role of AMPK in the visceral adipose tissue **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 476, p. 178-185, 2008.

PARANÁ. Câmara Setorial da Cadeia Produtiva da Erva-mate. **Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate**. Curitiba: Ed. Do autor, n. 1, 2000, 160p. (Série PADCT III).

PENSADO, L.; CASAIS, C.; MEJUDO, C.; CELA, R. Optimization of the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from wood samples by the use of microwave energy. **Journal of Chromatography**, v. 869, p. 505-513, 2000.

PINHEIRO, E. R.; SILVA, I. M. D. A.; AMANTE, E. R.; TEÓFILO, R. F.; FERRERIA, M. M. C.; GONZAGA, L. V. ; AMBONI, R. D. M. C. Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5561-5566, 2008.

PINTO, N. A. V. D. **Avaliação química das folhas, limbos e caules da taioba (*Xanthosoma sagittifolium* Schott), visando ao seu aproveitamento na alimentação humana**. 1998. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras.

POYYAMOZHI, V. S.; KADIRVEL, R. The value of banana stalk as a feed for goats. **Animal Feed Science and Technology**. Amsterdam, v. 15, p. 95-100, 1986.

RACHWAL, M. F. G.; COELHO, G. C.; DEDECEK, R. A.; CURCIO, G. R.; SCHENKEL, E. P. **Influência da Luminosidade sobre a Produção de Massa Foliar e Teores de Macronutrientes, Fenóis Totais, Caféina e Teobromina em Folhas de Erva-mate**. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Comunicado técnico 81. Colombo, Paraná, 5 p. 2002.

RAMIREZ-MARES, M. V.; CHANDRA, S.; MEJIA, E. G. In vitro chemopreventive activity of *Camellia sinensis*, *Ilex paraguariensis* and *Ardisia compressa* tea extracts and selected polyphenols. **Mutation Researching**, v. 554, p. 53–65, 2004.

RATES, S. M. K. Metilxantinas. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2º ed. Porto Alegre / Florianópolis: Editora Universidade / UFRGS / Editora da UFSC, 2000. 723 – 738p.

RAUPP, D. S.; MOREIRA, S. S.; BANZATTO, D. A. Composição e propriedades fisiológico - nutritivas de uma farinha rica em fibra insolúvel obtida do resíduo fibroso de fecularia de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, p. 205-210, 1999.

REDDY, N.; YANG, Y. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. **Trends in Biotechnology**, v. 23, p. 22-27, 2005.

REGINATTO, F. H.; ATHAYDE, M. L.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Methylxanthines Accumulation in *Ilex* Species - Caffeine and theobromine in erva-mate (*Ilex paraguariensis*) and other *Ilex* Species. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, n. 6, p. 443-446, 1999.

RESENDE, M. D. V.; STURION, J. A.; CARVALHO, A. P.; SIMEÃO, R. M.; FERNANDES, J. S. C. **Programa de melhoramento da erva-mate coordenado pela EMBRAPA – resultados da avaliação genética de populações, progênies, indivíduos e clones**. Radial: Embrapa florestas, circular técnica 43, Colombo, 2000. 67p.

REY-SALGUEIRO, L.; GARCÍA-FALCÓN, M. S.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J. Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread. **Food Chemistry**, v. 108, p. 607–615, 2008.

RIBEIRO, M. M. **Influência da adubação nitrogenada na incidência de *gyropsylla spegazziniana* (hemiptera: psyllidae) praga da erva-mate cultivada**. 2005, 151f. Tese (Doutorado Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Curitiba.

ROCHA JÚNIOR, W. F. **Análise do agronegócio da erva-mate com o enfoque da nova economia institucional e o uso da matriz estrutural prospectiva**. 2001. 133f. Tese

(Doutorado Engenharia de Produção) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ROTTA, E.; OLIVEIRA, Y. M. M. **Cultivo da erva-mate**. Embrapa Florestas, 2005.

Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Erva-mate/CultivodaErvaMate/02_distrib_geografica.htm Acesso em: 03 ago. 2008.

RÜCKER, N. G. A. **Análise do agronegócio da erva-mate**. Curitiba: SEAB – Departamento de Economia Rural, 1995. 38 p.

RÜCKER, N. G. A.; MACCARI JR., A.; ROCHA JR., W. F. **Agronegócio da erva-mate no estado do Paraná: diagnóstico e perspectivas para 2003**. In: SECRETARIA DA AGRICULTURA E ABASTECIMENTO DO ESTADO DO PARANÁ. Disponível em: <<http://www.seab.pr.gov.br/arquivos/File/deral/ervamate.pdf>>. Acesso em: 04 ago. 2007.

SALDAÑA, M. D. A.; ZETZL, C.; MOHAMED, R. S.; BRUNNER, G. Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, mate leaves, and cocoa beans using supercritical dioxide and ethanol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4820–4826, 2002.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M. R.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917-928, 2001.

SALLES, L. S. **Elementos para o Planejamento Ambiental do Complexo Agroindustrial Sucroalcooleiro no Estado de São Paulo: Conceitos, Aspectos e Métodos**. 1993. 113 f. Dissertação (Mestrado) Universidade de São Paulo, SP.

SANTODONATO, J. Review on the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity. **Chemosphere**, v. 34, p. 835-848, 1997.

SANTOS, A. J.; HIDEBRAND, E.; PACHECO, C. H. P.; PIRES, P. T. L.; ROCHADELLI, R. Produtos não madeireiros: conceituação, classificação, valoração e mercados. **Revista Floresta**, v. 33, p. 215-224, 2003.

- SANTOS, M. A. T.; NEPOMUCENO, I. A. S.; ABREU, C. M. P.; CARVALHO, V. D. Teores de polifenóis de caule e folha de quatro cultivares de abacaxizeiro. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, p. 274-276, 2001.
- SANTOS, R. I. Metabolismo básico e origem dos metabólitos secundários. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2^o ed. Editora Universidade/UFRGS / Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2000. 323 – 354p.
- SARTORELLI, C. S. C. **Caracterização química da parte aérea de cenoura (*Dacus carota*) e beterraba (*Beta vulgaris*), visando ao aproveitamento na alimentação humana**. 1998. 98p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- SCHAMALKO, M. E.; RAMALLO, L. A.; FERREIRA, D.; BERLINGHERI, R. D. Dimethoate degradation in plants and during processing of yerba mate leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, p. 419-422, 2002.
- SCHAMALKO, M. E.; ALZAMORA, S. M. Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba mate processing. **Dry Technology**, v.19, p. 599-610, 2001.
- SCHENKEL, E. P.; ATHAYDE, M. L.; GIBERTI, G. C.; GUILLAUME, D. A New saponin from *Ilex* Argentina. **Acta Farma**, v. 14, p. 217-221, 1995.
- SCHENKEL, E.; GOSMANN, G.; MONTANHA, J. A.; HEISMANN, B. M.; ATHAYDE, M. L.; TAKETA, A. T. C.; PIRES, V. S.; GUILLAUME, D. Saponins from mate (*Ilex paraguariensis*) and other South American *Ilex* species: Ten years research on *Ilex* saponins. **Journal of the Brazilian Association for the Advancement of Science**, v. 49, p. 359-364, 1997.
- SCHERER, R.; JANSSENS, M. J. J.; MARX, F.; URFER, P.; SCHNEIDER, E. Saponin content and quality-related traits of mass-selected yerba-maté (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil) trees. **Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants**. v. 12, p.73-85, 2006.
- SCHINELLA, G. R.; TROIANI, G. DÁVILA, V.; BUSCHIAZZO, P. M.; TOURNIER, H. A. Antioxidant effects of an aqueous extract of *Ilex paraguariensis*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 269, p. 357-360, 2000.

SCHINELLA, A. G.; FANTINELLI B. J. C.; MOSCA, S. M. Cardioprotective effects of *paraguariensis* extract: evidence for a nitric oxide-dependent mechanism. **Clinical Nutrition**, v. 24, p. 360–366, 2005.

SCHUBERT, A.; ZANIN, F. F.; PEREIRA, D. F.; ATHAYDE, M. L. Variação anual de metilxantinas totais em amostras de *Ilex paraguariensis* a. St. - Hil. (erva-mate) em Ijuí e Santa Maria, estado do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, v. 29, p. 1233-1236, 2006.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMBODEN, D. M. **Environmental Organic Chemistry**. Nova Iorque, Wiley, 1991. p. 681.

SIEGMANN, K.; SATTLER, K. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, p. 698-709, 2000.

SILVA, S. M. Mate e Chimarrão. **Agropecuária Catarinense**, v. 16, p. 70, 2003.

SILVA, S. M. T. **Avaliação da contaminação pó HPAs individuais e totais em sedimentos do mesolitoral na Baía de todos santos**. 2002. 105p. Dissertação (mestrado em química) – UFBA, Salvador.

SILVA, E. L.; NEIVA, T. J. C.; SHIRAI, M.; TERAQ, J.; ABDALA, D. S. P. Acute ingestion of yerba mate infusion (*Ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation. **Food Research International**, v. 41, p. 973-97, 2008.

SIMAS, K. de N.; VIEIRA, L. do N.; PODESTÁ, R.; MULLER, C. M. O.; VIEIRA, M. A.; BEBER, R. C.; REIS, M. S.; BARRETO, P. L. M.; AMANTE, E. R.; AMBONI, R. D. M. C. Effect of king palm (*Archontophoenix alexandrae*) flour incorporation on physicochemical and texture characteristics of gluten-free cookie. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, p. 531-538, 2009.

SIMKO, P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in smoked meat products and smoke flavouring food additives. **Journal of Chromatography**, v. 770, p. 3-18, 2002.

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da Planta ao Medicamento**. 2º ed. Editora Universidade/UFRGS /Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2000. 387 – 415p.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning – a review of organic tracers for smoked from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 129-162, 2002.

SONAGLI, M. **Aproveitamento de resíduo da banana (casca e coroa), cultivar nanicão, Musa cavendishii, para uso em panificação**. 1997. 48f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SOUZA, A. M. **Dos ervais ao mate: possibilidades de revalorização dos tradicionais processos de produção e transformação de erva-mate no Planalto Norte Catarinense**. 1998, 113f. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) - Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

SOUZA, J. L. **Os hábitos de consumo de erva-mate chimarrão no município de Erechim**. Dissertação de mestrado Programa de Pós-graduação em Administração da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Junho de 2002.

SOUZA, T. L. **Tecnologia de erva-mate**. Secretaria dos negócios da agricultura, indústria e comércio. Boletim n. 56. Porto Alegre, 1947, 18p.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica Sistemática: Guia Ilustrado, Baseado em APG II**; Instituto Plantarum: Nova Odessa, SP, 2005.

STREIT, N. M.; HECKTHEUER, L. H. R.; CANTO, M. W.; MALLMANN, C. A.; STRECK, L., PARODI, T. V.; CANTERLE, L. P. Relation among taste-related compounds (phenolics and caffeine) and sensory profile of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Chemistry**, v. 102, p. 560–564, 2007.

TAKETA, A. T. C.; GNOATTO, S. C. B.; GOSMANN, G.; PIRES, V. S.; SCHENKEL, E. P.; GUILLAUME, D. Triterpenoids from Brazilian *Ilex* Species and their in vitro antitrypanosomal activity. **Journal of Natural Products**, v. 67, p. 1697-1700, 2004.

TAMASI, O. P.; FILIP, R.; FERRARO, G.; CALVIÑO, A. M. Total polyphenol content and perceived astringency of yerba mate "*Ilex paraguariensis*" Infusions. **Journal of Sensory Studies**, v. 22, p. 653-664, 2007.

- TANNENBAUM, S. R.; PACE, W. P. Food from waste: an overview. In: BIRCH, G. G., PAEKER, K., WOSRGAN, J. T. (ed.). **Food from Waste**. London: Applied Science, 1976. 301p.
- TEIXEIRA, V. H.; CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. P. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. **Food Chemistry**, v. 104, p. 106-112, 2007.
- TFOUNI, S. A.V.; MACHADO, R. M. D.; CAMARGO, M. C. R.; VITORINO, S. H. P. EDUARDO VICENTE, M. CECÍLIA F. TOLEDO. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cachaça by HPLC with fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 101, p. 334-338, 2007.
- TONON, S. A.; MARUCCI, R. S. Flora fúngica contaminante de yerba mate estacionada. **Alimentación Latinoamericana**, Buenos Aires, n. 206, p. 23 – 32, 1995.
- TROCHE, K. S. Parâmetros tecnológicos para a utilização industrial da erva-mate. In: TRCHE, K. S. **Estudo da atividade carcinogênica dos hidrocarbonatos policíclicos aromáticos através de descritores quânticos**. Campinas – São Paulo. 100 p, 2003.
- URBAN, T. **O livro do matte**. Rio de Janeiro: Salamandra, 1990. 93p.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. Semivolatiles organic compounds by gas chromatography/ mass spectrometry (GC/MS) – Method 8270D, 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov>. Acessado em 03 de outubro de 2007.
- VALDUGA, E. **Caracterização química e anatômica da folha de *Ilex paraguariensis* Saint Hilaire e de algumas espécies utilizadas na adulteração do mate**. 1995, 119f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) –, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- VALDUGA, A. T. **Uso sustentado e processamento de *Ilex paraguariensis* St. Hil. (Erva-mate)**. 2002, 216 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZER, J. R. D. Secagem de extratos de erva-mate em secador por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 184-189, 2003.

VALDUGA, E. Nota prévia – Avaliação das características de qualidade da erva-mate (Chimarrão) Acondicionada em diferentes embalagens. **Brasilian Journal of food technology**, v. 8, n. 2, p. 99 - 105, 2005.

VICTORIA, C.G.; MUÑOZ,N.; DAY, N.E.; BARCELOS,L.B.; PECCIN,D.A.; BRAGA, N.M. Hot beverages and esophageal cancer in southern Brazil: a case-control study. **International Journal of Cancer**, v. 39, p.710-716, 1987.

VIDOR, M. A.; RUIZ, C. P.; MORENO, S. M.; FLOSS, P. A. Marcadores moleculares em estudos de caracterização de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil): o sabor. **Ciência Rural**, v. 32, p. 415-420, 2002.

VIEIRA, M. A.; ROVARIS. A. A.; MARASCHIN, M.; SIMAS, K. N.; PAGLIOSA, C. M.; PODESTA, R.; AMBONI, R. D. M. C.; BARRETO, P. L. M.; AMANTE, E. R. Chemical characterization of candy made of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) Residue. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, p. 4637–4642, 2008a.

VIEIRA, M. A.; TRAMONTE, K. C.; PODESTA, R.; AVANCINI, S. R. P.; AMBONI, R. D. M. C.; AMANTE, E. R. Physicochemical and sensory characteristics of cookies containing residue from king palm (*Archontophoenix alexandrae*) processing. **International Journal and Food Science Technology**, v. 43, p. 1534–1540, 2008b.

WANG, G.; LEE, A. S.; LEWIS, M.; KAMATH, B.; ARCHER, R. K. Accelerated solvent extraction and gas chromatography/mass spectrometry for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1062-1066, 1999.

WHO – World Health Organization. Rome. **Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. 2005. 47p.

WHO – World Health Organization. Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants (37th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). **Technical Report Series**, Geneva, n. 28, 1991.

WILLIAMS, P. T.; HORNE, P. A. Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 31, p. 15-37, 1995.

WINK, M. Introduction. Biochemistry, role and biotechnology of secondary metabolites. In: **Biochemistry of plant secondary metabolism. Annual Plant reviews.** Sheffield Academic Press and CRC press, v.2, p. 1-16, 1999.

YAMADA, T. M. **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos.** 2006. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, UFSCar, São Carlos.

YANG, H. H.; LEU, W. J.; CHEN, S. J.; LAI, S. O. PAH emission from various industrial stacks. **Journal Hazard. Mater**, v. 60, p. 159–174, 1998.

ZEBEK, M. S. Polycyclic aromatic hydrocarbon: A review. **Journal Environmental Pathology Toxicology**, v. 3, p. 537–567, 1980.

ZUIN, V. G.; MONTERO, L.; BAUER, C.; POPP, P. Stir bar sorptive extraction and high-performance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mate teas. **Journal of Chromatography**, v. 1091, p. 2-10, 2005.

CAPÍTULO 2

ANÁLISE DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE: ESTUDO DE CASO PARA O MEIO-OESTE CATARINENSE

Artigo a ser submetido para a revista *Food Processing Engineering*.

ANÁLISE DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE: ESTUDO DE CASO PARA O MEIO-OESTE CATARINENSE

RESUMO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma espécie nativa do Brasil, Paraguai e Argentina e têm importante papel social, cultural e econômico nos locais onde é consumida, com destaque para os estados do Sul do Brasil, uma vez que tais atividades estão presentes em pequenas propriedades e indústrias, gerando milhares de empregos. Devido aos efeitos positivos à saúde humana, o consumo da erva-mate atualmente não tem se limitado aos países produtores, com conseqüente aumento de sua demanda. Por outro lado, os recursos utilizados na industrialização da erva-mate têm sido limitados com necessidade de implementação de processos de beneficiamento mais eficientes, e.g., menos poluentes, que resultem na diversificação de produtos a serem oferecidos, além de menores custos de produção e gastos com energia, garantindo a qualidade do produto. O processamento da erva-mate consiste basicamente nas seguintes etapas: pré secagem (sapeco); secagem e trituração da matéria-prima. Com a finalidade de acompanhar e propor futuras modificações no processo visando à geração de produtos de qualidade e melhor eficiência do uso de energia no processamento da erva-mate, este trabalho teve como objetivo avaliar o processamento da erva-mate na região meio-oeste catarinense, incluindo análise térmica e balanço de massa. As avaliações realizadas indicaram que o consumo de energia nas operações de sapeco e secagem pode exceder as necessárias para estas operações. A temperatura média das chamas localizadas na entrada do equipamento de sapeco e secagem atingiram valores de 800°C e de 500°C, respectivamente, valores esses superiores aos sugeridos na literatura. Estes dados demonstram a necessidade de modificações nas etapas de sapeco e secagem, a fim de otimizar o consumo de energia na indústria, resultando em uma redução de custos, de emissão de poluentes e com efeitos positivos sobre a qualidade dos produtos de erva-mate.

Palavras-chave: Erva-mate, *Ilex paraguariensis*, processamento, balanço de massa, temperatura.

ANALYSIS OF THE ERVA-MATE PROCESSING: A STUDY CASE FOR THE CATARINENSE MID-WEST

ABSTRACT

The erva-mate (*Ilex paraguariensis*) is a native species to Brazil, Paraguay, and Argentina, with an important social, cultural, and economical role in southern Brazilian states, for example. Mate production is mainly performed by small farmers and industries, supporting thousands of employments. Due to the positive effects to the human health, nowadays the consumption of erva-mate is not limited to the producer countries, with a consequent increasing of its market demand. On the other side, erva-mate industrialization needs more efficient processes, e.g., lesser pollutant, energetically more efficient, as well as the diversification of mate-derived products. Erva-mate processing consists basically of the following steps: pre-drying (toasting); drying, and milling of the raw material. Aiming at to check the ongoing stage of the energy usage and efficiency and to propose future improvements in the mate processing, thermal analysis and mass balance were applied to an industrial mate production system located at the mid-west region of Santa Catarina State. The results showed that the consumption of energy in operations of toasting and drying exceeds the calories input necessary to these operations. The temperature of the flame into the equipments achieved values of 800°C (toasting stage) and 500°C (drying stage), quite superior to the published data (400°C). These results claims to the need of changes in the temperature management over the toasting and drying stages of mate in order to optimize the industrial consumption of energy, resulting in lower costs and polluting decreasing, with positive effects on the quality of erva-mate products.

Key words: Erva-mate, *Ilex paraguariensis*, processing, mass balance, temperature.

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. Saint Hilaire) é uma planta arbórea, umbrófila, pertencente à família Aquifoliaceae e ao gênero *Ilex* (MAZUCHOWSKI, 1991; RESENDE et al., 2000; MOLINA; MOLNA, 2004), o qual apresenta cerca de 550 a 600 espécies (MAZUCHOWSKI, 1991).

No Brasil, de acordo com Gilbert (1995), existem 68 espécies pertencentes a esse gênero, sendo a espécie *Ilex paraguariensis* A. St. Hil, considerada a ideal para a exploração comercial (FILIP et al., 2000). Erva-mate, yerba-mate ou mate são denominações populares utilizadas para a planta, assim como para o produto constituído exclusivamente de folhas e talos de *I. paraguariensis* (BRASIL, 2005; MACCARI, 2005).

A produção da erva-mate utiliza sistemas de manejo de populações naturais e cultivadas, destacando-se como países produtores e consumidores o Brasil, a Argentina e o Paraguai. No Brasil, seu cultivo se estende pelos estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso do Sul. Nestes locais, a erva-mate ocupa relevante importância social, econômica e cultural, uma vez que é comercializada por pequenos agricultores, contribuindo para a diminuição do êxodo rural (VIDOR et al., 2002).

A erva-mate tem sido beneficiada para o preparo de vários tipos de bebidas, como o “chimarrão”, o “tererê”, bebidas refrescantes e chás (ESMELINDRO et al., 2002; SOUZA; LORENZI, 2005). Além desta aplicação, a erva-mate mostra propriedade estimulante do sistema nervoso central, atribuído aos conteúdos de alcalóides metilxantínicos, como a cafeína, sendo também conhecida por conter compostos com propriedades antioxidantes, como os ácidos fenólicos (FILIP et al., 2000; BRACESCO et al., 2003; BASTOS et al., 2006a; BRAVO; GOYA, LECUMBERRY, 2007; DELADINO et al., 2008). Outros efeitos da

erva-mate têm sido reportados, para explicar seu uso popular, e.g., efeitos hepatoprotetor, colerético, diurético, hipocolesterolêmico, antireumático, anti-trombótico, antiinflamatório, anti-obesidade e anti-envelhecimento (GORZALCZANY et al., 2001; SCHINELLA et al., 2005; MENDES; CARLINI, 2007; PANG; CHOI; PARK, 2008; SILVA et al., 2008).

O crescente número de publicações sobre as propriedades funcionais da erva-mate, por pesquisas realizadas nas regiões produtoras e, mais recentemente, nos países desenvolvidos, vem recomendando o consumo de produtos derivados da erva-mate, ampliando o interesse para outras aplicações tais como medicamentos e cosméticos (GUGLIUCCI, 1996; GORZALCZANY et al., 2001; LUCENFORD; GUGLIUCCI, 2005; SHERER et al., 2006; HECK; MEJIA, 2007; MENDES; CARLINI, 2007).

No entanto, apesar da ampliação do consumo e interesse das indústrias químicas e farmacêuticas na erva-mate, os recursos tecnológicos utilizados na industrialização da erva-mate têm sido limitados. Em consequência disto, observa-se a necessidade de implementação de controle dos processos de produção tornando-os mais eficientes, reduzindo a exposição das folhas à fumaça e também às elevadas temperaturas de aquecimento que geram compostos tóxicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (CAMARGO; TOLEDO, 2002; ZUIN et al., 2005). Até o momento não existem trabalhos publicados descrevendo o mapa térmico das várias etapas de processamento da erva-mate, o que justifica subsídio para futuros trabalhos e melhoria de processo e economia de energia.

Portanto, ainda há muito a ser aprimorado em relação à qualidade dos produtos tradicionais a base de erva-mate, já que os processos de beneficiamento e industrialização evoluíram pouco e os atributos de qualidade dos produtos devem ser avaliados. Melhorias no processo, do sapeco à secagem podem contribuir para a segurança do produto final, evitando a formação de compostos quimicamente indesejáveis, colaborando para ampliar o espectro de uso da erva-mate, tendo em vista as suas comprovadas propriedades medicinais. O sucesso na

melhoria de qualidade pode levar ao aumento na demanda pela erva-mate e do valor agregado do produto.

Com a finalidade de acompanhar o processamento e definir o mapa térmico durante o beneficiamento da erva-mate, este trabalho teve como objetivo descrever o processamento da erva-mate na região oeste catarinense, incluindo a análise térmica dos processos convencionais de sapeco e secagem e, estabelecimento de um balanço energético simplificado para a produção de erva-mate.

A pesquisa exploratório-descritiva foi baseada em dados coletados na cidade de Catanduvas localizada no meio-oeste do Estado de Santa Catarina, Brasil, através da coleta de dados relativos às diferentes etapas envolvidas no processamento da erva-mate.

Qualquer decisão que conduza a mudanças no consumo de energia ou melhorias no processamento do mate deve estar baseada em avaliações teóricas confiáveis, não empíricas, que poderão servir para futuros trabalhos. Portanto, o emprego dos recursos técnicos neste trabalho, teve como principal objetivo avaliar as atuais condições do processamento do mate, visando melhorias para o setor ervateiro.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Descrições das instalações e balanço térmico do processamento da erva-mate

A partir do levantamento bibliográfico e pesquisa de campo (visitas a quatro ervateiras localizadas no município de Catanduvas - SC), realizadas com cerca de 10 colaboradores, 10 coordenadores e 5 proprietários das indústrias, foram obtidos os dados relativos às etapas do processamento da erva-mate.

2.2 Mapa térmico do processamento da erva-mate

O mapa térmico das temperaturas (caracterização térmica) foi realizado em 16 pontos dos equipamentos (sapecador e secador), de duas indústrias de processamento de erva-mate, utilizando-se um termômetro infravermelho (Marca, Raytek, modelo PhotoTemo MX6), sendo realizadas três medidas em cada ponto. Os pontos monitorados nas instalações estudadas estão demonstrados na Figura 1.

da fornalha do sapecador. Durante o sapeco mantém-se a chama, gerada a partir da queima da lenha (madeira) (Figura 3d), e as folhas e ramos são alimentados no equipamento caindo por entre as chamas (Figura 3e). Após serem submetidas à alta temperatura, as folhas e ramos circulam no interior do tambor rotativo (cilindro de ferro) (Figura 3f), que além do movimento giratório possui aletas internas para facilitar a saída do material sapecado (Figura 3g). Nesta primeira etapa, as folhas sofrem um processo de pré-secagem, pois entram com aproximadamente 60 % de umidade e saem sapecadas com umidade em torno de 35 %.

O sapeco tem como objetivo retirar a umidade superficial e inativar enzimas (peroxidases e polifenoloxidasas), que causam a oxidação da biomassa vegetal, tornando as folhas escuras e de sabor desagradável (VALDUGA, 2002). Este sistema produtivo encontra-se mecanizado atualmente, porém, segue os mesmos princípios praticados pelos índios, que manualmente, passavam de forma rápida e direta os ramos com folhas de matéria-prima sobre as chamas de uma fogueira a base de lenha, adequada para este fim.

Após o sapeco, as folhas são colhidas ao final do tambor rotativo em um sistema de transporte que as envia para o secador (Figura 3h). O equipamento de secagem é similar ao equipamento de sapeco, porém utiliza uma chama mais branda na fornalha e tem como objetivo desidratar as folhas até que essas adquiram textura quebradiça e crespa.

A matéria prima entra no secador com uma umidade em torno de 35 % e sai com aproximadamente 6 % de umidade. Segundo Paraná (2000), o excesso de água pode provocar a deterioração microbiana e a degradação de constituintes químicos da erva-mate.

Além dos secadores mecânicos do tipo rotativo (Figura 3h), existem os de esteira. Segundo Esmelindro et al. (2002), a principal diferença entre os dois secadores está relacionada ao contato da matéria-prima com a fumaça durante o processo de secagem. O secador rotativo é o sistema mais utilizado no mercado brasileiro, com baixo custo de industrialização, de instalação, de fácil manuseio e com inexistência de riscos de danos por

incêndio (SCHIFFL, 1997, citado por BOUGARDT, 2000); porém possui a desvantagem do contato direto da fumaça com o produto, o que não é observado no secador de esteira, pois o contato é indireto, causando menores danos à matéria-prima.

Após a secagem, no final do processo, a erva-mate é triturada ou fragmentada em triturador de madeira dura ou ferro chamado de “soque” (Figura 3i). Este aparato faz parte de um sistema típico de produção, onde a erva triturada passa a denominar-se cancheada, constituindo, desta forma, a matéria-prima para os engenhos de beneficiamento, especialmente para a preparação dos tipos comerciais: chá, chimarrão e tererê.

Nas etapas de sapeco e secagem, o contato da matéria-prima com a fumaça da queima da madeira e com elevadas temperaturas contribui significativamente para a geração de compostos denominados hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os quais representam uma importante classe de carcinógenos formados durante a combustão incompleta de material orgânico (CAMARGO; TOLEDO, 2002; MEDRADO; MOSELE, 2004; ZUIN et al., 2005). No entanto, estão presentes em inúmeros alimentos, incluindo óleos vegetais (MORET; CONTE, 2000), frutas (CAMARGO; TOLEDO, 2003), cereais (TEIXEIRA; CASAL; OLIVEIRA, 2007), alimentos defumados (SIMKO, 2002) e de origem marinha (JONSSON et al., 2004), chá (CAMARGO; TOLEDO; 2002), café (CAMARGO; TOLEDO, 2002), água (GÁRCIA-FALCÓN; PÉREZ-LAMELA; SIMAL-GÁNDARA, 2004), bebidas destiladas (TFOUNI et al., 2007), entre outros (LIU; KORENAGA, 2001; FIEDLER, CHEUNG, WONG, 2002; REY-SALGUEIRO et al., 2008).

A retirada da madeira como fonte de calor do processo traria vantagens para a redução desses compostos, bem como facilitaria o controle da temperatura para a obtenção de um produto com qualidade e homogeneidade. Evitar a chama direta e controlar a temperatura poderia minimizar a geração de HPAs, tanto pelo contato com os gases da combustão quanto pelos mesmos compostos de pirólise formados no superaquecimento das folhas.

3.2 Balanço térmico do processamento da erva-mate

Em entrevista com os gerentes de produção e colaboradores das indústrias, foi possível coletar dados para um balanço energético simplificado, conforme apresentado na Tabela 1. É interessante observar que nas ervateiras foram obtidos relatos com dados bastante semelhantes com respeito ao rendimento da lenha e da produtividade.

Tabela 1 - Estimativa do rendimento térmico para o processo de sapeco e secagem da erva-mate em quatro ervateiras localizadas no município de Catanduvás, SC.

		Ervateiras			
		A	B	C	D
Dados para cálculo de rendimento térmico^A					
Processamento de erva-mate bruta	kg/h	1200	1300	1100	1200
Erva-mate entregue para empacotamento	kg/h	400	433	330	400
Rendimento de lenha por ton. de erva-mate bruta (st)	m ³ / ton	1	1	1	1
% do consumo de lenha no sapeco	%	70	70	70	70
% do consumo de lenha na secagem	%	30	30	30	30
Peso do m ³ de pinus (st)	kg/m ³	400	400	400	400
Umidade do pinus em base úmida ^B	%	20	20	20	20
Poder calorífico inferior (PCI) do pinus ^C	kJ/kg	17000	17000	17000	17000
Umidade da folha em base úmida ^D	%	58	58	58	58
Umidade da erva-mate pronta (bu) ^D	%	6	6	6	6
Avaliação do rendimento térmico					
Potência consumida no sapeco + secagem	kW	2133	2502	1603	2133
Massa de água evaporada	kg/h	667	722	611	667
Calor latente de vaporização da água	kJ/kg	2440	2440	2440	2440
Calor útil para evaporação de água	kW	452	490	414	452
Eficiência do processo	%	21	20	26	21

st : valor estimado; ^ADados obtidos a partir da entrevista com colaboradores, coordenadores e proprietários de quatro indústrias do município de Catanduvás; ^BFonte: Santini; Matos (1995); ^CFonte: Quirino et al. (2005); ^DFonte: Bastos et al. (2006)b.

O balanço térmico permitiu estimar que a etapa de sapeco caracteriza-se pelo maior dispêndio de energia no processo e que somente 20 - 26 % da energia consumida no sapeco e secagem é efetivamente utilizada na evaporação da água das folhas de erva-mate. Estes resultados comprovam a necessidade de ações imediatas, tanto para a economia de energia quanto para o controle na temperatura evitando a formação de compostos tóxicos à saúde humana, derivados da pirólise das folhas e dos gases da combustão da lenha.

Comparativamente à eficiência dos motores à combustão, por exemplo, que apesar de modernos, está em torno de 35 – 40 %, (FERREIRA, 2006) o processamento da erva-mate estaria apenas cerca de 50 % eficiente, apesar da sua rusticidade. No entanto, a restrição ao consumo de energia sob o ponto de vista ambiental e econômico, justifica os esforços tanto para o diagnóstico quanto para o desenho de novos projetos para o processamento da erva-mate energeticamente mais eficiente.

As ervateiras visitadas não utilizam isolantes térmicos nas superfícies das fornalhas, nos sistemas transportadores e no tambor rotativo. Tal fato permite uma importante perda de calor no sistema, a qual poderia ser evitada.

3.3 Mapa térmico do processamento da erva-mate

A Tabela 2 apresenta os valores das temperaturas encontrados nas etapas do processamento da erva-mate em duas ervateiras.

Tabela 2 - Temperaturas (°C) durante o processamento (sapeco e secagem) da erva-mate em duas ervateiras localizadas no município de Catanduvas, SC.

		Ervateira A	Ervateira B
		Temperatura (°C)	
Fornalha e tambor rotativo para sapeco			
1	Parede interna da fornalha	540	560
2	Parede externa da fornalha	60	60
3	Temperatura de chama	800	800
4	Parede externa do tambor próximo à fornalha	270	280
5	Metade da parede externa do tambor	150	160
6	Parede externa do tambor próximo ao final	100	110
7	Tampa do separador	50	54
8	Temperatura da erva-mate na saída	35	37
Fornalha e tambor rotativo para secagem			
9	Parede interna da fornalha	350	370
10	Parede externa da fornalha	40	40
11	Temperatura de chama	500	500
12	Parede externa do tambor próximo à fornalha	90	97
13	Metade da parede externa do tambor	85	87
14	Parede externa do tambor próximo ao final	80	82
15	Tampa separador	32	32
16	Temperatura da erva na saída	54	56

As duas indústrias avaliadas apresentaram valores semelhantes de temperatura no decorrer do processamento, sendo que as temperaturas durante o sapeco são superiores às temperaturas de secagem, de acordo com os dados da tabela 2 da literatura (ESMELINDRO et al., 2002).

As avaliações realizadas indicaram que a temperatura e conseqüentemente o consumo de energia na operação de sapeco, excede a necessária para esta operação. A literatura tem citado valores em torno de 400°C como suficiente para inativar enzimas e manter o verde das

folhas (ESMELINDRO et al, 2002; PROVESI, 2008). As temperaturas avaliadas nas regiões internas do equipamento de sapeco e na entrada das folhas atingem valores de 540 a 560°C, o que gera uma perda de energia, além da tendência de uma maior formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Portanto, trabalhos futuros fazem-se necessários para o estabelecimento de um melhor regime térmico no processamento da erva-mate.

O tempo de residência e a temperatura média da erva nos secadores dependem das características operacionais de cada um. No secador rotativo, o produto permanece em contato direto com a fumaça por aproximadamente 30 minutos, com oscilação na temperatura de 350-370°C, na entrada do secador, e de 80 a 82°C na saída; valores semelhantes aos citados por Esmelindro et al. (2002), que foram em média de 350°C na entrada e 110°C na saída do secador. No secador de esteira, pouco utilizado no Brasil, o tempo médio é de 3 horas e a temperatura varia entre 90 e 110°C.

Tabela 3 - Temperaturas prevalentes durante o processo de sapeco da erva-mate, avaliadas com auxílio de câmara termográfica, em quatro ervateiras localizadas no município de Catanduvas, SC.

		Ervateiras			
		A	B	C	D
		Temperaturas (°C)			
Fornalha e tambor rotativo para sapeco					
1	Parede interna da fornalha	810	987	890	880
2	Objeto ou extremidade sujeita à temperatura da chama	540	575	560	620
3	Parede externa fornalha	50	50	50	50
4	Temperatura de chama	1030	1040	1070	1100
5	Parede externa do tambor próximo à fornalha	180	250	265	200
6	Metade da parede externa do tambor	120	150	115	150
7	Parede externa do tambor próximo ao final	100	120	100	100

A temperatura a qual as folhas são submetidas no sapeco situa-se em torno de 540 – 620°C, diferente do citado na literatura, que relata a temperatura média da erva-mate na entrada do sapecador como sendo em torno de 400°C (MAZUCHOWSKI; RUCKER, 1997; PARANÁ, 2000; ESMELINDRO et al., 2002; PROVESI, 2008). Autores afirmam que a qualidade do produto final pode ser afetada por um tratamento térmico ineficiente, devido à exposição à temperaturas inferiores ao recomendado durante o sapeco, permitindo a ação enzimática residual ou, de forma contrária, a exposição a elevadas temperaturas, causando a queima do produto (MAZUCHOWSKI; RUCKER, 1997), além da possibilidade de maior geração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

4 CONCLUSÃO

Os resultados do presente trabalho comprovam que melhorias devem ser efetuadas durante o processamento da erva-mate para o qual ocorre desperdício de até 80 % da energia produzida, além das temperaturas excessivamente elevadas provenientes do processo.

Foi apresentado, com o emprego das avaliações com a câmara termográfica e a termometria, que o setor ervateiro necessita mudar o sistema de sapeco e secagem, visando economizar energia e, conseqüentemente, regular melhor a temperatura de processamento, resultando em melhorias no produto.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTIS (AOAC). **Official methods of analysis of the AOAC**. 18th ed. Gaithersburg, M.D, USA, 2005.

BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M.; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, p. 538–543, 2006a.

BASTOS, D. H. M.; FORNARI, A. C.; YARA, S. Q.; TORRES, E. A. F. S. Bioactive compounds content of chimarrão infusions related to the moisture of Yerba Maté (*Ilex paraguariensis*) Leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, n. 3, p. 399-404, 2006b.

BERTONI, M. H.; PRAT KRINCUN, S. D.; KANZIG, R. G. ; CATTANEO, P. Fresh leaves of *Ilex paraguariensis* Saint Hil. III. Effect of different stages of the traditional process for yerba mate production on the composition of fresh leaves. 1992. Buenos Aires. **Anales De La Asociación Química Argentina**, Buenos Aires v. 80, p. 493-501, 1992.

BOUGARDT, A. C. **Desenvolvimento de uma bebida, utilizando extrato de erva-mate verde (*Ilex paraguariensis* St. Hill.)**. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

BRACESCO, N.; DELL, M. R. A.; BEHTASH, S.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A.; NUNES, E. Antioxidant activity of a botanical extract preparation of *Ilex paraguariensis*: prevention of DNA double strand breaks in *Saccharomyces cerevisiae* and human low-density lipoprotein oxidation. **Journal of Alternative and Complementary Medicine**, v. 9, p. 379–387, 2003.

BRASIL, Ministério da Saúde – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC n.º. 277 de 22 de setembro de 2005. **Regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis**, constante do anexo da Portaria. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília/DF: Imprensa Nacional, 22 de setembro de 2005. Disponível em: www.anvisa.gov.br Acesso em: 09 julho de 2007.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v. 40, p. 393–405, 2007.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na dieta da população de campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 49-53, 2002.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. **Food Control**, v. 14, p. 49–53, 2003.

CAMPOS, M. A.; ESCOBAR, J.; LISSI, E. A. The total reactive antioxidant potential (TRAP) and total antioxidant reactivity (TAR) of *Ilex paraguariensis* extracts and red wine. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 7, p. 43-49, 1996.

DA CROCE, D. M. Características físico-químicas de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) no estado de Santa Catarina. **Ciência Floresta**, v. 12, p. 107-113, 2002.

DELADINNO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, p. 126-134, 2008.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da yerba-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 199-204, 2002.

FERREIRA, R. V. **Análise energética de máquinas térmicas**. 2006. 122p. Projeto de graduação (Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica – Universidade de Brasília, Brasília – DF.

FIEDLER, H.; CHEUNG, C. K.; WONG, M. H. PCDD/PCDF, chlorinated pesticides and PAH in Chinese teas. **Chemosphere**, v. 46, p. 1429-1433, 2002.

FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G. Antioxidant activity of the *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, p. 1437-1446, 2000.

- GILBERTI, G. C. *Ilex* en Sudamérica: florística, sistemática y potencialidades com relación a un banco de germoplasma para la yerba-mate. In: WINGE, H.; FERREIRA, A. G.; MARIATH, J. E. A.; TARASCONI, L. C. **Erva-mate: Biologia e Cultura no Cone Sul**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 303-312, 1995.
- GÁRCIA-FALCÓN, M. S.; PÉREZ-LAMELA, C.; SIMAL-GÁNDARA, J. Comparison of strategies for extraction of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons from drinking waters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 6897- 6993, 2004.
- GÁRCIA-FALCÓN, M. S.; SIMAL-GÁNDARA, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in alcoholic drinks and the identification of their potential sources. **Food Additives and Contaminants**, v. 22, p. 791-797, 2005.
- GÁRCIA-FALCÓN, M. S.; CANCHO-GRANDE, B.; SIMAL-GÁNDARA, J. Minimal clean-up and rapid determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in instant coffee. **Food Chemistry**, v. 90, p. 643-647, 2005.
- GORZALCZANY, S.; FILIP, R.; ALONSO, M. R.; MINÑO, J.; FERRARO, G. E.; ACEVEDO, C. Choleric effect and intestinal propulsion of “mate” (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 75, p. 291-294, 2001.
- GUGLIUCCI, A. Antioxidant effect of *Ilex paraguariensis*: induction of decreased oxidability of human LDL *in vivo*. **Biochemical and Biophysical Research Communication**, v. 224, p. 338-244, 1996.
- HECK, C. I.; MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 138-151, 2007.
- JONSSON, G.; TABAN, I. C.; JORGENSEN, K. B.; SUNDT, R. C. Quantitative determination of the conjugated metabolites in fish bile by HPLC-fluorescence and GC-MS. **Chemosphere**, v. 54, p. 1085-1087, 2004.
- QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. **Revista da madeira**, v. 89, p. 100-106, 2005.

LIU, X.; KORENAGA, T. Dynamic analysis for the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice. **Journal of Health Science**, v. 47, p. 446-451, 2001.

LUNCEFORD, N.; GUGLIUCCI, A. 2005. *Ilex paraguariensis* extracts inhibit AGE formation more efficiently than green tea. **Fitoterapia**, v.76, p. 419– 427, 2005.

MACCARI J. A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**, 2005. 199f. Tese (Doutorado Faculdade de Engenharia Agrícola) Faculdade de Engenharia Agrícola Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MAZUCHOWSKI, J. Z. **Manual da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill)**. Curitiba: EMATER - Empresa paranaense de assistência técnica e extensão rural. 1991. 104 p.

MAZUCHOWSKI, J. Z.; RUCKER, N. G. de A. **Erva-Mate - Prospecção Tecnológica da Cadeia Produtiva**. Documento Executivo. Curitiba: Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. Departamento de Economia Rural, 27p, 1997.

MEDRADO, M. J. S.; MOSELE, S. H. **O futuro da investigação científica em erva-mate**. Colombo, Paraná: Embrapa Florestas, 2004 (Série Documentos).

MENDES, R. F.; CARLINI, E. A. Brazilian plants as possible adaptogens: An ethno pharmacological survey of books edited in Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 109, p. 493–500, 2007.

MOLINA, J. E.; MOLINA, J. E; **El mate arte y tracción**. Ed. Eguiguren e Veja, Buenos Aires, Argentina. 2004, 72p.

MORET, S., CONTE, L.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. **Journal Chromatography**, v. 882, p. 245–253, 2000.

PANG, J.; CHOI, Y.; PARK, T. *Ilex paraguariensis* extract ameliorates obesity induced by high-fat diet: Potential role of AMPK in the visceral adipose tissue **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 476, p. 178-185, 2008.

PARANÁ. **Câmara Setorial da Cadeia Produtiva da Erva-mate**. Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate. Curitiba: 2000. Série PADCT III, n. 1. 160p.

- PROVESI, J. G. Estudo da inativação das enzimas óxido-redutases no tratamento térmico da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill). Relatório de estágio Farmácia e Bioquímica, UFSC, p. 69, 2008.
- REY-SALGUEIRO, L.; GARCÍA-FALCON, M. S.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA, J. Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread. **Food Chemistry**, v. 108 p. 607–615, 2008.
- RESENDE, M. D. V.; STURION, J. A.; CARVALHO, A. P.; SIMEÃO, R. M.; FERNANDES, J. S. C. Programa de melhoramento da erva-mate coordenado pela EMBRAPA – resultados da avaliação genética de populações, progênes, indivíduos e clones. Radial: Embrapa florestas, circular técnica 43, Colombo, 2000. 67p.
- SANTINI, E. J.; MATOS, J. L. M. Relação entre resistência elétrica, temperatura e teor de umidade para madeira de *Pinus elliottii* Engelm submetida a diferentes temperaturas de secagem: resultados preliminares. **Ciência Florestal**, v. 5, p. 139-154, 1995.
- SCHERER, R.; JANSSENS, M. J. J.; MARX, F.; URFER, P.; SCHNEIDER, E. Saponin content and quality-related traits of mass-selected yerba-maté (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) trees. **Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants**, v. 12, p. 73-85, 2006.
- SCHINELLA A. G.; FANTINELLI B. J. C.; MOSCA, S. M. Cardioprotective effects of *Ilex paraguariensis* extract: evidence for a nitric oxide-dependent mechanism. **Clinical Nutrition**, v. 24, p. 360–366, 2005.
- SILVA, E. L.; NEIVA, T. J. C.; SHIRAI, M.; TERAO, J.; ABDALA, D. S. P. Acute ingestion of yerba mate infusion (*Ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation. **Food Research International**, v. 41, p. 973-97, 2008.
- SIMKO, P. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon in smoked meat products and smoke flavouring food additives. **Journal of Chromatography**, v. 770, p. 3-18, 2002.
- SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática: guia ilustrado, baseado em APG II**, Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2005.

TFOUNI, S. A. V.; MACHADO, R. M. D.; CAMARGO, M. C. R.; VITORINO, S. H. P.; VICENTE, E.; TOLEDO, M. C. F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cachaça by HPLC with fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 101, p. 334–338, 2007.

STUMPE-VIKSNA, I.; BARTKEVICS, V.; KUKARE, A.; MOROZOV, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood. **Food Chemistry**, v. 110, p. 794–797, 2008.

TEIXEIRA, V. H.; CASAL, S.; OLIVEIRA, M. B. P. PAHs content in sunflower, soybean and virgin olive oils: Evaluation in commercial samples and during refining process. **Food Chemistry**, v. 104, p. 106-112, 2007.

VALDUGA, A. T. **Uso sustentado e processamento de *Ilex paraguariensis* St. Hil. (Erva-mate)**. 2002, 216 f. Tese (doutorado em ciências da Universidade Federal de São Carlos) Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

VIDOR, M. A.; RUIZ, C. P.; MORENO, S. M.; FLOSS, P. A. **Marcadores moleculares em estudos de caracterização de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil): o sabor**. *Ciência Rural*, v. 32, 2002. 8p

ZUIN, V. G.; MONTERO, L.; BAUER, C.; POPP, P. Stir bar sorptive extraction and high-performance liquid chromatography–fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mate teas. **Journal of Chromatography**, v. 1091, p. 2-10, 2005.

CAPÍTULO 3

**ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) POR
CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE), AO LONGO DAS
ETAPAS DO PROCESSAMENTO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)**

Parte deste trabalho foi apresentado na forma de resumo no *XII Congresso Latino Americano de Cromatografia - COLACRO*, Florianópolis – SC, Outubro de 2008. (ANEXO A).

Artigo submetido para *Food Chemistry* (ANEXO B).

ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE), AO LONGO DAS ETAPAS DO PROCESSAMENTO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são um grupo de compostos considerados quimicamente tóxicos, que podem ser formados e liberados durante a combustão de materiais orgânicos em alta temperatura. A presença de HPAs na erva-mate é provavelmente devido à degradação de compostos da própria erva-mate e da queima da madeira durante as etapas de "sapeco" (pré-secagem a alta temperatura) e secagem. O objetivo deste trabalho foi avaliar a concentração de HPAs em amostras coletadas nas etapas do processamento da erva-mate. Os compostos de interesse foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência em fase reversa com detecção UV-visível. Foi encontrada uma grande variação dos teores totais de HPAs (443 a 9001 μ g/Kg) nas amostras analisadas, sendo que todas as amostras expostas a altas temperaturas (sapeco e secagem) apresentaram concentrações mais elevadas de HPAs, comparativamente às amostras não tratadas (erva-mate *in natura*). Os HPAs encontrados em maior quantidade em todas as amostras foram naftaleno (dois anéis aromáticos), acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno (três anéis aromáticos) e fluoranteno e pireno (quatro anéis aromáticos), compostos responsáveis por 91 – 99 % do total de HPAs. Os resultados indicam que o tratamento atualmente utilizado durante a produção de erva-mate pode levar a um aumento dos HPAs no produto final, devido às altas temperaturas utilizadas no processamento e a contaminação pela combustão da madeira.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, erva-mate, processamento, cromatografia líquida de alta eficiência.

**ANALYSIS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS OVER THE
PROCESSING STAGES OF ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) BY HIGH
PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY**

ABSTRACT

The polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of compounds considered chemically toxic, which can be formed and released during the combustion of organic materials at high temperature. The presence of PAHs in erva-mate is suspected to be due to the degradation of mate compounds and burning wood during the “*sapeco*” (pre-drying at high temperature) and the drying steps. Because of the high toxicity of these compounds, studies on their presence in mate are extremely important. The aim of this study was to evaluate the concentration of PAHs in samples collected in the processing stages of the mate. PAHs were measured in samples of mate collected at different stages of mate processing. The compounds of interest were determined by high performance liquid chromatography with UV-visible detection. A wide range of the total content of PAHs (443 to 9001 μ g/Kg) was found in the sample, where all samples exposed to high temperatures (*sapeco* and drying) had the higher concentration of PAHs compared to untreated samples (mate in nature). The PAHs found at highest quantity in all the samples were naphthalene (two-ring), acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, and anthracene (three-ring) and fluoranthrene and pyrene (four-ring) compounds, accounting for 91 – 99 % of the total PAHs. The results indicate that the processing currently used during mate production may lead to an increase of these PAHs in the final product due to high temperatures used in processing and contamination of the combustion of wood.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons, erva-mate, processing, high performance liquid chromatography.

1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma ampla classe de compostos que são gerados pela combustão natural e.g., queimadas de florestas e erupção vulcânica, podendo ser formados principalmente a partir das atividades antrópicas, tais como: a produção industrial, o transporte e a incineração de resíduos (EUROPEAN COMMISSION, 2002; WHO, 2005). Sua formação, origem e destino têm sido revisados (BEAK et al, 1991; NAPIER et al., 2008). Muitos dos HPAs existentes são tóxicos, mas com base na sua ocorrência e carcinogenicidade, apenas 16 deles foram selecionados como contaminantes prioritários pela União Européia (UE) e pela *US Environmental Protection Agency* (EPA) (NIEVA-CANO; RUBIO-BARROSO; SANTOS-DELGADO, 2001).

A contaminação em alimentos por HPAs pode ocorrer de diferentes formas: pela deposição de HPAs a partir do ar, água, precipitação pluviométrica, bem como através dos procedimentos de secagem e cozimento, onde devido à alta temperatura, compostos orgânicos são parcialmente convertidos a pequenos fragmentos instáveis (pirólise), sendo que alguns desses radicais recombina-se para a produção de HPAs relativamente estáveis (pirosíntese) (LAWRENCE; WEBER, 1984; MORET; CONTE, 2000).

Devido ao seu potencial cancerígeno e mutagênico (SANTODONATO, 1997), a presença de HPAs tem sido analisada e reportada em vários alimentos (MORET; CONTE; DEAN, 1999; WANG et al., 1999; LIU; KORENAGA, 2001; FIEDLER; CHEUNG; WONG, 2002; LIN; ZHU, 2004; TFOUNI et al., 2007; REY-SALGUEIRO et al., 2008a; REY-SALGUEIRO et al., 2008b; STUMPE-VIKSNA et al., 2008), porém apenas alguns estudos foram encontrados quanto à ocorrência de HPAs em erva-mate (CAMARGO; TOLEDO, 2002; ZUIN et al., 2005; KAMANGAR et al., 2008) .

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. Saint Hilaire) é uma planta economicamente muito importante na América do Sul. Pode ser natural ou cultivada e é encontrada no Sul do Brasil, Nordeste da Argentina e no Leste no Paraguai, e seu produto comercial é chamado “mate”, “erva-mate” ou “yerba-mate”, sendo utilizado na preparação de vários tipos de bebidas, como o chimarrão, tererê, bebidas refrescantes e chás. A sua popularidade está aumentando no EUA, Canadá e Europa (FILIP et al., 2001).

O processamento da erva-mate consiste de três fases: um rápido processo de pré-secagem (400°C - 750°C) por exposição direta da planta as chamas, etapa chamada de "sapeco", que objetiva principalmente inibir a atividade enzimática, além de reduzir o teor de umidade; uma fase de secagem (90 - 350°C), a qual geralmente é realizada em cilindros rotativos aquecidos por combustão de madeira, e uma fase posterior de trituração (moagem) (SCHAMALKO; ALZAMORA, 2001).

A presença de HPAs em infusões de erva-mate tem sido relatada (CAMARGO; TOLEDO, 2002; ZUIN et al., 2005) e, de acordo com esses autores, o processamento da erva-mate (etapas de sapeco e secagem) pode contribuir significativamente para a formação e o aumento da concentração de HPAs no mate, devido às altas temperaturas empregadas. Portanto, as condições de processamento da biomassa vegetal devem ser controladas, evitando a contaminação da erva-mate por HPAs nas indústrias.

Em 1991, a *Joint FAO/OMS Expert Committee on Food Additives* (JECFA) recomendou às indústrias e aos consumidores desenvolverem estratégias para minimizar a exposição humana aos HPAs (WHO, 1991). Em 2005, recomendou algumas práticas para reduzir níveis de HPAs nos alimentos durante os processos de secagem e defumação, tais como maior controle de temperaturas e disposição dos alimentos nos diferentes tipos de sistemas de aquecimento. Portanto, é importante estudar os processos de produção da erva-mate, a partir da matéria prima até o produto final, identificando as prováveis causas de

contaminação para poder recomendar práticas que reduzam os HPAs no produto final. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a concentração de HPAs nas amostras de erva-mate, coletadas nas etapas do processamento da erva-mate, em três indústrias catarinenses.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Reagentes e produtos químicos

Todos os reagentes químicos (diclorometano, acetonitrila, hexano, metanol, acetona e tetrahidrofurano) utilizados foram de grau HPLC (TEDIA, Fairfield, USA).

Compostos padrões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorantreno, pireno, benzo(*a*)antraceno, criseno, benzo(*b*)fluorantreno, benzo(*k*)fluorantreno, benzo(*a*)pireno, dbenzo(*a,h*)antraceno, benzo(*ghi*)perileno e in(1,2,3-*cd*)pireno) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (St. Louis, USA).

Para extração em fase sólida foram utilizados cartuchos C18 (500mg, 6 mL) adquiridos da TEDIA (Fairfield, USA).

2.2 Amostras de erva-mate

As amostras de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) foram obtidas de três indústrias de erva-mate (A, B e C) do município de Catanduvás (latitude sul 27°, longitude oeste 51,40° e altitude 800 m), localizado na região centro-oeste do Estado de Santa Catarina (SC). A região caracteriza-se por clima Cfb (clima temperado úmido com verão temperado), segundo a classificação de Koeppen. Folhas e talos de plantas de origem nativa e cultivada foram coletados ao longo das etapas do processamento da erva-mate, a saber: 1) biomassa fresca de erva-mate (folhas e talos frescos *in natura*), 2) biomassa parcialmente seca (folhas e

talos, após a etapa de sapeco) e 3) biomassa seca ou cancheada (folhas e talos após etapa de secagem em secador rotativo e triturada) (Figura 1).

As amostras coletadas foram secas (55°C, 24 h) em estufa com circulação de ar (Modelo 171, FABBE, São Paulo, Brasil). O material seco, foi triturado em moinho de martelo (MüncH-Edelstahl, Wuppertal, Alemanha) até obtenção de amostras com granulometria de 42 mesh. As amostras secas e trituradas foram congeladas em congelador de placas (Frigostrella, modelo PF-5), embaladas a vácuo em sacos de polietileno de alta densidade (embaladora a vácuo Selovac, modelo 200 B) e armazenadas em freezer a $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ até a realização das análises.

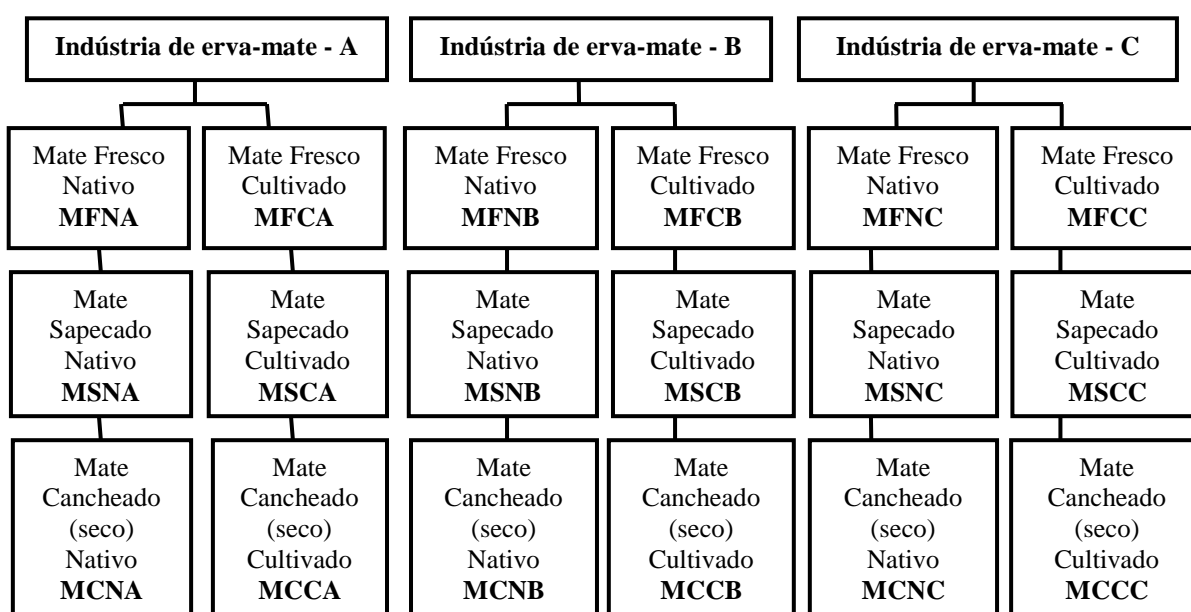


Figura 1 - Representação esquemática da coleta de amostras (folhas e talos) ao longo dos estágios do processamento da erva-mate (*Ilex paraguariensis*), de plantas nativas e cultivadas, obtidas diretamente de três indústrias de erva-mate (A, B e C), localizadas no município de Catanduvas (Santa Catarina - SC).

2.3 Extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) da erva-mate

A metodologia de extração dos HPAs das amostras foi baseada em três técnicas de extração publicadas para outras matrizes vegetais, resultando no procedimento adotado neste trabalho (BETTIN; FRANCO, 2005; HOUESSOUE et al., 2005; LIN; TU; ZHU, 2005). As amostras de erva-mate (0,5 g) foram adicionadas de 15 mL de solução de hexano: acetona (94:6, v/v) e sonicadas (frequência 25 KHZ), em banho termostaticado a 30°C (Maxi Clear 1650 A), por 15 minutos. O extrato obtido foi separado por filtração por meio de membrana de nylon (0,45 µm), concentrado em evaporador rotativo (Tecnal, TE - 211) a vácuo até secagem e, em seguida, dissolvido em 5 mL de acetonitrila: água (50:50, v/v). Para o fracionamento do extrato organossolvente e remoção de impurezas, utilizou-se a extração em fase sólida em suporte de fase-reversa (C₁₈, 6 mL). Para completa eluição dos HPAs, 12 mL de metanol: tetrahydrofurano (10: 90, v/v) foram utilizados como fase móvel. O extrato coletado foi novamente seco e o resíduo dissolvido em acetonitrila (1,0 mL). Este processo foi realizado em triplicata.

A Figura 2 ilustra um cromatograma com o tempo de retenção dos 16 HPAs extraídos a partir de uma amostra de erva-mate enriquecida com um *mix* de HPAs na concentração de 1 µg/Kg.

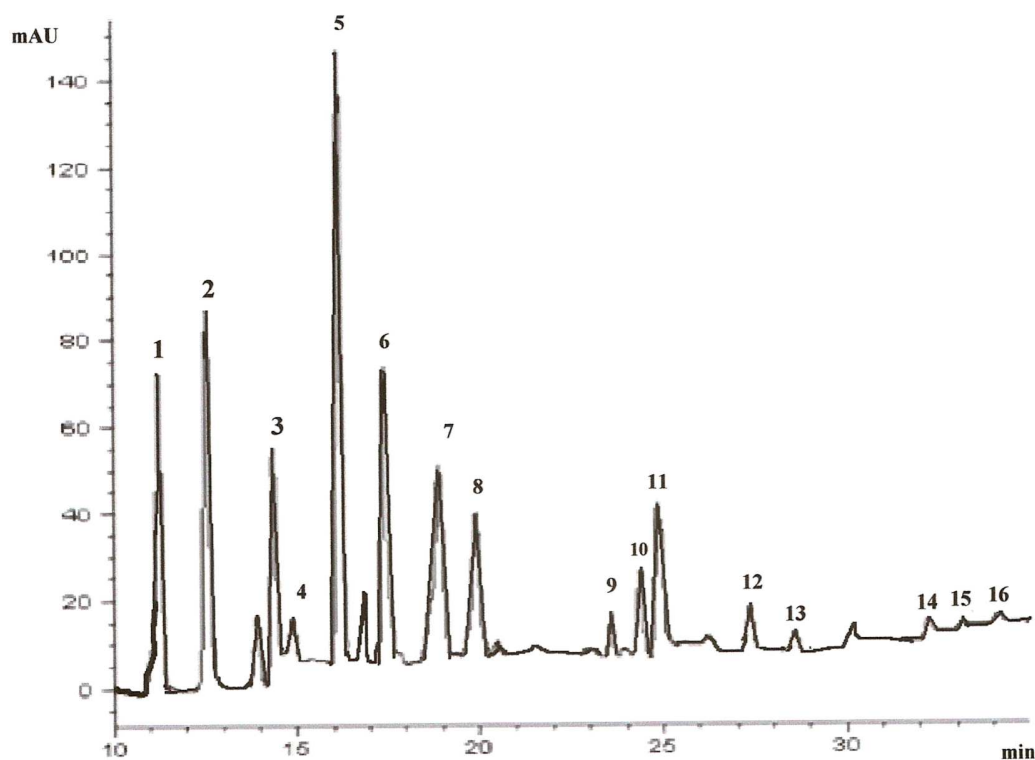


Figura 2 - Cromatograma típico de amostra de erva-mate adicionadas de padrões de HPAs.

Identificação dos picos: 1 - naftaleno, 2 - acenaftaleno, 3 - acenafteno, 4 - fluoreno, 5 - fenantreno, 6 - antraceno, 7 - fluorantreno, 8 - pireno, 9 - benzo(*a*)antraceno, 10 - criseno, 11 - benzo(*b*)fluorantreno, 12 - benzo(*k*)fluorantreno, 13 - benzo(*a*)pireno, 14 - dbenzo(*a,h*)antraceno, 15 - benzo(*gui*)perileno e 16 - in(1,2,3-*cd*)pireno.

2.4 Cromatografia líquida

Alíquotas (10 μ L/amostra) foram injetadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE) (Shimadzu LC-10) equipado com coluna de fase reversa C18 dedicada à separação de HPAs (250 mm x 4,6 mm, 5 μ m, Varian EUA), termostaticada a 40°C, com detector UV-visível (Shimadzu SPD 10A, $\lambda = 254$ nm) e sistema de processamento de dados. Uma fase móvel isocrática de acetonitrila: água (80: 20, v/v) foi utilizada em fluxo de 1,0 mL/min.

Previamente à injeção, todas as amostras foram centrifugadas (5.000 rpm/10 min) (BISHNOI et al., 2005).

A identificação dos HPAs foi realizada por comparação com os tempos de retenção dos compostos padrões de HPAs, mediante condições experimentais similares. Para a análise quantitativa, uma curva de calibração externa foi construída para cada HPA de interesse (0,1 a 5 µg/L, $r^2 = 0,99$). Do mesmo modo, para cada amostra a concentração final dos compostos foi determinada pela média dos teores após três injeções consecutivas, levando em consideração a área do pico do composto de interesse.

2.5 Controle de qualidade

Um regime de controle de qualidade foi respeitado durante o período experimental. Antes do início da extração e análise do programa, estudos de recuperação dos HPAs foram realizados para demonstrar a eficácia do método. Para tal, amostras de *Ilex paraguariensis* foram fortificadas (1 a 5 µg/kg) com a solução da mistura dos 16 HPAs, seguido da extração, purificação e análise dos compostos conforme descrito nos itens 2.3 e 2.4.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades físico-químicas (MANOLI; SAMARA, 1999) e as características analíticas do método proposto para os compostos padrões estão resumidos na Tabela 1.

Os resultados indicaram uma boa recuperação para os 16 HPAs de amostras de erva-mate, variando de 72 a 100 %, com valores de desvios padrão relativos (DPR) inferiores a 10 %. Os limites de detecção para os 16 HPAs variaram entre 0,1 a 0,7 $\mu\text{g}/\text{kg}$, enquanto os limites de quantificação foram de 0,4 a 2,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ em amostra em base seca (Tabela 1).

Os HPAs são caracterizados pela sua baixa solubilidade em meio aquoso, uma característica que está diretamente relacionada com o número de anéis aromáticos em suas estruturas químicas, conferindo-lhes um elevado coeficiente octanol/água (Tabela 1) (NETTO et al., 2000).

Devido às propriedades físico-químicas dos HPAs e sua distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por esses compostos é significativo. O caráter lipofílico dos HPAs facilita sua absorção pela pele, ingestão e inalação, sendo rapidamente distribuídos no corpo humano (NETTO et al., 2000).

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas e características analíticas do método cromatográfico para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em estudo.

HPAs	Tempo de retenção (min)	Solubilidade em água (mg/L, 25°C)	Log K _(o/w)	DPR (%)	LD (µg/Kg)	LQ (µg/Kg)
Na	11,2	32	3,36	6,5	0,6	2,0
ACY	12,8	3,93	4,08	5,6	0,5	1,5
ACE	14,5	3,4	4,32	8,5	0,3	1,0
FL	15,0	1,9	4,18	4,7	0,2	0,5
FEN	16,1	1,0-1,3	4,46	2,9	0,1	0,4
AN	17,5	0,05-0,07	4,45	6,2	0,3	1,0
FLUR	18,9	0,26	5,53	6,4	0,3	1,0
PI	19,9	0,14	5,3	5,9	0,3	1,0
BaA	23,5	0,01	5,6	3,0	0,3	0,5
CRI	24,3	0,002	5,6	5,3	0,2	0,5
BbF	25,0	0,014	6,6	7,8	0,3	1,0
BkF	27,3	-	6,85	7,5	0,3	1,0
BaP	28,8	0,0038	6,0	4,8	0,5	1,5
dBAn	32,2	5 x 10 ⁻⁴	6,0	4,5	0,6	2,0
BPe	33,1	2,6 x 10 ⁻⁴	7,0	4,8	0,7	2,5
IcdP	34,3	5,3 x 10 ⁻⁴	7,7	10,0	0,7	2,5

Na: Naftaleno; ACY: Acenaftaleno; ACE: Acenafteno; FL: Fluoreno; FEN: Fenantreno; AN: Antraceno; FLUR: Fluorantreno; PI: Pireno; BaA: Benzo(a)antraceno; CRI: Criseno; BbF: Benzo(b)fluorantreno; BkF: Benzo(k)fluorantreno; BaP: Benzo(a)pireno; dBAn: Dibenzo(a,h)antraceno; BPe: Benzo(gui)perileno; IcdP: In(1,2,3-cd)pireno; log Kow – coeficiente octanol/água; DPR: Desvio padrão relativo (n = 6); LD: limite de detecção; LQ: limite quantificação.

As concentrações de HPAs das amostras estão apresentadas na Tabela 2. O conteúdo dos 16 HPAs nas amostras variou de 443 a 9001 µg/kg, sendo que os maiores teores destes compostos foram encontrados em amostras de erva-mate seca (cancheada), que passaram, portanto pelas etapas de sapeco e secagem. Os HPAs encontrados em maior quantidade em todas as amostras foram naftaleno (dois anéis aromáticos), acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno (três anéis aromáticos) e fluoranteno e pireno (quatro - anéis aromáticos), compostos estes responsáveis por 91 – 99 % do total de HPAs. Compostos com mais de quatro anéis aromáticos (benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a, h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e

In(1,2,3-cd)pireno) foram detectados em baixas concentrações, devido ao seu elevado coeficiente octanol/água ($\log K_{o/w}$). Compostos com esta característica físico-química estão estreitamente vinculados à fração orgânica no solo, o que os torna menos disponíveis à absorção vegetal, via processos de degradação, lixiviação ou volatilização (MACKAY; CLARK, 1991). Tal aspecto parece estar relacionado aos resultados encontrados neste estudo, visto que os HPAs menos tóxicos, (2-4 anéis aromáticos), foram dominantes nas amostras, enquanto os mais tóxicos (5-6 anéis aromáticos) foram detectados em menores concentrações.

As concentrações totais de HPAs em amostras de erva-mate fresca (erva-mate *in natura*), erva-mate parcialmente seca ("sapecada") e erva-mate seca em amostras consoante à fonte (indústrias A, B e C) e origens (nativas ou cultivadas) variaram de 443 a 593 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 5336 a 6095 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e 7614 a 9001 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente.

A comparação entre as amostras coletadas nas diversas fases do processamento da erva-mate mostra que aquelas expostas a altas temperaturas (sapeco e secagem) apresentaram maior concentração de HPAs, comparativamente às não-processadas (erva-mate fresca), comprovando que as etapas de sapeco e secagem da erva-mate alteram a sua composição química. Isto ocorre provavelmente devido às elevadas temperaturas do processamento da erva-mate, onde os compostos orgânicos de maior peso molecular são fragmentados (pirólise) a intermediários instáveis, os quais se recombinaem formando compostos relativamente estáveis, i.e., os HPAs (pirosíntese) (MORET; CONTE, 2000).

Lin e Zhu (2004), ao compararem amostras de chá-preto coletadas em diferentes etapas do processamento também constataram uma maior concentração de HPAs em amostras expostas a altas temperaturas. Estudos anteriores também relataram que o processo de secagem de grãos e folhas é um importante fator na formação de HPAs e, conseqüentemente de contaminação dos produtos finais, como, por exemplo, em óleos vegetais, (CAMARGO; TOLEDO, 1998), café, chá (LIN; ZHU, 2004; LIN; TU, ZHU, 2005; HOUESSOU;

DELTEIL; CAMEL, 2006), guaraná em pó (CAMARGO et al., 2006) e erva-mate (CAMARGO; TOLEDO, 2002; ZUIN et al., 2005).

O valor médio do conteúdo de HPAs encontrado em erva-mate plantada foi menor em relação às amostras de erva-mate nativa. Isto pode ser explicado pela diferença da idade das amostras, onde, usualmente, ervais nativos tendem a ser de maior idade comparativamente aos cultivados, implicando em maior tempo de exposição/deposição aos HPAS. Adicionalmente, amostras de folhas de ervais nativos caracterizam-se por apresentar maior espessura de cutícula (dados ainda não publicados), um componente estrutural foliar importante na adsorção dos compostos em análise.

Até o momento, não existem dados relatados na literatura sobre a presença de HPAs em amostras coletadas ao longo das etapas de processamento da erva-mate, o que torna difícil avaliar o nível de contaminação encontrado no presente trabalho. Utilizando a erva-mate seca como dado comparativo é possível observar que a soma dos HPAs encontrados nas diferentes amostras secas de erva-mate (7614 - 9001 $\mu\text{g}/\text{kg}$) foi inferior ao obtido em outras pesquisas como no chá chinês (1048-1162 mg/kg), chá verde (497-517 mg/kg) (FIEDLER; CHEUNG, WONG, 2002), chá preto (9650 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (LIN; ZHU, 2004) e superior ao detectado em amostras de café em pó (20,04 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (CAMARGO; TOLEDO, 1998), chá mate (7536,33 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (LIN; TU; ZHU, 2005), e guaraná em pó (0,05-8,04 $\mu\text{g}/\text{kg}$) (CAMARGO et al., 2006).

As diferenças relevantes entre os resultados obtidos neste trabalho e os encontrados por vários outros autores podem ser justificados, por exemplo, por meio dos diferentes métodos de extração, em que a maioria dos autores utiliza um protocolo de extração aquosa, levando a um menor rendimento devido à baixa solubilidade em água dos HPAs. De acordo com Larsson (1986), apenas uma reduzida quantidade destes compostos é extraída via infusão em água. Os parâmetros envolvidos no processo de extração, tais como o tamanho de partícula e condições de extração, bem como as condições de crescimento e características

genéticas das plantas afetam a solubilidade de compostos e interferem no conteúdo de tais substâncias nos tecidos vegetais (ASTILL et al., 2001).

De acordo com a classificação da *Environmental Protection Agency* (EPA), o Benzo(a)pireno é o composto carcinogênico de maior efeito dentre os HPAs (WHO, 2005). A concentração deste composto nas amostras variou de 0 a 54,7 µg/kg, sendo inferior aos valores relatados em outros alimentos (LODOVICI et al., 1995; LIN; ZHU, 2004; HOUESSOU et al., 2005).

Neste estudo, constatou-se que os HPAs foram detectados em todas as etapas do processamento da erva-mate, de forma similar ao observado por Lin e Zhu (2004) em amostras de chá preto.

Duas formas de contaminação podem explicar, de forma não excludente, o conteúdo de HPAs nas amostras em estudo: devido à presença de HPAs no ambiente (por meio da deposição atmosférica nas folhas), ou por meio da formação destes compostos durante o processamento dos alimentos devido às elevadas temperaturas. Assim, os processos de secagem, cozimento, fritura, torrefação e defumação são susceptíveis de conduzir a geração de HPAs nos produtos alimentares (LIU; KORENAGA, 2001). Portanto, os resultados para HPAs encontrados neste trabalho somam os efeitos de todas as etapas do processamento e também o que as folhas carregam desde os ervais. Significa dizer que além das melhorias no processo, as empresas devem prezar pela localização adequada dos ervais, os quais devem, preferencialmente, estar afastados de ambientes poluídos por gases da combustão.

Particularmente, a presença de HPAs em erva-mate tem sido atribuída à sua formação durante as etapas de "sapeco" e secagem. De acordo com Camargo e Toledo (2002) a presença de HPAs no chá mate é devida, principalmente, às características rudimentares do processamento da erva-mate, sendo que o "sapeco" e a secagem de folhas e talos são realizadas com a direta exposição às chamas da combustão incompleta da madeira. Apesar

das baixas concentrações de HPAs em alimentos, este é um dos principais fatores que contribuem para o câncer em seres humanos (TAMAKAWA; KATO, 1996).

Embora estes resultados demonstrem que a erva-mate é significativamente contaminada com HPAs, de acordo com alguns autores estes compostos são encontrados em baixa concentração em bebidas a partir de extração aquosa devido à baixa solubilidade em água (TIENFENBACHER; PFANNHAUSER; WOIDICH, 1982; CAMARGO; TOLEDO, 2002).

Os valores de conteúdo total de HPAs das amostras revelaram distintos níveis de contaminação em erva-mate entre as indústrias estudadas e entre as amostras de erva-mate nativas e cultivadas da mesma indústria (Tabela 2). Esta variação pode ser devido a inexistência de parâmetros de controle para cada etapa do processamento da erva-mate, controles esses que podem ser sugeridos para estudos posteriores, ajudando a reduzir a contaminação de HPAs em erva-mate.

Tabela 2 - Concentração ($\mu\text{g}/\text{kg}$ – peso seco) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) nas etapas do processamento de erva-mate (*Ilex paraguariensis*).

	Na	ACY	ACE	FL	PHEN	AN	FLUR	PY	BaA	CHRY	BbF	BkF	BaP	dBAn	BPe	IcdP	Σ PAHs
MFNA	33,2 \pm 2,3	97,1 \pm 6,7	12,4 \pm 1,8	90,9 \pm 8,3	160 \pm 23	73,5 \pm 4,3	24,1 \pm 6,4	113 \pm 23	1,45 \pm 0,3	0,71 \pm 0,1	ND	ND	ND	ND	ND	2,61 \pm 0,9	535
MSNA	319 \pm 25	153 \pm 8,2	165 \pm 12	505 \pm 16	2040 \pm 122	975 \pm 125	250 \pm 12	1234 \pm 115	37,2 \pm 5,6	89,6 \pm 16	60,5 \pm 8,0	33,8 \pm 8,9	ND	2,55 \pm 0,8	32,7 \pm 2,7	23,4 \pm 3,7	5921
MCNA	347 \pm 29	173 \pm 9,5	250 \pm 22	695 \pm 29	3250 \pm 145	1521 \pm 145	558 \pm 22	1578 \pm 102	142 \pm 13	145 \pm 19	90,4 \pm 2,0	56,9 \pm 3,9	20,6 \pm 2,9	4,77 \pm 0,4	45,7 \pm 13	124 \pm 12	9001
MFNB	24,2 \pm 2,4	125 \pm 9,4	27,3 \pm 7,3	85,3 \pm 11	98,7 \pm 10	64,6 \pm 1,8	23,5 \pm 5,3	139 \pm 12	1,23 \pm 0,35	0,87 \pm 0,04	ND	ND	ND	ND	ND	3,41 \pm 1,0	593
MSNB	308 \pm 35	146 \pm 8,3	140 \pm 13	540 \pm 37	2100 \pm 123	845 \pm 94	435 \pm 65	1198 \pm 114	28,5 \pm 2,6	7,4 \pm 1,2	40,2 \pm 5,7	35,7 \pm 2,4	ND	4,58 \pm 1,2	30,7 \pm 12	31,1 \pm 2,4	5890
MCNB	337 \pm 40	196 \pm 10	245 \pm 32	675 \pm 45	3250 \pm 224	1095 \pm 101	764 \pm 104	1465 \pm 176	101 \pm 13	134 \pm 12	92,2 \pm 6,3	40,6 \pm 2,33	42,6 \pm 10	6,91 \pm 1,5	75,8 \pm 15	107 \pm 9,5	8534
MFNC	7,32 \pm 0,5	101 \pm 11	25,9 \pm 5,5	95,1 \pm 10	100 \pm 9,4	25,5 \pm 2,2	24,8 \pm 2,6	107 \pm 21	1,00 \pm 0,08	1,13 \pm 0,4	ND	ND	ND	ND	ND	4,61 \pm 1,5	493
MSNC	302 \pm 32	147 \pm 15	132 \pm 11	590 \pm 26	2050 \pm 256	960 \pm 167	457 \pm 48	1209 \pm 112	40,3 \pm 4,6	95,3 \pm 9,2	25,1 \pm 2,1	30,6 \pm 3,34	ND	5,11 \pm 1,5	18,3 \pm 4,5	34,1 \pm 7,9	6096
MCNC	354 \pm 22	201 \pm 12	235 \pm 20	720 \pm 71	3150 \pm 214	1365 \pm 267	679 \pm 34	1511 \pm 234	162 \pm 34	105 \pm 16	90,4 \pm 12,4	40,2 \pm 7,98	54,7 \pm 7,4	7,84 \pm 1,1	23,9 \pm 3,8	165 \pm 45	8864
MFCA	26,8 \pm 2,2	93,2 \pm 9,3	8,34 \pm 0,9	67,2 \pm 12	109 \pm 16	49,4 \pm 3,2	12,6 \pm 4,9	109 \pm 8,61	1,00 \pm 0,03	0,65 \pm 0,09	ND	ND	ND	ND	ND	4,91 \pm 0,9	484
SMCA	320 \pm 24	146 \pm 11	110 \pm 15	450 \pm 14	2008 \pm 179	810 \pm 67	245 \pm 56	1205 \pm 161	32,1 \pm 3,7	65,8 \pm 2,2	15,1 \pm 4,1	22,3 \pm 3,4	ND	3,33 \pm 0,3	33,1 \pm 3,2	56,8 \pm 12	5522
MCCA	382 \pm 32	189 \pm 17	208 \pm 21	660 \pm 32	3100 \pm 183	920 \pm 77	528 \pm 101	1489 \pm 284	138 \pm 55	105 \pm 4,7	81,2 \pm 23,3	31,2 \pm 5,8	18,9 \pm 7,8	6,21 \pm 1,4	46,9 \pm 7,4	114 \pm 10	8017
MFCB	13,2 \pm 3,2	50,3 \pm 6,3	23,5 \pm 1,3	79,2 \pm 11	80,9 \pm 14	93,6 \pm 3,9	24,6 \pm 4,3	127 \pm 13	1,00 \pm 0,09	0,65 \pm 0,1	ND	ND	ND	ND	ND	3,12 \pm 0,7	487
MSCB	177 \pm 17	85,2 \pm 9,9	120 \pm 13	525 \pm 49	2050 \pm 231	740 \pm 90	358 \pm 45	1064 \pm 63	19,6 \pm 8,5	65,8 \pm 5,9	40,1 \pm 8,4	32,3 \pm 5,8	ND	3,65 \pm 0,9	27,1 \pm 5,8	27,9 \pm 3,7	5336
MCCB	228 \pm 14	130 \pm 12	201 \pm 8,1	610 \pm 42	3037 \pm 116	850 \pm 87	656 \pm 38	1335 \pm 121	89,2 \pm 7,6	122 \pm 11	86,3 \pm 12,8	39,23 \pm 9,8	32,8 \pm 3,9	7,34 \pm 1,5	35,9 \pm 4,9	154 \pm 9,5	7614
MFCC	14,1 \pm 1,9	85,5 \pm 7,5	21,7 \pm 2,0	88,1 \pm 8,2	89,7 \pm 11	21,8 \pm 7,9	20,7 \pm 9,0	98,2 \pm 6,4	0,72 \pm 0,13	0,87 \pm 0,08	ND	ND	ND	ND	ND	1,81 \pm 0,7	443
MSCC	185 \pm 20	131 \pm 10	107 \pm 12	490 \pm 21	2008 \pm 101	830 \pm 48	456 \pm 73,9	1356 \pm 144	37,4 \pm 8,4	92,1 \pm 11	37,6 \pm 5,9	5,45 \pm 1,09	ND	3,21 \pm 0,9	21,6 \pm 3,4	23,3 \pm 3,7	5783
MCCC	224 \pm 21	183 \pm 14	180 \pm 17	665 \pm 54	2840 \pm 153	925 \pm 103	669 \pm 35,3	1446 \pm 160	158 \pm 43	111 \pm 23	93,1 \pm 14	25,6 \pm 5,86	35,1 \pm 11	7,22 \pm 1,2	51,2 \pm 10	198 \pm 12	7811

MFNA: Mate Fresco Nativo da indústria de processamento A; MSNA: Mate Sapeco Nativo da indústria de processamento A; MCNA: Mate Cancheado Nativo da indústria de processamento A; MFNB: Mate Fresco Nativo da indústria de processamento B; MSNB: Mate Sapeco Nativo da indústria de processamento B; MCNB: Mate Cancheado Nativo da indústria de processamento B; MFNC: Mate Fresco Nativo da indústria de processamento C; MSNC: Mate Sapeco Nativo da indústria de processamento C; MCNC: Mate Cancheado Nativo da indústria de processamento C; MFCA: Mate Fresco Cultivado da indústria de processamento A; MSCA: Mate Sapecado Cultivado da indústria de processamento A; MCCA: Mate Cancheado Cultivado de indústria de processamento A; MFCB: Mate Fresco Cultivado da indústria de processamento B; MSCB: Mate Sapecado Cultivado da indústria de processamento B; MCCB: Mate Cancheado Cultivado de indústria de processamento B; MFCC: Mate Fresco Cultivado da indústria de processamento C; MSCC: Mate Sapecado Cultivado da indústria de processamento C; MCCC: Mate Cancheado Cultivado de indústria de processamento C; ND: não detectado.

A atual legislação brasileira não estabelece níveis de tolerância quanto à contaminação de alimentos por HPAs de alimentos. Por outro lado, em países como a Alemanha, Áustria e Polônia o valor do limite máximo estabelecido é de 1000 µg/kg de B(a)P em carnes defumadas e este valor tem sido utilizado como limite de referência para avaliar contaminação em outros alimentos (LARSSON, 1986). Neste estudo, a amostra com maior conteúdo de B(a)P (20,6 µg/kg) foi a erva-mate cancheada (seca) nativa da indústria C (MCNC), com um conteúdo 48,5 vezes inferior ao limite de tolerância referido.

A erva-mate é valorizada pelos consumidores como um produto natural e, conseqüentemente, sem riscos para a saúde. Os resultados deste estudo mostram que esta afirmação não pode ser completamente verdadeira, devido à presença de HPAs neste produto. Porém, os estudos deste trabalho foram realizados com as folhas de erva-mate e não com a bebida (chimarrão). Portanto, a quantidade carregada durante a mateada ficaria aquém dos valores encontrados para as folhas, proporcionalmente ao número de vezes que o consumidor adiciona água na cuia para o preparo do chimarrão.

4 CONCLUSÃO

A erva-mate seca apresentou o maior valor do total de HPAs comparativamente às amostras *in natura*, em todas as indústrias pesquisadas. Portanto, pode-se concluir que quantidades mais elevadas de HPAs foram geradas durante o sapeco e secagem, por meio da combustão de lenha e esses compostos foram absorvidos pelas folhas de erva-mate, resultando no aumento do conteúdo de HPAs no produto final.

SEGURANÇA

Devido à alta toxicidade dos HPAs bem como dos solventes orgânicos, atenção especial teve de ser tomada durante todo o experimento.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTILL, C.; BIRCH, M. R.; DACOMBE, C.; HUMPHREY, P. G.; MARTIN, P. T. Factors affecting the caffeine and polyphenol content of black and green tea infusions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5340-5347, 2001.

BEAK, S. O.; FIELD, R.; GELDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; PERRY, R.: 1991, A review of atmospheric polycyclic hydrocarbon: Sources fate and behavior. **Water Air Soil Pollution**, v. 10, p. 279–300, 1991.

BETTIN, S.M.; FRANCO, D. W. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em aguardentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, p. 234-238, 2005.

BISHNOI, N. R.; MEHTA, U.; SAIN, U.; PANDIT, G. G. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea and coffee samples of Mumbai city (India) by high performance liquid chromatography. **Environmental monitoring and assessment**, v. 107, p. 399-406, 2005.

CAMARGO, M. C. R. S.; TFOUNI, A. V.; VITORINO, S. H. P.; MENEGÁRIO, T. F.; TOLEDO, M. C. DE F. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em guaraná em pó (*Paullinia cupana*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 230-234, 2006.

CAMARGO, M. C. R.; TOLEDO, M. C. F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na dieta da população de Campinas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 49-53, 2002.

CAMARGO, M. S. F. O.; TOLEDO, M. C. F. Efeito do processamento na contaminação de óleo refinado de milho por benzo(a)pireno. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 1, p. 97-106, 1998.

EUROPEAN COMMISSION, SCF/CS/CNTM/PHA/29. **Final opinion of the scientific committee on food on the risks to human health of polycyclic aromatic hydrocarbons in food**, 2002.

FIEDLER, H.; CHEUNG, C. K.; WONG, M. H. PCDD/PCDF, chlorinated pesticides and PAH in Chinese teas. **Chemosphere**, v. 46, p. 1429-1433, 2002.

FILIP, R.; LOPEZ, P.; GIBERTI, G.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Phenolic compounds in seven South American Ilex species. **Fitoterapia**, v. 72, p. 774-778, 2001.

HOUESSO, J. K.; BENAC, C.; DELTEIL, C.; CAMEL, V. R. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee brew using solid-phase extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 871-879, 2005.

HOUESSO, J. K.; DELTEIL, C.; CAMEL, V. R. Investigation of sample treatment steps for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in ground coffee. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 7413-7421, 2006.

KAMANGAR, F.; SCHANTZ, M. M.; ABNET, C. C.; FAGUNDES, R. B.; DAWSEY, S. M. High levels of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in mate drinks. **Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention**, v. 17, p. 1262-1268, 2008.

LARSSON, B.K. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in Swedish foods – aspects on analysis, occurrence and intake**. 1986. Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences.

LAWRENCE, J. F.; WEBER, D. F. Determination of PHA in Canadian sample of processed vegetables and dairy products by liquid chromatography with fluorescence detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 32, p. 794-797, 1984.

LIN, D.; TU, Y., ZHU, L. Concentration and health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 43, p. 41-48, 2005.

LIN, D.; ZHU, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons: pollution and source analysis of a black tea. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 8268-8271, 2004.

LIU, X.; KORENAGA, T. Dynamic analysis for the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rice. **Journal of Health Science**, v. 47, p. 446-451, 2001.

LODOVICI, M.; DOLARA, P.; CASALINI, C.; CIAPPELLANO, S.; TESTOLIN, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in the Italian diet. **Food Additive and Contaminants**, v. 12, p. 703-713, 1995.

MACKAY, D.; CLARK, K. E. **Predicting the Environmental Partitioning of Organic Contaminants and Their Transfer to Biota**: In Organic Contaminants in the Environment, In: K. J., Jones (ed) Environ. Path. Effect. Elsevier Applied Science Publishers, London, New York. 1991.

MANOLI, E.; SAMARA, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 112, p. 143-164, 1999.

MORET, S., CONTE, L.S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods. **Journal Chromatography**, v. 882, p. 245–253, 2000.

MORET, S.; CONTE, L.; DEAN, D. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon content of smoked fish by means of a fast HPLC/ HPLC method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1367-1371, 1999.

NAPIER, F.; ARCY, BRIAN. D.; JEFFERIES, C. A review of vehicle related metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the UK environment. **Desalination**, v. 226, p. 143–150, 2008.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química nova**, v. 23, p. 765- 773, 2000.

NIEVA-CANO, M. J.; RUBIO-BARROSO, S.; SANTOS-DELGADO, M. J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up. **Analyst**, v. 126, p. 1326-1331, 2001.

REY-SALGUEIRO, L.; GARCÍA-FALCON, M. S.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMAL-GÁNDARA , J. Effects of toasting procedures on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread. **Food Chemistry**, v. 108 p. 607–615, 2008a

REY-SALGUEIRO, L.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; GARCÍA-FALCON, M. S.; SIMAL-GÁNDARA , J. Effects of a chemical company fire on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in plant foods. **Food Chemistry**, v. 108, p. 347–353, 2008.b

SANTODONATO, J. Review on the estrogenic and antiestrogenic activity of polycyclic aromatic hydrocarbons: relationship to carcinogenicity. **Chemosphere**, v. 34, p. 835-848, 1997.

SCHAMALKO, M. E.; ALZAMORA, S. M. Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba mate processing. **Dry Technology**, v.19, p. 599-610, 2001.

STUMPE-VIKSNA, I.; BARTKEVICS, V.; KUKARE, A.; MOROZOV, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in meat smoked with different types of wood. **Food Chemistry**, v. 110, p. 794–797, 2008.

TAMAKAWA, K.; KATO, T.; OBA, M. **Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Hand Book of Food Analysis**, 1 st ed.; Nollet, L. M. L., Ed., Dekker New York, 1996, 2, 1641-1663.

TFOUNI, S. A. V.; MACHADO, R. M. D.; CAMARGO, M. C. R.; VITORINO, S. H. P.; VICENTE, E.; TOLEDO, M. C. F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in cachaça by HPLC with fluorescence detection. **Food Chemistry**, v. 101, p. 334–338, 2007.

TIENFENBACHER, K.; PFANNHAUSER, W.; WOIDICH, H. Investigation on contamination of food by polycyclic aromatic hydrocarbons. In: **Recent Developments in Food Analysis. Proceedings of First European Conference on Food Chemistry (Euro Food Chemistry I)**, p. 77-82, 1982.

WANG, G.; LEE, A. S.; LEWIS, M.; KAMATH, B.; ARCHER, R. K. Accelerated solvent extraction and gas chromatography/mass spectrometry for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked food samples. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 1062-1066, 1999.

WHO – World Health Organization. **Toxicological evaluation of certain food additives and contaminants** 37th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Technical Report Series, Geneva, 28, 1991.

WHO – World Health Organization. Rome. **Summary and conclusions of the sixty-fourth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. 2005; p 47.

ZUIN, V. G.; MONTERO, L.; BAUER, C.; POPP, P. Stir bar sorptive extraction and high-performance liquid chromatography-fluorescence detection for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Mate teas. **Journal Chromatography**, v. 1091, p. 2-10, 2005.

CAPÍTULO 4

FITOQUÍMICA E PROPRIEDADE ANTIOXIDANTE DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO (PÓ DO MATE) DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)

\

Trabalho completo apresentado na forma oral no 2nd International Workshop on Advances in Cleaner Production, São Paulo – SP, Maio de 2009 (ANEXO C).

Parte deste trabalho foi apresentada na forma de dois resumos no *XII Congresso Latino Americano de Cromatografia - COLACRO*, Florianópolis – SC, Outubro de 2008. (ANEXO D e E).

Parte deste trabalho foi submetida na forma de artigo para revista *International Journal of Food Science and Technology*. (ANEXO F).

Parte deste trabalho, referente a óleos essenciais, será submetida na forma de artigo para revista *Química Nova*.

FITOQUÍMICA E PROPRIEDADE ANTIOXIDANTE DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO (PÓ DO MATE) DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)

RESUMO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é conhecida por conter compostos com propriedades antioxidantes, tais como os ácidos fenólicos, taninos e óleos essenciais e propriedade estimulante atribuída ao seu conteúdo de alcalóides metilxantínicos, tais, como a cafeína. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a composição dos ácidos fenólicos, metilxantinas, taninos e óleos essenciais do resíduo gerado na industrialização da erva-mate (pó de mate), comparar quali/quantitativamente a composição fenólica dos extratos obtidos a partir de diferentes solventes e avaliar o potencial antioxidante desses extratos. Entre os extratos preparados com diferentes solventes o extrato metanólico 80 % apresentou o maior conteúdo de polifenóis totais (11,51 g/100g) e a maior atividade antioxidante nos métodos DPPH[•] e ABTS^{•+}. A análise por cromatografia líquida de alta eficiência mostrou o ácido 4,5 dicafeoilquínico como o componente majoritário da fração fenólica do pó de mate. Os conteúdos de cafeína, teobromina e taninos do pó de mate foram de 1,01 g/100g, 0,10 g/100g e 0,29 g/100g respectivamente. A extração de óleos voláteis do pó de mate, por meio do método de hidrodestilação obteve um rendimento de 0,01 % (m/m). Foram identificados 11 compostos, respondendo por 78,9 % dos constituintes, sendo que os majoritários foram cariofileno (17,7 %) e himachaleno (12,3 %). O consumo do pó de mate poderá contribuir significativamente para a ingestão de compostos antioxidantes e estimulantes, fornecendo quantidades interessantes de ácidos fenólicos, taninos e metilxantinas com efeitos biológicos potencialmente benéficos para a saúde humana.

Palavras-chave: *Ilex paraguariensis*, resíduos, pó de mate, ácidos fenólicos, capacidade antioxidante, metilxantinas, tanino, óleos essenciais.

**PHITOCHEMICAL COMPOSITION AND ANTIOXIDANT PROPERTY OF THE
ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) PROCESSING RESIDUES**

ABSTRACT

The erva-mate (*Ilex paraguariensis*) is known for containing compounds with antioxidant properties, such as phenolic acids, tannin, essential oils, and stimulant properties attributed to its content of methylxanthinic alkaloids such as caffeine. The aims of this research were: to evaluate the phenolic, methylxanthine, tannin, and essential oil composition of the mate processing residue (mate powder), to compare the quali/quantitative phenolic composition of extracts obtained from distinct solvent systems, and the antioxidant potential of those extracts. Among the extracts prepared with different solvents, 80 % methanol extract showed the highest total polyphenol content (11.51 g/100g) and antioxidant activity both in the DPPH• and ABTS•⁺ methods. The HPLC analysis showed 4,5 dicaffeoylquinic acid as the major component of the phenolic fraction of mate powder. The caffeine, teobromina, and tannin contents in mate powder were 1.01, 0.10, and 0.29 g/100g, respectively. The extraction of volatile oils from the mate powder by hydrodistillation afforded a yield of 0.01 % (m/m). Eleven compounds were identified, accounting for 78.9 % of the constituents, with caryophyllene (17.7 %) and himachallene (12.3 %) as major compounds. Consumption of mate powder would significantly contribute to the antioxidant and stimulants intake, providing high amounts of phenolic acids, tannin, and methylxanthines with biological effects potentially beneficial for human health.

Keywords: *Ilex paraguariensis*, residues, mate powder, phenolic acid, antioxidant activity, methylxanthines, tannin, essential oil.

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. Saint Hilaire) é conhecida popularmente como "mate", "yerba-mate" ou "erva-mate" e é utilizada na preparação de vários tipos de bebidas na América do Sul como o "chimarrão", "tererê", bebidas refrescantes e chás (SOUZA; LORENZI, 2005). Essa espécie cresce naturalmente e tem sido cultivada no sul do Brasil, Argentina e Paraguai (FILIP et al., 2001; MOLINA; MOLINA, 2004). Sua popularidade vem aumentando nos Estados Unidos, Canadá e Europa (BIXBY et al., 2005).

A erva-mate apresenta propriedades estimulantes do sistema nervoso central atribuídas ao seu teor de alcalóides metilxantínicos, como a cafeína (SALDAÑA et al., 2002) e é também conhecida por conter compostos com propriedades antioxidantes, tais como ácidos fenólicos, taninos e óleos essenciais (BASTOS et al., 2006a; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; HECK; MEJIA, 2007; SILVA et al., 2008). Outros efeitos da erva-mate têm sido relatados para explicar seu uso popular como hepatoprotetor, colerético, diurético, hipocolesterolêmico, antireumático, anti-trombótico, antiinflamatório e anti-obesidade (RAMIREZ-MARES; HECK; MEJIA, 2007; PANG; CHOI; PARK, 2008; SILVA et al., 2008; GUGLIUCCI; BASTOS, 2009).

Durante a etapa de trituração da erva-mate, os talos com maior granulometria não são adicionados ao produto final, de forma que estes talos e algumas folhas são novamente triturados, adequando-os para a introdução no produto comercial. Neste segundo estágio de trituração, são gerados resíduos de baixa granulometria, denominados pó de mate, os quais não são adicionados ao produto final, sendo posteriormente descartados. Segundo relato dos colaboradores da indústria do mate, durante esta etapa são gerados 5 % de resíduo (pó de mate) do total da produção da erva-mate. Considerando que segundo o IBGE (2009) em 2007

a produção de erva-mate no Brasil foi de 438.474 toneladas e que quase a totalidade é destinada à produção de chimarrão, estamos nos referindo a valorização de 21.923 toneladas de resíduos.

Portanto, considerando os conhecidos benefícios da erva-mate para a saúde humana, presume-se que uma detalhada caracterização química do pó de mate pode ser relevante para efeitos da sua utilização no desenvolvimento de novos produtos. De fato, vislumbra-se que o pó de mate pode ter várias aplicações em alimentos/bebidas, o que poderia aumentar o consumo desta matéria-prima, até então descartada, e conseqüentemente, aumentar seu mercado além de contribuir para a minimização de resíduos.

Em estudo anterior realizado por Vieira et al. (2008), foi identificado que o pó de mate contém valor médio de polifenóis totais, compostos de reconhecido efeito antioxidante. Considerando o crescente interesse em biomassas fontes de tais compostos (ADOM; LIU, 2002), assume-se como factível a aplicação do pó de mate como ingrediente em formulações de alimentos e/ou bebidas.

O pó de mate apresenta-se como uma alternativa para acrescentar valor aos resíduos da indústria ervateira. Com esse interesse o presente estudo objetivou determinar a composição dos fenólicos, metilxantinas, taninos e óleos essenciais do resíduo gerado na industrialização da erva-mate (pó de mate), comparar quali/quantitativamente a composição fenólica dos extratos obtidos a partir de diferentes solventes e avaliar o potencial antioxidante desses extratos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Os resíduos da etapa de trituração da erva-mate (pó de mate), que consistem de talos e poucas folhas de erva-mate com granulometria muito fina (*ca.* 100 mesh), foram fornecidos por três indústrias de processamento da erva-mate, localizadas no município de Catanduvas, Santa Catarina.

As amostras foram misturadas, homogeneizadas e congeladas ($-40 \pm 2^\circ\text{C}$) em congelador de placas (Frigostrelle, model PF-5), embaladas a vácuo em embalagens de polietileno de alta densidade revestidas com alumínio e estocadas ($-20 \pm 2^\circ\text{C}$) até a realização das análises.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico ou cromatográfico. Para as análises foram usados reativo de Folin-Ciocalteu, carbonato de sódio, ácido gálico, 2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolína-6-ácido sulfônico (ABTS^{•+}), 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-acido carboxílico (Trolox), 2,2-difenil-1-picrilhidrazila (DPPH[•]), cafeína, teobromina, teofilina, ácido cafeíco (ácido 3,4 dihidroxicinâmico), ácido gálico, ácido ferúlico e ácido *p*-cumárico, que foram obtidos da Sigma Chemical Co. (St Louis, MO, EUA), 5-cafeoilquinico de Fluka (Índia) e ácido siríngico de Acros Organics (China) e e ácido 4,5 dicafeoilquinico de Chengdy Biopurify Phytochemicals Ltd.

2.2 Extração da amostra

Para a análise dos compostos fenólicos e atividade antioxidante, os extratos foram preparados a partir da mistura de 2 g de amostra (pó de mate) utilizando-se os seguintes extratores: solução de metanol 80 % (v/v), água destilada ($85^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$), solução de etanol 80 % (v/v), etanol acidificado (HCl 1,5 N), metanol acidificado (HCl 1,5 N) e água destilada acidificada (HCl 1,5 N). Todos os extratos foram sonicados (frequência 25 KHz), em banho termostaticado (Maxi Clear 1650 A), por 15 minutos, em temperatura ambiente, filtrados e transferidos para frascos âmbar, sob atmosfera de nitrogênio, e mantidos em freezer ($-20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) até a realização das análises.

2.3 Determinação do teor de (poli)fenóis totais do pó de mate

O conteúdo de (poli)fenóis totais (PT) dos extratos de pó de mate foi determinado de acordo com o método de Folin-Ciocalteu modificado (SINGLETON; ROSSI, 1965). O meio de reação foi composto de 1,0 mL de extrato, 5,0 mL de água destilada, 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu e 1,0 mL de carbonato de sódio 5 % (m/v), armazenado em frascos âmbar. Os frascos foram agitados e deixados em repouso durante 60 min. A absorbância de cor azul resultante foi medida a 725 nm, em espectrofotômetro UV-visível (Hitachi modelo U-1800). O conteúdo de PT foi expresso em equivalentes de ácido gálico (GAE), em gramas por 100 g de base seca (b.s.).

2.4 Caracterização dos compostos fenólicos do pó de mate

Uma fração rica em (poli)fenóis foi obtida através do fracionamento dos extratos de erva-mate anteriormente obtidos, utilizando acetato de etila (3v), durante 12 horas, a $10 \pm 1^\circ\text{C}$, no escuro, conforme descrito previamente (SCHULDT et al., 2005). A fase orgânica foi coletada e concentrada sob fluxo de nitrogênio, na ausência de luz. O resíduo final foi redissolvido em 500 μL de metanol, centrifugado (5.000 rpm/10min) e a composição de (poli)fenóis foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras foram extraídas em triplicata.

Alíquotas (10 μL /amostra) foram injetadas em cromatógrafo líquido (Shimadzu LC-10), equipado com coluna de fase reversa (Shim-pack C18, 4,6 mm x 250 mm, 5 μm partícula), termo estabilizada a 40°C , detector UV-visível (Shimadzu SPD 10A, $\lambda = 280 \text{ nm}$) e sistema processador de dados. Os analitos foram eluídos isocraticamente, com fluxo de 0,8 mL/min, utilizando como fase móvel uma mistura de água: ácido acético: *n*-butanol (350:1:10, v/v/v). Previamente à injeção, as amostras foram centrifugadas a 5.000 rpm por 10 minutos (SCHULDT et al., 2005).

Para a análise quantitativa, uma curva de calibração externa foi construída para cada padrão de interesse (1,0 – 100,0 $\mu\text{g/mL}$, $r^2 = 0,99$). Do mesmo modo, para cada amostra a concentração final dos compostos foi determinada pela média dos teores após três injeções consecutivas, levando em consideração a área do pico do composto de interesse.

2.5 Capacidade antioxidante do pó de mate

A determinação da capacidade antioxidante foi realizada *in vitro*. A amostra foi testada quanto à capacidade de seqüestro de radicais livres, tendo como referência o sistema com adição de um antioxidante conhecido (CANTERLE, 2005).

A capacidade de seqüestro de radicais livres do extrato metanólico e aquoso do pó de mate foi determinada utilizando-se os reativos DPPH[•] (2,2-difenil-1-picrilhidrazila) e ABTS^{•+} (2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolína- 6-ácido sulfônico)).

A reação do DPPH[•] foi monitorada pela leitura da absorbância (515 nm) em espectrofotômetro (Hitachi modelo U-1800), em intervalos de 5 min, durante 30 minutos. A absorbância medida após 30 minutos foi utilizada para o cálculo do valor (μM) de DPPH[•] sequestrado pelos extratos em análise do pó de mate. A atividade de seqüestro do radical foi avaliada através da redução na absorbância do DPPH comparada à solução controle (sem os extratos – controle negativo). Trolox (6-hidroxi-2, 5, 7, 8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico) foi utilizado como antioxidante padrão (controle positivo), sendo que a atividade antioxidante dos extratos do pó de mate foi expressa em equivalentes Trolox (TEAC) (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995).

A análise da capacidade de seqüestro do radical livre, cátion (ABTS^{•+}), foi realizada via reação de 7 μM de ABTS^{•+} com 2,45 μM de persulfato de potássio, por 12/16 h, no escuro e a temperatura ambiente. A redução da absorbância da solução contendo o radical ABTS^{•+}, a 754 nm (absorbância inicial = $0,7 \pm 0,02$), na presença de um antioxidante foi monitorada por um período de 7 min. Trolox (0-600 μM) foi utilizado como antioxidante padrão (controle positivo) para a curva de calibração e os resultados foram expressos em equivalentes de μM Trolox de atividade antioxidante/g de matéria seca (RE et al., 1999).

2.6 Determinação de metilxantinas do pó de mate

Amostras de pó de mate (5 g) foram mantidas em ebulição durante 10 minutos, com 150 mL de solução de ácido sulfúrico 20 % (v/v). Os extratos foram neutralizados com solução de hidróxido de amônio a 50 % (v/v), filtrados e posteriormente extraídos (3x) com 10 mL de solução de clorofórmio: isopropanol (3: 1, v/v). A fração orgânica foi concentrada em evaporador rotativo (Tecnal, TE – 211) sob vácuo, dando origem ao extrato de metilxantinas. Os resíduos foram ressuspensos em metanol e submetidos à cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (REGINATTO et al., 1999).

Alíquotas (10 µL/amostra) foram injetadas em cromatógrafo líquido (Shimadzu LC-10) equipado com coluna de fase reversa (Shim-pack C18, 4,6 mm x 250 mm, 5 µm partícula), termo-estabilizada a 30°C com detector UV-visível (Shimadzu SPD 10A, $\lambda = 280$ nm) e sistema processador de dados. A fase móvel utilizada foi uma solução de acetonitrila: 0,1 % ácido fórmico (15: 85 v/v) (ROBB et al., 2002), com fluxo de 1,0 mL/min. Previamente à injeção, as amostras foram centrifugadas (5.000 rpm/10 min).

Para as análises quantitativas, curvas de calibração externa foram obtidas de cada um dos padrões (cafeína, teobromina e teofilina) (1,0 - 100,0 µg/mL; $r^2 = 0,99$). Assim como para cada amostra, a concentração final de cada composto padrão foi determinada pela média de três repetições.

2.7 Determinação de taninos do pó de mate

O teor de taninos foi determinado pelo método descrito por Prince; Scoyoc e Butler (1978). Alíquotas de 1 mL de diluições apropriadas das amostras em metanol acidificado foram colocadas em tubos de ensaio e adicionados de 5 mL do reagente vanilina. O material

A fração destilada foi extraída com diclorometano Na fase orgânica contendo o óleo essencial foi adicionado sulfato de magnésio anidro, com objetivo de remover uma possível fração aquosa. Os voláteis foram concentrados através da evaporação do diclorometano com a utilização de nitrogênio gasoso. O óleo essencial obtido de cada amostra foi submetido à análise em Cromatógrafo Gasoso acoplado em Espectrômetro de Massa (CG-EM). O rendimento foi calculado em base peso seco do material vegetal (JATAN et al., 2005; REHMAN et al., 2008).

2.8.2 Determinação e identificação do óleo essencial

O óleo essencial foi analisado com o emprego de um cromatógrafo gasoso (Varian, CP-3800) acoplado a um espectrômetro de massa (Saturn 2000R). A separação dos compostos utilizou uma coluna capilar (CP-Sil 8CB 30 m x 0,25 mm x Ø 0,25 µm), injetor a 250°C e detector a 280°C. Hélio foi usado como gás de arraste com vazão de 1 mL/min. O volume injetado da amostra (0,5 µL) foi conduzido no modo split/ 1:100, tempo de corrida de 60 min, empregando-se a seguinte rampa de aquecimento: temperatura inicial 110°C, seguido de aquecimento a uma taxa de 5°C/min., até 280°C. Os espectros de massa foram adquiridos através de energia de ionização de 70 eV. As concentrações dos componentes foram calculadas com base nas áreas dos picos no cromatograma, seguindo a ordem de eluição da coluna.

A identificação dos compostos voláteis foi baseada na comparação dos espectros de massas obtidos, com aqueles existentes na base de dados do espectrômetro de massas (biblioteca NIST 05) e através dos índices aritméticos de retenção calculados (IA calculado) para comparação com os valores publicados (IA teórico) (ADAMS, 2007). Os índices

aritméticos de retenção foram calculados (IA calculado) a partir dos tempos de retenção dos componentes dos óleos e aqueles de uma série homóloga de *n*-alcanos (C₁₀-C₂₅).

2.9 Análise estatística

Todas as análises foram conduzidas em triplicata e os dados expressos como média ± desvio padrão (DP). Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), ao nível de 5 % de significância, seguido pelo teste de Tukey para comparação das médias.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Conteúdo de (poli)fenóis totais (PT) de extratos do pó de mate

Os valores de PT dos extratos da amostra de pó de mate, expressos em equivalente de ácido gálico/g de amostra, estão apresentados na Tabela 1.

Foi observada diferença significativa ($p \leq 0,05$) para os teores de polifenóis totais entre os extratos testados. O extrato metanólico 80 % apresentou o maior valor de PT, seguido pelos extratos metanol acidificado (HCl 1 %), etanol acidificado (HCl 1 %), etanol 80 %, água destilada e água destilada acidificada (HCl 1%). Estes resultados demonstram a presença de menor concentração de compostos fenólicos solúveis em água, contrastando com os resultados do estudo realizado por Bastos et al. (2007), que relataram maior solubilidade em água destes compostos, em produtos contendo principalmente folhas de *I. paraguariensis* em sua composição. A justificativa para esta discrepância pode ser devido à diferença das biomassas, uma vez que a amostra utilizada neste estudo consiste principalmente de talos. Resultados semelhantes foram encontrados por Pagliosa, (2009) o qual encontrou maior solubilidade em água destes compostos em amostras de folhas de erva-mate e maior solubilidade em metanol em amostras de casca de talos de erva-mate.

Segundo a literatura, os compostos fenólicos mais solúveis em água são encontrados, principalmente, em células vasculares e na forma de glicosídeos, enquanto os compostos fenólicos menos solúveis predominam em material com maior concentração de tecido lignocelulósico, como é o caso dos talos da *Ilex*, estando ligados aos constituintes das paredes celulares (SIMON et al., 1992; BENGOCHEA et al., 1997; SALIBA et al., 2001; DESCHAMPS; RAMOS, 2002; FURLONG, 2003; KUSUMOTO; SUZUKI, 2003; NACZK;

SHAHIDI, 2006). De acordo com Pinelo et al. (2004), que compararam a extração de compostos fenólicos de resíduos lignocelulósicos utilizando três diferentes solventes (metanol, etanol e água), o metanol foi o solvente mais adequado para este tipo de biomassa.

Tabela 1 - Conteúdo de polifenóis totais (g/100g em equivalente de ácido gálico - GAE) nos extratos organosolventes de pó de mate^A (base seca).

Solventes	Pó de mate (g GAE/100g b.s.)
	Média ± DP
Etanol 80 %	2,80 ± 0,18d
Etanol acidificado	5,52 ± 0,23c
Metanol 80 %	11,51 ± 0,55a
Metanol acidificado	6,59 ± 0,36b
Água destilada	1,23 ± 0,14e
Água acidificada	1,10 ± 0,36e

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento da erva-mate do município de Catanduvas, Santa Catarina.

Os resultados estão apresentados como valores médios ± DP de determinações em triplicata e expressos como equivalentes de ácido gálico (g/100g base seca).

Valores médios na mesma coluna seguidos por letras diferentes são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey. Coeficiente de Variação: < 4,0

O extrato metanólico do pó de mate apresentou $11,51 \pm 0,55$ g GAE/100g, sendo superior ao conteúdo desses metabólitos secundários comparativamente a amostras de erva-mate comercial (6,21 - 10,71 g GAE/100g – ANESINI; FERRARO; FILIP, 2006), folhas de erva-mate (7,9 - 9,6 g GAE/100g - CARDOZO JR et al., 2007), extratos de mate (8,10 - 9,77 g GAE/100g – BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007), chá preto (0,1 - 9,9 g GAE/100g - TURKEMEN; SÁRI; VELIOGLU de 2006), chá verde (6,5 - 10,6 g GAE/100g – KHOKHAR; MAGNUSTOTTIR, 2002), mate torrado (0,03 - 6,71 g GAE/100g - BASTOS et al., 2007) e café (6,37 – 8,92 g GAE/100g – MORAIS at al., 2009). Por outro lado, o resultado foi semelhante aos valores encontrados para chá mate (2,6 – 12,04 g GAE/100g –

TURKEMEN; SÁRI; VELIOGLU, 2006) e inferior ao chá preto (17,0 g GAE/100g - YAO et al., 2006) e chá verde (0,07 - 13,08 g GAE/100g - BASTOS et al., 2007).

Os efeitos benéficos de alimentos ricos em fenólicos para a saúde humana têm sido atribuídos à sua atividade antioxidante, uma vez que diversos estudos têm sugerido o papel daqueles metabólitos secundários como a principal fonte de antioxidantes naturais em alimentos de origem vegetal (CABRERA; GIMÉNEZ; LÓPEZ, 2003; SLAVIN et al., 2009).

Para analisar a composição fenólica e a atividade antioxidante do pó de erva-mate, dois solventes, foram selecionados, metanol 80 % e água. A solução de metanol 80 % foi utilizada por ter mostrado a melhor solubilidade de compostos fenólicos neste estudo, enquanto a água quente foi selecionada devido grande parte dos produtos derivados da erva-mate utilizarem como principal ingrediente.

3.2 Caracterização de compostos fenólicos de pó de mate

Os resultados da análise por CLAE obtidos para a composição polifenólica dos extratos aquoso e metanólico (80 %) do pó de mate revelaram um perfil cromatográfico com sete compostos identificados e quantificados (Tabela 2) e outros três compostos, que foram detectados, mas não foram identificados. O conteúdo de compostos fenólicos no extrato metanólico 80 % foi superior ao observado para o extrato aquoso, dados estes que estão de acordo com os resultados obtidos para o teor de polifenóis totais via análise espectrofotométrica.

Os valores mais elevados para o extrato metanólico comparado ao aquoso podem ter ocorrido pelo fato de que os ácidos fenólicos são mais solúveis em metanol e também por possivelmente terem sido oxidados pelas enzimas polifenoloxidasas (PFO) em extrato aquoso, com conseqüente polimerização e formação de quinonas. Assim, o emprego de água quente e

de sonicação no preparo do extrato aquoso não foi totalmente eficiente para inativar as enzimas PFO.

O principal ácido fenólico detectado no pó da erva-mate foi o ácido 4,5 dicafeoilquínico (4,5-DCQ), estando de acordo com resultados descritos por Clifford e Ramirez-Martinez (1990) e Filip et al. (2001) em produtos à base de folhas de erva-mate. Contrariamente, Cardoso Jr. et al. (2007) encontraram o ácido 5 - cafeoilquinico como o analito predominante em produtos de erva-mate, composto encontrado em segundo lugar no pó de mate.

Algumas das propriedades farmacológicas, como capacidade antioxidante, redutor do colesterol, anti-mutagênico, anti-inflamatório e antiviral, atribuídas ao mate têm sido relacionadas com o elevado teor de cafeoil derivados, tais como ácido 5 - cafeoilquinico, 4,5-DCQ e outros fenólicos da *Ilex paraguariensis* (RICCO et al., 1995; MAZZAFERA, 1994; FILIP et al., 2001; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; GUGLIUCCI; BASTOS, 2009)

Quatro compostos identificados (ácido gálico, ácido 5 - cafeoilquinico, ácido caféico e 4,5 DCQ) já foram descritos anteriormente em *Ilex paraguariensis* (FILIP et al., 2001; BASTOS et al., 2006b; BRAVO; GOYA; LECUMBERY, 2007; CARDOSO Jr. et al. , 2007; STREIT et al., 2007) . Entretanto, além destes ácidos fenólicos, foram detectados os ácidos siríngico, ferúlico e *p*-cumárico, também encontrados por Pagliosa, (2009) em amostras de casca de talos de erva-mate, compostos estes frequentemente encontrados em resíduos agroindustriais associados à lignina (DESCHAMPS; RAMOS, 2002; KUSUMOTO; SUZUKI, 2003; NACZK; SHAHIDI, 2006).

Segundo Naczck e Shahidi (2006), o ácido ferúlico e o ácido *p*-cumárico são ácidos fenólicos encontrados na parede celular, o que justifica a presença destes compostos no pó de mate, biomassa caracterizada por uma grande quantidade de talos de erva-mate.

Bravo, Goya e Lecumberri (2007) encontraram pequenas quantidades de ácido quínico esterificado com os ácidos ferúlico e *p*-cumárico, compostos possivelmente decorrentes de talos de erva-mate, pois os autores avaliaram amostras de erva-mate comercial, as quais são constituídas por folhas e menor percentagem de talos.

Tabela 2 - Composição fenólica dos extratos metanólico e aquoso de pó de mate^A (mg/100g) (base seca).

Compostos fenólicos	Tr ^B (min)	Metanol 80 % Média ± DP	Água destilada Média ± DP
Ácido 4,5 dicafeoilquínico	39,8	2705,31 ± 21,36a	440,37 ± 5,3b
Ácido 5 - cafeoilquinico	8,6	1180,25 ± 18,12a	380,45 ± 0,14b
Ácido gálico	5,5	49,63 ± 0,42a	13,16 ± 0,92b
Acido caféico (3,4 dihidroxicinâmico)	12,6	6,35 ± 0,73a	1,59 ± 0,03b
Ácido ferúlico	22,6	4,40 ± 0,09a	0,09 ± 0,01b
Ácido siríngico	12,0	1,30 ± 0,07a	0,021 ± 0,006b
Ácido <i>p</i> -cumárico	11,1	0,26 ± 0,01a	0,24 ± 0,01b
Σ compostos fenólicos		3947,5	835,92

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento da erva-mate do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Tempo de retenção.

Os resultados estão apresentados como valores médios ± DP de determinações em triplicata. Coeficiente de Variação: < 10,5.

Valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey.

Entre os ácidos fenólicos identificados, a capacidade de sequestrar radicais livres é maior nos derivados do ácido caféico, como o ácido 5 - cafeoilquinico e o ácido 4,5 dicafeoilquínico, tanto no que se refere à sua ação como antioxidante em sistemas biológicos, bem como em alimentos de um modo geral (FILIP et al., 2000; FUKUMOTO; MAZZA, 2000; SOARES, 2002; LIU et al., 2009).

Ao ácido 5 - cafeoilquinico e demais derivados do ácido caféico são atribuídas propriedades digestiva; hipocolesterolêmica; antimutagênica; antiviral, com destaque para os

dicafeoilquínicos (ZHU et al., 1999; GORZALCZANY, 2001; LINDSAY et al., 2002; YOSHIMOTO et al., 2002; ASOLINI et al., 2006; PREDIGER et al., 2008; QUEFFÉLEC et al., 2008). Entretanto, o pó do mate dispõe desses compostos em quantidade semelhante e em alguns casos em maior concentração (FARAH; DONANGELO, 2006; FARAH et al., 2008), sugerindo o uso desta biomassa como fonte alimentar de compostos fenólicos, assim como para ser explorada no desenvolvimento de fármacos, produtos nutracêuticos e suplementos alimentares.

3.3 Óleos essenciais

Após a extração dos compostos constituintes da fração óleo essencial, do pó da erva-mate, foi observado rendimento igual a 0,01 % (m/m) em base peso seco. Estas substâncias, mesmo quando presentes em pequenas concentrações nos tecidos vegetais, podem estar relacionadas com as características sensoriais e propriedades terapêuticas no material que os contêm (SIMÕES; SPITZER, 2004; HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007).

Na Tabela 3 estão relacionados os constituintes identificados, com suas respectivas concentrações e índices aritméticos de retenção da literatura (IA teórico). As análises qualitativas e quantitativas dos óleos voláteis da amostra permitiram a identificação de onze constituintes (ANEXO G) majoritários, que representam aproximadamente 78,9 % dos constituintes do óleo essencial obtido. Dos compostos analisados, foi encontrado o monoterpeno (linalol) que perfaz 5,2 % do óleo analisado, oito sesquiterpenos (derivados do azuleno, derivados do naftaleno, himachaleno, cadineno, cariofileno, óxido de cariofileno e trans- α -bergamoteno) que perfazem 64,8 % do óleo, além de 2 ésteres (10-metil-undecanoato de metila e 12-metil-tridecanoato de metila) que representam 8,9 % do óleo essencial do pó de mate.

Tabela 3 Constituição química do óleo essencial do pó de mate^A (base seca).

Constituinte	IA teórico	%
Linalol (1,6 - Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl)	1095	5,2
M ⁺ 204 (Naftaleno, 1,2,3,4,4a,5,6,8a-octaidro-7-metil-4-metiletil-1-(1-metiletil))*	NE	7,9
Cariofileno	1417	17,7
Trans- α -bergamoteno	1432	8,5
M.+ 204 (Azuleno, 1,2,3,4,5,6,7,8-octaidro-1,4-dimetil-7-(1-metilethenil)**	NE	3,6
M ⁺ 204 (Naftaleno, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octaidro-1,8a-dimetil-7-(1-metilethenil))*	NE	4,2
Himachaleno***	β 1499/1476/	12,3
Cadineno	1538	5,4
10-metil-undecanoato de metila****	NE	7,7
Oxido de cariofileno	1582	5,2
12-metil- tridecanoato de metila****	NE	1,2
Σ		78,9

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento da erva-mate do município de Catanduvas, Santa Catarina.

IA: índice aritmético;

NE: Não encontrado;

* Composto derivado do naftaleno: substância não definida, não há como associar IA;

** Composto derivado do azuleno: substância não definida, não há como associar IA;

***Isômero não definido;

**** Identificação dos compostos voláteis apenas por comparação dos espectros de massas obtidos, com aqueles existentes na biblioteca de espectros de massas (NIST 05).

Os compostos terpênicos, representados pela fração monoterpênica e sesquiterpênica, (caracterizados por cadeia carbônica formada por unidades de isopreno) e os ésteres detectados, não dispõem de estrutura química característica de elevado poder antioxidante. Assim, esta característica, associada ao baixo rendimento dos óleos essenciais na amostra, propõe pequena participação do óleo essencial do pó do mate na sua atividade antioxidante, caso contrário de quando há o predomínio dos compostos voláteis fenilpropanoides, como o eugenol e fenóis, como o cavacrol e o timol (DORMAN; SURAI; DEANS, 2000)

O pó de mate apresentou destaque para compostos derivados do naftaleno (12,1 %), que provavelmente foram gerados durante o processamento da matéria prima submetida a temperaturas elevadas e contato com os produtos da combustão da madeira, pertencente a

uma classe de compostos que inclui os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, muito conhecidos por seu potencial carcinogênico (NICVA-CANO; RUBIO-BARROSO; SANTOS-DELGADO, 2001).

O cariofileno, composto detectado em maior concentração na amostra de pó de mate, é também encontrado no cravo-da-índia (BARBOSA, 1998), em folhas de pindaíba (*Xylopiá brasiliensis*) e na canela (JAYAPRAKASHA; JAGAN; SAKARIAH, 2003). O cariofileno apresenta atividades biológicas de interesse, e.g., anestésico local e antiinflamatório (GERTSCH et al., 2008).

Pesquisas sobre óleos essenciais em erva-mate são encontradas apenas com produtos a base de folhas de *Ilex paraguariensis* como o chá mate verde e o chá mate tostado, que assim como o pó da erva-mate, tem o linalol como constituinte (KAWAKAMI, KOBAYASHI, 1991; KUBO, MUROI, HIMEJIMA, 1993; BASTOS et al., 2006a; MACHADO et al., 2007). Contudo, os demais compostos detectados em maior concentração no pó da erva-mate não foram reportados nos trabalhos acima citados.

Kubo, Muroi, Himejima, (1993), atribuem ao composto linalol, ação contra a bactéria *Streptococcus mutans*, uma importante bactéria cariogênica. Após estudarem a atividade antimicrobiana do óleo essencial da erva-mate processada, consideraram moderada ação antimicrobiana do óleo essencial de erva-mate. Para o linalol também é reportada importante atividade antifúngica, anti-helmíntica (CHENG et al., 2006; HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007) e anticonvulsiva (SILVA BRUM et al., 2001).

Entretanto, é importante salientar, que devido à complexidade química dos óleos essenciais, torna-se pouco palpável relacionar a atividade biológica com as substâncias presentes de uma forma isolada, uma vez que podem atuar ou não como sinergistas (HENRIQUES; SIMÕES-PIRES; APEL, 2007), o que sugere a continuidade deste estudo para avaliar a atividade biológica do óleo essencial do pó do mate.

3.4 Atividade antioxidante

Os fitoquímicos antioxidantes presentes em folhas de erva-mate e produtos derivados daquela espécie têm recebido elevada atenção recentemente, devido ao seu potencial na prevenção de patofisiologias humanas, assim como na melhoria da qualidade dos alimentos (FILIP et al., 2000; BASTOS et al., 2006b; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007, VIEIRA et al., 2008). Os fenólicos são considerados o principal grupo de compostos que contribuem para a atividade antioxidante da erva-mate.

Todos os extratos apresentaram atividade antioxidante significativa contra os radicais ABTS^{•+} e DPPH[•], conforme mostrado na Tabela 4.

A atividade antioxidante total foi distinta ($p \leq 0,05$) para os extratos metanólico e aquoso nos ensaios utilizando o radical DPPH[•], sendo que o extrato metanólico mostrou-se superior (Tabela 4).

Tabela 4 - Capacidade antioxidante de extratos metanólico e aquoso do pó de mate^A (base seca).

Capacidade antioxidante	Extratos de pó de mate	
	Metanol 80 %	Água destilada
TEAC ^B (µM/g)		
Capacidade de sequestro do radical DPPH [•] (30 min)	319,52 ± 1,00a	300,28 ± 0,90b
Capacidade de sequestro do cátion radical ABTS ^{•+} (7 min)	272,37 ± 1,78a	240,33 ± 0,83b

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento da erva-mate do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B TEAC: Capacidade antioxidante equivalente em Trolox

Média ± DP de determinações em triplicata.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey.

O cátion ABTS^{•+} possui uma cor verde azulada relativamente estável, a qual é medida nos comprimentos de onda de 600 a 700 nm. Na presença de um antioxidante como 6-hidroxi-2, 5, 7, 8-tetrametilcromo-2-acido carboxílico (Trolox), ou antioxidantes potenciais, a

produção de cor é suprimida proporcionalmente à concentração de antioxidantes (RAGAE; ADBEL-AAL; NOAMAN, 2006).

A atividade de sequestro do radical $ABTS^{\cdot+}$ pelos extratos metanólico e aquoso foi significativamente diferente ($p \leq 0,05$), sendo que o extrato metanólico evidenciou, a semelhança do experimento com o radical $DPPH^{\cdot}$, a maior capacidade sequestrante (Tabela 4).

Ao comparar os resultados do conteúdo de PT e a atividade antioxidante dos extratos observa-se que o elevado conteúdo de PT do extrato metanólico, comparativamente ao extrato aquoso, não revelou igual proporcionalidade em relação à capacidade antioxidante destes. Vários autores têm demonstrado a existência de uma forte relação positiva entre o teor de fenólicos totais e a capacidade antioxidante de diversos alimentos (VELIOGLU et al., 1998; VISON et al., 1998; KAUR; KAPOOR, 2002; ABDILLE et al., 2005), porém tal fato não tem sido evidenciado em outros estudos (KAHKONEN et al., 1999; ISMAIL; MARJAN; FOONG, 2004; MELO et al., 2008).

Em função disto, os resultados obtidos sugerem que a atividade antioxidante dos extratos de *I. paraguariensis* em estudo não pode ser predita somente por sua composição em polifenóis, de modo que assume-se que outras classes de metabólitos secundários (i.e., carotenóides e flavonóides), além dos compostos fenólicos, poderiam contribuir em alguma extensão para a elevada capacidade antioxidante do extrato aquoso.

Além da presença nos extratos de outros fitoquímicos, a estrutura química do componente ativo tem influência sobre a eficácia do antioxidante natural, uma vez que a posição e o número de hidroxilas presentes na molécula dos polifenóis é um fator relevante para esta atividade. Segundo Shahidi, Janitha e Wanasundara (1992), a orto-dihidroxilação contribui marcadamente para a capacidade antioxidante do composto. Assim, a capacidade antioxidante de um extrato não pode ser explicada apenas com base em seu teor de fenólicos

totais, já que a caracterização da estrutura do(s) composto(s) ativo(s) presentes no extrato também é necessária (HEINONEN; LEHTONEN; HOPIA, 1998).

Adicionalmente, os resultados indicam a necessidade de um maior número de pesquisas de forma a elucidar em sua totalidade os componentes químicos que contribuem para a atividade antioxidante total e para determinar a relação entre atividade antioxidante e diferentes compostos da erva-mate.

3.5 Metilxantinas do pó de mate

A análise cromatográfica dos extratos em estudo revelou a ausência de teofilina nas amostras, enquanto cafeína e teobromina foram detectadas, em acordo com estudos anteriores em erva-mate (REGINATTO et al., 1999; SALDAÑA et al., 2002; GNOATTO et al., 2007).

As concentrações de metilxantinas determinadas para o pó de mate foram de 1,01 % b.s. para cafeína e 0,10 % b.s. para teobromina. Estes níveis estão dentro do intervalo de concentração encontrados em folhas de *Ilex paraguariensis* (MAZZAFERA, 1994). Além disso, o conteúdo total de metilxantinas (1,11 % b.s.) é semelhante aos encontrados em estudos anteriores para folhas de *I. paraguariensis* (1,10-1,85 % b.s.) (BALASSAT; DARBOUR; FERRY, 2001).

Neste estudo, o teor de cafeína do pó de mate foi superior ao detectado por Jackes et al. (2007) em chá de folhas de mate e inferior ao encontrado por Monteiro e Trugo (2005) em amostras de café. Cabrera, Giménez e López, (2003) analisaram o conteúdo de cafeína em 45 amostras, incluindo chá fermentado e não fermentado de diversas áreas geográficas; os valores de cafeína variaram de 0,75 a 8,60 %.

É bem conhecido que os parâmetros envolvidos no processo de extração, tais como tamanho da amostra, a solubilidade de compostos bioativos no solvente utilizado, bem como

as condições de crescimento da planta e características genéticas influenciam no conteúdo final encontrado de metilxantinas (REGINATTO et al., 1999; ASTILL et al., 2001; DA CROCE, 2002; CARDOZO JR. et al., 2007; GNOATTO et al., 2007; JACKES et al., 2007).

As metilxantinas têm mostrado atividades biológicas interessantes como, por exemplo, estimulantes do sistema nervoso central e centros respiratórios e ação diurética (KIKATANI; WATANABE; SHIBUYA, 1993; MAZZAFERA, 1994). Strassmann et al. (2008), consideram que as metilxantinas em conjunto com outros compostos ativos da erva-mate, como os compostos fenólicos, podem provocar um efeito indutor no início dos processos de formação de vasos sanguíneos em embriões de *Gallus domesticus*, o que sugere potencial terapêutico e/ ou profilático em casos de distúrbios cardiovasculares e isquemia.

3.6 Taninos do pó de mate

Taninos são compostos fenólicos poliméricos que normalmente estão ligados a macromoléculas e com uma conhecida atividade antioxidante (SOARES, 2002; HECK; MEJIA, 2007).

O conteúdo de taninos (expresso em equivalentes de catequina) do pó de mate (0,29 g/100g) foi inferior ao encontrado em amostras de erva-mate (0,51 - 0,57 g/100g) determinado por Donaduzzi et al., (2003), em amostras de folhas de erva-mate (12 – 22 g/100g) determinada por Borille; Reissmann; Freitas, (2005) e em amostras de folhas de erva-mate nativas, 5 anos e de 15 anos (1,30 – 8,30 g/100g) determinada por Pagliosa et al., (2009). Tais diferenças podem estar ligadas à idade das folhas, procedência, insolação e mecanismo de defesa contra herbivoria (BORILLE; REISSMANN; FREITAS, 2005). O teor de taninos em leguminosas varia entre 0 e 2 g/100g, valores semelhantes aos encontrados no pó de mate.

4 CONCLUSÃO

O pó de mate, um resíduo importante e ainda não valorizado, mostrou ser uma interessante fonte de metilxantinas e compostos fenólicos, com uma proeminente atividade antioxidante.

A análise dos óleos voláteis da amostra permitiu a identificação de onze constituintes com predominância dos sesquiterpenos, sendo o cariofileno o composto majoritário.

O consumo de pó de mate contribui significativamente para a ingestão de antioxidantes, fornecendo grandes quantidades dos ácidos 4,5 DCQ, 5 - cafeoilquinico, gálico e tanino, com efeitos biológicos potencialmente benéficos para a saúde humana. Portanto, sugere-se que resíduos do processamento da erva-mate poderão vir a ser utilizados como complemento na dieta humana e como ingrediente com propriedades funcionais, no entanto com a previsão de dosagens adequadas segundo estudos toxicológicos a serem encaminhados.

Estudos futuros são necessários para avaliar com precisão a biodisponibilidade desses compostos, bem como as variações decorrentes da matéria-prima e dos processos produtivos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDILLE, M.D.H.; SINGH, R.P.; JAYAPRAKASHA, G.K.; JENA, B.S. Antioxidant activity of the extracts from *Dillenia indica* fruits. **Food Chemistry**, v.90, p.891-896, 2005.

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography, mass spectroscopy**. 4th Ed. Carol Stream: Allured, c 2007. viii, 804p.

ADOM, K. K.; LIU, R. H. Antioxidant activity of grains. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 6182-6187, 2002.

ANESINI, C.; FERRARO, G.; FILIP, R. Peroxidase-like activity of *Ilex paraguariensis*. **Food Chemistry**, v. 97, p. 459–464, 2006.

ASOLINI, F. C.; TEDESCO, A. M.; CARPES, S. T.; FERRAZ, C.; ALENCAR, S. M. de. Atividade antioxidante e bacteriana dos compostos fenólicos dos extratos de plantas usadas como chás. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, p. 209-215, 2006.

ASTILL, C.; BIRCH, M. R.; DACOMBE, C.; HUMPHEEY, P. G.; MARTIN, P. T. Factors affecting the caffeine and polyphenol content of black and green tea infusions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5340-5347, 2001.

BALTASSAT, F.; DARBOUR, N.; FERRY, S. (1985). Studies on the purine content of caffeine drugs. **Plant Medicine Phytotherapy**, v. 19, p. 195-203, 2001.

BARBOSA, L. C. A. **Química orgânica: uma introdução para as ciências agrárias e biológicas**. Viçosa: UFV, 1998. p. 354.

BASTOS, D. H. M., SALDANHA, L. A., CATHARINO, R. R., SAWAYA, A. C. H. F., CUNHA, I. B. S., CARVALHO, P. O. & EBERLIN, M. N. Phenolic antioxidants identified by ESI-MS from yerba maté (*Ilex paraguariensis*) and green tea (*Camelia sinensis*) extracts. **Molecules**, v. 12, p. 423-432, 2007.

BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M.; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 19, p. 538–543, 2006a.

- BASTOS, D. H. M.; FORNARI, A. C.; QUEIROZ, Y. S.; TORRES, E. A. F. S. Bioactive compounds content of chimarrão infusions related to the moisture of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, p. 399-404, 2006b.
- BENGOECHEA, M. L.; SANCHO, A. I.; BARTOLOMÉ, B.; ESTRELLA, I.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; HERNÁNDEZ, M. T. Phenolic Composition of Industrially Manufactured Purées and Concentrates from Peach and Apple Fruits. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 45, p. 4071-4075, 1997.
- BIXBY, M.; SPIELER, L.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A. *Ilex paraguariensis* extracts are potent inhibitors of nitrosative stress: A comparative study with green tea and wines using a protein nitration model and mammalian cell cytotoxicity. **Life Sciences**. v. 77 p. 345–358, 2005.
- BORILLE, Â. M. w.; REISSMANN, C. B.; FREITAS, R. J. S. Relação entre compostos fitoquímicos e o nitrogênio em morfotipos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Boletim Ceppa**, v. 23, p. 183-198, 2005.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm-Wiss Technology**, v. 22, p. 25-30, 1995.
- BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v. 40, p. 393–405, 2007.
- CABRERA, C.; GIMÉNEZ, R.; LÓPEZ, M. C. Determination of tea components with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4427-4435, 2003.
- CARDOZO JR, E. L.; FERRARESE-FILHO, O.; FILHO, L. C.; FERRARESE, M. DE L. L.; DONADUZZI, C. M.; STURION, J. A. Methylxanthines and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) progenies grown in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, p. 553-558, 2007.

CHENG, S. ; LIU, J. Y.; HSUI, Y. R.; CHANG, S. T. Chemical polymorphism and antifungal activity of essential oils from leaves of different provenances of indigenous cinnamon (*Cinnamomum osmophloeum*). **Bioresource Technology**, v. 97, 306 – 312, 2006.

CLIFFORD, M.N., RAMIREZ-MARTINEZ, J.R. Chlorogenic acids and purine alkaloids contents of mate (*Ilex paraguariensis*) leaf and beverage. **Food Chemistry**, v.35, p. 13–21, 1990.

DA CROCE, D. M. Características físico-químicas de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) no estado de Santa Catarina. **Ciência Florestal**, v. 12, p. 107-113, 2002.

DECHAMPS, F. C.; RAMOS, L. P. Método para a determinação de ácidos fenólicos na parede celular de forragens. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, p. 1634-639, 2002.

DONADUZZI, C. M.; JUNIOR, E. L. C.; DONADUZZI, E. M., SILVA, M. M.; STURION, J. A.; CORREA, G. Variação nos teores de polifenóis totais e taninos em dezesseis progênes de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) cultivadas em três municípios do Paraná. **Arquivo Ciência Saúde Unipar**, v. 7, p. 129-134, 2003.

DORMAN, H. J. D.; SURAI, P.; DEANS, S. G. In vitro antioxidant activity of a number of plant essential and phytoconstituents. **Journal Essential Oil Research**, v. 12, p. 296-300, 2000.

FARAH, A.; DONANGELO, C. M.; Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, v. 18, p. 23-36, 2006.

FARAH, A.; MONTEIRO, M.; DONANGELO, C. M.; LAFAY, S. Chlorogenic Acids from Green Coffee Extract are Highly Bioavailable in Humans. **The Journal of Nutrition**, v. 138, p. 2309 – 2315, 2008.

FILIP, R.; LOPEZ, P.; GIBERTI, G.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Phenolic compounds in seven South American *Ilex* species. **Fitoterapia**, v. 72, p. 774-778, 2001.

FILIP, R.; LOTITO, S. B.; FERRARO, G.; FRAGA, C. G.; Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition Research**, v. 20, p. 1437-1446, 2000.

FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 3597-3604, 2000.

FURLONG, E. B.; COLLA, E.; BORTOLATO, D. S.; BAISCH, A. L. M.; SOUZA-SOARES, L. A. de. Avaliação do potencial de compostos fenólicos em tecidos vegetais. **Vetor**, v.13, p. 105-114, 2003.

GERTSCH, J.; LEONTI, M.; RADUNER, S.; RACZ, I.; CHEN, J.; XIE, X.; ALTMANN, K.; KARSAK, M.; ZIMMER, A. Beta-caryophyllene is a dietary cannabinoid. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, p. 9099 – 9104, 2008.

GNOATTO, S. C. B.; BASSANI, V. L.; COELHO, G. C.; SCHENKEL, E. P. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae). **Química Nova**, v. 30, p. 304–307, 2007.

GORZALCZANY, S.; FILIP, R.; ALONSO, M. R.; MINO, J.; FERRARO, G. E.; ACEVEDO, C. Choleric effect and intestinal propulsion of ‘mate’ (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 75, p. 291 – 294, 2001.

GOTLIEB, O. R., MAGALHÃES, M. T. Modified distillation trap. **Chemist Analyst**, v. 49, p. 114, 1960.

GUGLIUCCI, A.; BASTOS D. H. M. Chlorogenic acid protects paraoxonase 1 activity in high density lipoprotein from inactivation caused by physiological concentrations of hypochlorite. **Fitoterapia**. Doi. [10.1016/j.fitote.2009.01.001](https://doi.org/10.1016/j.fitote.2009.01.001).

HECK; MEJIA. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, p. 138-151, 2007.

HECK, C. I.; SCHMALKO, M.; MEJIA, E. G. de. Effect of Growing and Drying Conditions on the Phenolic Composition of Mate Teas (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 56, p. 8394-8403, 2008.

HENRIQUE, A. T.; SIMÕES-PIRES, C. A.; APEL, M. A. Óleos essenciais: importância e perspectivas terapêuticas. In: YUNES, R. A.; CECHINEL-FILHO, V. **Química de produtos**

naturais, novos fármacos e a moderna farmacognosia. Itajaí: Editora da UNIVALI, 2007, p. 210 – 235.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Banco de dados – Sistema IBGE de Recuperação Automática. Disponível em <http://www.sidra.ibge.gov.br> Acesso em: 25 fev. 2009.

ISMAIL, A.; MARJAN, Z.M.; FOONG, C.W. Total antioxidant activity and phenolic content in selected vegetables. **Food Chemistry**. v.87, p.581-586, 2004.

JACQUES, R. A.; KRAUSE, L. C.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V.; CARAMÃO, E. B. Influence of drying methods and agronomic variable on the chemical composition of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil) obtained from high pressure CO₂ extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 10081– 10085, 2007.

JAYAPRAKASHA, G. K.; JAGAN, M. L.; SAKARIAH, K. K. Volatile constituents from *Cinnamomum zeylanicum* fruit stalks and their antioxidant activities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51(15), p. 4344-4348, 2003.

JATAN, I. B.; MUHAMMAD, K.; NEE, C. C.; AYOP, N.; AHMAD, A. S.; AISHAH, S.; BAKAR, A.; ALI, N. A. M. Constituents of the leaf and bark oils of *Cinnamomum subavenium* Miq. **Journal Essential Oil Research**, v. 17, p. 281 – 283, 2005.

KAHKONEN, M.P.; HOPIA, A.I.; VUORELA, H.J.; RAUHA, J-P.; PIHLAJA, K.; KUJALA, T.S.; HEINONEN, M. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v.47, p.3954-3962, 1999.

KAUR, C.; KAPOOR, H.C. Anti-oxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. **International Journal of Food Science and Technology**. v.37, p.153-161, 2002.

KAWAKAMI, M., KOBAYASHI, A. Volatile constituents of green mate and roasted mate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 39, p. 1275–1279, 1991.

KHOKHAR, S.; MAGNUSDOTTIR, S. G. M. Total phenol, catechin, and caffeine contents of teas commonly consumed in United Kingdom. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 565-570, 2002.

KIKATANI, T.; WATANABE, Y.; SHIBUYA, T. Different effects of methylxanthines on central serotonergic postsynaptic neurons in a mouse behavioral model. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 44, p. 457-461, 1993.

KUBO, I.; MUROI, H.; HIMEJIMA, M. Antibacterial activity against *Streptococcus mutans* of mate tea flavor components. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 41, p. 107-111, 1993.

KUSUMOTO, D.; SUZUKI, K. Spatial distribution and time-course of polyphenol accumulation as a defense response induced by wounding in the phloem of *chamaecyparis obtusa*. **New phytologist**, v. 159, p. 167 – 173, 2003.

LINDSAY, J.; LAURIN, D.; VERREAULT, R.; HÉBERT, R.; HELLIWELL, B.; HILL, G. H.; MCDOWELL, I. Risk Factors for Alzheimer's Disease: A Prospective Analysis from the Canadian Study of Health and Aging. **American Journal of Epidemiology**, v. 156, p. 445 – 453, 1992.

LIU, L.; SUN, Y.; LAURA, T.; LIANG, X.; YE, H.; ZENG, X. Determination of polyphenolic content and antioxidant activity of kudingcha made from *Ilex kudingcha* C.J. Tseng. **Food Chemistry**, v.112, p. 35–41, 2009.

MACHADO, C. C. B.; BASTOS, D. H. M.; JANZANTTI, N. S.; FACANALI, R.; MARQUES, M. O. M.; FRANCO, M. R. B. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Química Nova**, v. 30, p. 513-518, 2007.

MAZZAFERA, P. Caffeine, theobromine and theophylline distribution in *Ilex paraguariensis*. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 6, p. 149– 151, 1994.

MELO, E. DE A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G. DE; NASCIMENTO, R. J. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmaceutica**. v. 44, p. 193- 201, 2008

MOLINA, J. E.; MOLINA, J. E; **El mate arte y traición**. Buenos Aires, Argentina: Eguiguren, 2004, 72p.

MONTERO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos comerciais de café torrado. **Química Nova**, v. 28, p. 637– 641, 2005.

MORAIS, S. A. de L.; AQUINO, J. de T.; NASCIMENTO, P. DO M.; NASCIMENTO, DO E. A. CHANG, R. Compostos bioativos e atividade antioxidante do café conilon submetido a diferentes graus de torra. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 237-331, 2009.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 41, p. 1523–1542, 2006.

NICVA-CANO, M. J.; RUBIO-BARROSO, S.; SANTOS-DELGADO, M. J. Determination of PAH in food samples by HPLC with fluorimetric detection following sonication extraction without sample clean-up. **Analyst**, v. 126, p. 1326, 2001.

PAGLIOSA, C. M.; PEREIRA, S. M.; VIEIRA, M. A.; COSTA, L. A.; TEIXEIRA, E.; AMBONI, R. D. de M. C.; AMANTE, E. R. Bitterness in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **Journal of Sensory Studies**, v. 24, p. 415-426, 2009.

PAGLIOSA, C. M.; Caracterização Química dos Resíduos dos Ervais e Folhas in natura de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). 2009. Dissertação em Ciência dos Alimentos, UFSC, Florianópolis SC.

PANG, J.; CHOI, Y.; PARK, T. *Ilex paraguariensis* extract ameliorates obesity induced by high-fat diet: Potential role of AMPK in the visceral adipose tissue **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 476, p. 178-185, 2008.

PINELO, M.; RUBILAR, M.; JEREZ, M.; SINEIRO, J.; NÚÑEZ, M. J. Effect of solvent, temperature, and solvent-to-solid ratio on the total phenolic content and antiradical activity of extracts from different components of grape pomace. **Food Chemistry**, v. 85, p. 267-273, 2004.

PRICE, M. L.; SCOYOC, S. V.; BUTLER, L. G. A critical evaluation of the vanillin reaction as an assay for tannin in sorghum grain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 26, p. 1214-1218, 1978.

PREDIGER, R. D. S.; FERNANDES, M. S.; WOPEREIS, D. R. S.; PEREIRA, V. S.; BOSSE, T. S.; SILVA, C. B. da.; CARRADORE, R. S.; MACHADO, M. S.; RACANICCI, A. M. C.; DANIELSEN, B.; SKIBSTED, L. H. Mate (*Ilex paraguariensis*) as a source of water extractable antioxidant for use in chicken meat. **European Food Research Technology**, v. 227 p. 255–260, 2008.

QUEFFÉLEC, C.; BAILLY, F.; MBEMBA, G.; MOUSCADET, J.; HAYES, S.; DEBYSER, Z.; WITVROUW, M.; COTELLE, P. Synthesis and antiviral properties of some polyphenols related to salvia genus. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 18, p. 4736-4740, 2008.

RAGAEI, S.; ABDEL-AAL, E-S.M.; NOAMAN, M. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. **Food Chemistry**, v. 98, p. 32–38, 2006.

RAMIREZ-MARES, M. V.; CHANDRA, S.; MEJIA, E. G. In vitro chemopreventive activity of *Camellia sinensis*, *Ilex paraguariensis* and *Ardisia compressa* tea extracts and selected polyphenols. **Mutation Research**. v. 554, p. 53–65, 2004.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biological Medicine**, v. 26, p. 1231-1237, 1999.

REDDY, N. R.; PIERSON, M. D.; SATHE, S. K.; SALUNKHE, D. K. **Phytates in Cereals and Legumes**. Boca Raton, Florida. 1989. 152p.

REGINATTO, F. H.; ATHAYDE, M. L.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Methylxanthines accumulation in *Ilex* species caffeine and theobromine in erva-mate (*Ilex paraguariensis*) and other *Ilex* species. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.10, p. 443–446, 1990.

REHMAN, S.; BHATTI, H. N.; IQBAL, Z.; RASHID, U. Essential oil composition of commercial black tea (*Camellia sinensis*). **International Journal of Food Science and Technology**. v. 43, p. 346 – 350, 2008.

RICCO, R. A.; WAGNER, M. L.; GIBERTI, G. C.; GURNI, A. A. Leaf anthocyanins of *Ilex paraguariensis* St. Hil. **Acta Pharmaceutica Bonaerense**, v. 14, p. 87–90, 1995.

ROBB, C. S.; GELDART, S. E.; SEELENBINDER, J. A.; BROWN, P. R.. Analysis of green tea constituents by HPLC-FTIR. **Journal Liquid Chromatography Related Technologies**, v. 25, p. 787–801, 2002.

RUSAK, G.; KOMES, D.; LIKIC, S.; HORZ'IC, D.; KOVAC, M. Phenolic content and antioxidative capacity of green and white tea extracts depending on extraction conditions and the solvent used. **Food Chemistry**, v. 110, p. 852–858, 2008.

SALDAÑA, M. D. A.; ZETZL, C.; MOHAMED, R. S.; BRUNNER, G. Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, mate leaves, and cocoa beans using supercritical dioxide and ethanol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4820–4826, 2002.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M. R.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917-928, 2001.

SANTOS, B. R.; PAIVA, R.; CASTRO, E. M. de.; CARDOSO, M. G.; REZENDE, R. K. S.; PAIVA, P. D. de O. Aspects of the anatomy and essential oil in leaves of pindaíba (*Xylopia brasiliensis* Spreng.) **Ciência Agrotecnica**, v. 28, p. 345-349, 2003.

SHAHIDI, F.; JANITHA, P.K.; WANASUNDARA, P.D. Phenolic antioxidants. *CRC-Crit. Rev. Food Science and Nutricion*. v.32, n.1, p.67-103, 1992.

SANTOS, S. da C.; MELLO, J. C. P. de Taninos In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J. C. P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. (Org). *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. Porto Alegre: Editora da Universidade; Florianópolis: EdUFSC, p. 323-354, 1999.

SCHULDT, E. Z.; BET, Â. C.; HORT, M. A.; IANSSEN, C.; MARASCHIN, M; CKLESS, K.; RIBEIRO-DO-VALLE, R. M. An ethyl acetate fraction obtained from a Southern Brazilian red wine relaxes rat mesenteric arterial bed through hyperpolarization and NO-cGMP pathway. **Vascular Pharmacology**, v. 43, p. 62-68, 2005.

SILVA BRUM, L. F.; EMANUELLI, T.; SOUZA, D. O.; ELIZABESTISKY, E. Effects of linalool on glutamate release and uptake in mouse cortical synaptosomes **Neurochemical Research**, v. 26, p. 191 – 194, 2001.

SILVA, E. L. DA, NEIVA, T. J. C., SHIRAI, M., TERAQ, J., ABDALLA, D. S. P. Acute ingestion of yerba mate infusion (*Ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation. **Food Research International**, v. 41, p. 973–979, 2008.

SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C. M. O.; SCHENKEL, E. P.; GOSMANN, G.; MELLO, J.C.P.; MENTZ, L. A.; PETROVICK, P. R. **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 2º ed. Editora Universidade/UFRGS /Editora da UFSC, Porto Alegre / Florianópolis, 2004. 467 – 495p.

SIMON, B. F. de.; PÉREZ-ILZARBE, J.; HERNANDEZ, T.; GÓMEZ-CORDOVÉS, C.; ESTRELLA, I. Importance of Phenolic Compounds for the Characterization of Fruit Juices. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.40, p. 1531-1535, 1992.

SINGLETON, V. L. ROSSI, J.A. Colorimetric of total phenolic with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **AM. Journal Enology Viticulture**, v. 16, p. 144-58, 1965.

SLAVIN, M., CHENG, Z., LUTHER, M., KENWORTHY, W., YU, L. Antioxidant properties and phenolic, isoflavone, tocopherol and carotenoid composition of Maryland-grown soybean lines with altered fatty acid profiles. **Food Chemistry**, v. 114, p. 20–27, 2009.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidants. **Revista de Nutrição**, Campinas, v.15, p. 71-81, 2002.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. Botânica sistemática: guia ilustrado, baseado em APG II, Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2005.

STRASSMANN, B. B.; VIEIRA, A. R.; PEDROTTI, E. L.; MORAIS, H. N. F.; DIAS, P. F.; MARASCHIN, M. N. N. Quantitation of methylxanthinic alkaloids and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis*) and their effects on blood vessel formation in chick embryos. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 8348 – 8353, 2008.

STREIT, N. M.; HECKTHEUER, L. H. R.; CANTO, M. W.; MALLMANN, C. A.; STRECK, L., PARODI, T. V.; CANTERLE, L. P. Relation among taste-related compounds (phenolics and caffeine) and sensory profile of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Chemistry**. v. 102, p. 560–564, 2007.

TURKMEN, N.; SÁRI, F.; VELIOGLU, Y. S. Effects of extraction solvents on concentration and antioxidant activity of black and black mate tea polyphenols determined by ferrous and Folin-Ciocalteu methods. **Food Chemistry**, v. 99, p. 835-841, 2006.

VELIOGLU, Y.S.; MAZZA, G.; GAO, L.; OOMAH, B.D. Antioxidant activity and total phenolics in selected fruits, vegetables and grain products. **Journal Agricultural and Food Chemistry**. v.46, p.4113-4117, 1998.

VISON, J.A.; HAO, Y.; SU, X.; ZUBIK, L. Phenol antioxidant quantity and quality in foods: vegetables. **Journal Agricultural and Food Chemistry**. v. 46, p. 3630-3634, 1998.

VIEIRA, M. A.; ROVARIS. A. A.; MARASCHIN, M.; SIMAS, K. N.; PAGLIOSA, C. M.; PODESTÁ, R.; AMBONI, R. D. M. C.; BARRETO, P. L. M.; AMANTE, E. R. Chemical characterization of candy made of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) residue. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 56, p. 4637–4642, 2008.

YAO, L. H. JIANG, Y.M; CAFFIN, N.; D'ARCY, B.; DATTA, N.; LUI, X.; Singanusong, R.; Xu, Y. Phenolic compounds in tea from Australian supermarkets. **Food Chemistry**, v. 96, p. 614- 620, 2006.

YOSHIMOTO, M.; YAHARA, S.; OKUNO, S.; ISLAM, M. S.; ISHIGURO, K.; YAMAKAWA, O. Antimutagenicity of mono-, di-, and tricaffeoylquinic acid derivatives isolated from sweetpotato (*Ipomoea batatas* L.) leaf. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 66, p. 2336–2341, 2002.

ZHU, K.; CORDEIRO, M. L.; ATIENZA, J.; ROBINSON, W. E.; CHOW, S. A. Irreversible inhibition of human immunodeficiency virus type 1 integrase by dicaffeoylquinic acids. **Journal of Virology**, v. 73, p. 3309–3316, 1999.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BALAS DE RESÍDUO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)

Parte deste trabalho foi apresentado na forma de resumo no 9º Congresso Nacional da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição – SBAN, São Paulo, Outubro de 2007 (ANEXO H).

Parte deste trabalho foi apresentado na forma de resumo no I Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais – SBAF, São Paulo – SP, Junho de 2008 (ANEXO I).

Parte deste trabalho foi apresentado na forma de resumo no 1º Simpósio Internacional sobre Yerba Mate y Salud, Montevideo, Uruguai UG, Outubro de 2008 (ANEXO J).

Artigo completo publicado “Chemical characterization of candy made of erva-mate (*Ilex Paraguariensis* A. St. Hil.) residue”. *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 4637-4642 (ANEXO K).

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE BALAS DE RESÍDUO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades químicas dos resíduos do processamento da erva-mate (pó de mate) e também avaliar o desempenho de balas com adição deste resíduo em relação à aceitabilidade e intenção de compra dos consumidores. O pó de mate apresentou elevados teores de fibra alimentar (59,14 g/100g), cinzas totais (5,67 g/100g), e polifenóis totais (11,51 g/100g). A suplementação de balas com pó de mate provocou um aumento significativo no conteúdo de polifenóis, fibras e minerais das balas de mate. O conteúdo de fibra alimentar das balas de mate variou de 5,7 a 6,29 % em base seca. A incorporação de pó de mate aumentou a dureza das balas e produziu resultados desejáveis em relação as suas características nutricionais. Os testes sensoriais indicaram que as balas de mate foram aceitas e aprovadas em relação à intenção de compra.

Palavras-chave: erva-mate, resíduos, composição química, balas de mate, aceitabilidade.

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CANDY MADE OF ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) RESIDUE

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the chemical properties of the residues from mate processing (mate powder) and also to determine the candy-making performance with addition of residues from erva-mate on consumers' acceptance and purchase intent of this new product. The candies containing different amounts of mate powder were evaluated through overall acceptability test and purchase intent. Mate powder showed high contents of dietary fiber (59.14 g/100g), total ash (5.67 g/100g), and total polyphenols (11.51 g/100g). The supplementation of mate powder caused significant increases in polyphenol and mineral contents of mate candies. The total dietary fiber content of the mate candies ranged from 5.7 to 6.29 % on a dry matter basis. The incorporation of mate powder increased the hardness of the candies and produced desirable results in their nutritional characteristics. The sensory tests indicated that mate candies were acceptable and approved in relation to purchase intent.

Keywords: Erva-mate; residue; chemical composition; mate candies; acceptability

1 INTRODUÇÃO

A *Ilex paraguariensis* A. Saint Hilaire é uma cultura economicamente importante na região da América do Sul. Sua ocorrência pode ser natural ou cultivada nas regiões do Brasil, Paraguai e Argentina (FILIP et al., 2001). O produto comercial, conhecido como “mate”, “erva-mate” ou “yerba-mate” é utilizado no preparo de várias bebidas, como o “chimarrão”, “tererê”, bebidas refrescantes e chás (SOUZA; LORENZI, 2005). Sua popularidade está aumentando nos EUA, Canadá e Europa (FILIP et al., 2001).

A erva-mate além de apresentar propriedade estimulante do sistema nervoso central atribuída aos conteúdos de alcalóides metilxantínicos como a cafeína, também é conhecida por apresentar compostos com propriedades antioxidantes, tais como os ácidos (poli)fenólicos (SALDAÑA; MAZZAFERA; MOHAMED, 1999; SALDAÑA et al., 2002; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; DELADINO et al., 2007). Outros efeitos da erva-mate têm sido relatados para explicar seu uso popular como hepatoprotetor, colerético, diurético, hipocolesterolêmico, antireumático, anti-trombótico, e anti-inflamatório. (GORZALCZANY et al., 2001; SCHINEL; FANTINELLI; MOSCA, 2005; MENDES; CARLINI, 2007; PANG; CHOI; PARK, 2008; SILVA et al., 2008).

Durante a etapa de trituração da erva-mate os talos com maior granulometria não são adicionados ao produto final, de forma que estes talos e algumas folhas são novamente triturados, adequando-os para a introdução no produto comercial. Nesta segunda etapa de trituração, são gerados resíduos de baixa granulometria, denominados pó de mate, os quais não são adicionados ao produto final e são frequentemente, descartados. No entanto, não existem informações na literatura científica sobre a caracterização deste resíduo e/ou sua aplicação como ingrediente. Portanto, considerando os conhecidos benefícios da erva-mate

para a saúde humana, os resíduos do processamento da erva-mate podem ter várias aplicações, os quais poderiam aumentar o consumo desta matéria-prima e, conseqüentemente, aumentar o seu mercado.

O resíduo da erva-mate emerge como uma alternativa para o desenvolvimento de novos produtos e de agregação de valor aos resíduos da indústria, que normalmente são desprezados. Além da valorização de resíduos, o estímulo ao consumo do mate, confronta com o regionalismo na forma tradicional, no preparo do chimarrão. O desenvolvimento de novos produtos de fácil consumo pode ser uma importante alternativa para a aplicação do pó de mate. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades químicas dos resíduos do processamento da erva-mate e também determinar o desempenho de balas com adição de resíduos de erva-mate em relação à aceitabilidade e intenção de compra deste produto.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

O resíduo da etapa de trituração da *I. paraguariensis* A. St. Hil. (pó de mate), que consiste de talos e algumas folhas de erva-mate com granulometria muito fina (*ca.* 100 mesh), foi fornecido por três indústrias processadoras de erva-mate, localizadas no município de Catanduvas, Santa Catarina.

As amostras foram homogeneizadas e congeladas ($- 40 \pm 2^{\circ}\text{C}$) em congelador de placas (Frigostrelle, model PF-5), embaladas a vácuo em embalagem de polietileno de alta densidade revestida com alumínio e estocada ($- 20 \pm 2^{\circ}\text{C}$) até a realização das análises.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico ou cromatográfico. Para as análises foram usados Folin-Ciocalteu, carbonato de sódio, 2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS^{•+}), 6-hidroxi-2,5,7,8-tetr-metilcromo-2-carboxílico (Trolox), cafeína, teobromina, teofilina, ácido caféico (ácido 3,4 dihidroxicinâmico), ácido gálico, ácido ferúlico e ácido *p*-cumárico obtidos da Sigma Chemical Co. (St Louis, MO, EUA), ácido 5 - cafeoilquinico da Fluka (Índia), e ácido siríngico, ácido da Acros Organics (China) e o ácido 4,5 dicafeoilquínico (ácido 4,5 isoclorogênico) da Chengdy Biopurify Phytochemicals Ltd.

2.2 Microscopia óptica do pó de mate

As análises microscópicas do pó de mate foram realizadas conforme procedimento descrito pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005).

2.4 Análises químicas do pó de mate e balas de mate

Os teores de umidade, resíduo mineral fixo (cinzas totais), lipídeos e proteínas (N x 6,25) foram determinados de acordo com os métodos recomendados pela *Association of Official Analytical Chemists* 925.09, 923.03, 920.85 e 920.87, respectivamente (AOAC, 2005). O teor de fibras totais, solúveis e insolúveis foi determinado por método enzimático-gravimétrico (método 991.43 - AOAC, 2005). Carboidratos totais foram determinados por diferença (AOAC, 2005). O valor energético (Kcal) foi obtido pela aplicação dos fatores de conversão 4, 9 e 4 para cada grama de proteína, lipídeo e carboidrato, respectivamente (WATT; MERRILL, 1999).

2.5 Determinação de minerais do pó de mate e balas de mate

Os minerais foram determinados por meio do método 985.35 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2005).

Os teores de cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e alumínio (Al) foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (espectrofotômetro Perkin-Elmer Analyst 300). Óxido de lantânio foi adicionado às soluções ácidas de cinzas e às soluções padrão em proporção final de 1 % (m/v) para evitar possíveis interferências na determinação de Ca e Mg. Potássio (K) e sódio (Na) foram determinados por fotometria de chama (B262 Micronal) e o teor de fósforo (P) foi avaliado por espectrofotometria UV-VIS (Hitachi modelo U-1800), empregando método da AOAC (2005). Os minerais foram quantificados a partir de soluções padrão de concentrações conhecidas.

2.6 Determinação do conteúdo de (poli)fenóis totais (PT) do pó de mate e balas de mate

Extratos foram preparados a partir da mistura de 2 g de amostra com metanol 80 % (v/v), sonicados (frequência 25 KHz), em banho termostaticado (Maxi Clear 1650 A), por 15 minutos, filtrados e transferidos para frascos âmbar, sob atmosfera de nitrogênio, e mantidos em freezer ($-20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) até a realização das análises.

O conteúdo de PT do extrato metanólico foi determinado de acordo com o método de Folin-Ciocalteu modificado (SINGLETON; ROSSI, 1965). A reação foi composta de 1,0 mL de extrato, 5,0 mL de água destilada, 0,5 mL do reagente de Folin-Ciocalteu e 1,0 mL de carbonato de sódio 5 % e armazenados em frascos opacos. Os frascos foram agitados e deixados em repouso durante 60 min. A absorbância da cor azul resultante foi medida a 725 nm em um espectrofotômetro UV-visível (Hitachi modelo U-1800). O conteúdo de PT foi expresso em equivalentes de ácido gálico (GAE), em gramas por 100 g de base seca (b.s.).

2.7 Determinação da capacidade antioxidante do pó de mate e das balas de mate

A capacidade de sequestro de radicais livres dos extratos foi determinada pelo método utilizando o cátion radical $\text{ABTS}^{\bullet+}$ (2,2-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina- 6-acido sulfônico). A capacidade de sequestro do radicais livres do cátion $\text{ABTS}^{\bullet+}$ foi realizada através da reação de 7 μM de ABTS com 2,45 μM de persulfato de potássio por 12 a 16 h, no escuro, à temperatura ambiente. A redução da absorbância do ABTS a 754 nm (absorbância inicial = $0,7 \pm 0,02$) na presença de um antioxidante foi monitorada por 7 min. Trolox (0-600 M) foi utilizado como antioxidante padrão (controle positivo) para a curva de calibração e os resultados foram expressos em equivalente de μM Trolox de atividade antioxidante por grama de biomassa seca (RE et al., 1999).

2.8 Determinação de metilxantinas do pó de mate e balas de mate

As amostras (15 g) foram mantidas em ebulição durante 10 minutos, com 150 mL de solução de ácido sulfúrico 20 % (v/v). Os extratos foram neutralizados com solução de hidróxido de amônio a 50 % (v/v), filtrados e posteriormente extraídos com clorofórmio: isopropanol (3: 1, v/v). A fração orgânica foi concentrada em evaporador rotativo (Tecnal, TE – 211) sob vácuo, dando origem ao extrato de metilxantinas. Os resíduos foram ressuspensos em fase móvel e submetidos à cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (REGINATTO et al., 1999).

Alíquotas (10 µL/amostra) foram injetadas em um cromatógrafo líquido (Shimadzu LC-10) equipado com coluna de fase reversa (Shim-pack C18, 4,6 mm x 250 mm, 5µm partícula), termo-estabilizada a 30°C com detector UV-visível (Shimadzu SPD 10A, $\lambda = 272$ nm) e sistema processador de dados. A fase móvel utilizada foi uma solução de acetonitrila: ácido fórmico 0,1 % (15: 85 v/v) (ROBB et al., 2002) com fluxo de 1,0 mL/min. Antes da injeção, as amostras foram centrifugadas (5.000 rpm/10 min). Curvas de calibração de cada um dos padrões (caféina, teobromina e teofilina) foram preparadas para efeito da análise quantitativa.

2.9 Características físicas das balas de mate

O rendimento das balas foi determinado pela diferença entre o peso das balas antes e após o cozimento.

As balas contendo diferentes concentrações de pó de mate (0,4; 0,8 e 1,2 %) foram avaliadas quanto ao parâmetro de textura, utilizando um analisador de textura modelo LFRA 1000 (Brookfield Engineering, London, England). As amostras individuais de balas foram

colocadas sobre uma plataforma e a sonda anexa ao instrumento foi ajustada para um nível de penetração de 50 % da altura original da bala. A dureza das balas foi avaliada utilizando sonda cilíndrica de 39 mm de diâmetro com as seguintes condições de teste: velocidade pré-teste, teste e pós-teste de 1 mm/s. O pico absoluto de força foi considerado a característica de dureza das balas (BOURNE, 2002).

As medidas de cor das balas de mate foram realizadas utilizando colorímetro Minolta Chroma Meter CR-400 (Konica Minolta, Japão) com iluminação D65, ângulo de visão de 10°. Os valores médios para L* (luminosidade), a* (vermelho a verde), b* (amarelo a azul), Chroma $[(a^*2 + b^*2)^{1/2}]$ e ângulo hue $[\tan^{-1}(b^*/a^*)]$ foram determinados de acordo com o sistema CIE Lab. Os valores médios da cor da superfície das balas foram avaliados. Os parâmetros de cor foram determinados em triplicata e foram realizadas três medidas em cada amostra.

2.10 Microbiologia do pó de mate e das balas de mate

As análises microbiológicas foram realizadas conforme procedimentos descritos pela *American Public Health Association* (APHA, 2001), constando da contagem de coliformes a 45°C, *Salmonella* sp e *Bacillus cereus*. Os resultados foram comparados com os estipulados pela Portaria número 354 de 18 de julho de 1996 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (BRASIL, 2005).

2.11 Aceitabilidade e intenção de compra das balas de mate

O protocolo de pesquisa foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa com Seres Humanos da Universidade Federal de Santa Catarina (Protocolo n° 224/07- ANEXO L) e

todos os consumidores assinaram um termo de consentimento livre e esclarecido antes da participação.

O teste de aceitabilidade global foi realizado de acordo com Meilgaard, Civille e Carr, (2007). As análises foram realizadas no quinto dia após a elaboração das balas, por 100 julgadores voluntários, ambos os sexos, não treinados e com idade entre 17 e 62 anos, consumidores usuais de balas. As amostras foram avaliadas quanto à aceitabilidade global utilizando escala hedônica facial de 5 pontos, ancorada nos extremos 1: desgostei extremamente e 5: gostei extremamente. A intenção de compra foi avaliada utilizando escala de cinco pontos, “definitivamente compraria” a “definitivamente não compraria” correspondendo ao maior e menor escore “5” e “1”, respectivamente (ANEXO M) (MEILGAARD; CIVILLE; CARR, 2007).

2.12 Análise Estatística

Todas as análises foram conduzidas em triplicata e os dados expressos como médias \pm desvios padrões (DP). Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), ao nível de 5 % de significância, seguido pelo teste de Tukey para comparação das médias. Correlações entre a atividade antioxidante e teor de polifenóis totais também foram investigadas. O coeficiente de variação experimental foi determinado pela análise de variância (ANOVA) ao nível de 5 % de significância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Microscopia óptica do pó de mate

A amostra apresentou ausência de matérias macroscópicas (insetos e outros animais, bem como seus excrementos, objetos rígidos, pontiagudos e ou cortantes prejudiciais à saúde humana) e ausência de matérias microscópicas (insetos e seus fragmentos, pêlos de roedor, larvas e parasitos prejudiciais à saúde humana), satisfazendo os padrões de qualidade quanto aos parâmetros de microscopia, segundo a resolução RDC nº 175 de 2003 (BRASIL, 2003).

3.2 Análises químicas do pó de mate e balas de mate

A composição química do pó de mate e das balas de mate está demonstrada na Tabela 1. Os conteúdos de lipídeos e proteínas do pó de mate foram inferiores ao encontrado para erva-mate como relatado por Esmelindro et al. (2002). Os resultados das análises químicas revelaram que o pó de mate é uma fonte importante de fibras alimentares, principalmente fibras insolúveis. O pó de mate apresentou maior conteúdo de fibra alimentar total (59,14 % b.s) do que erva-mate comercial (21,89 % b.s), conforme relatado por Esmelindro et al. (2002) e níveis mais elevados do que os relatados para outros alimentos ricos em fibras, tais como o farelo de trigo, farelo de arroz e cevada (SUDHA; VETRIMANI; LEELAVATHI, 2006). O consumo de cerca de 10 g de pó de mate proporcionaria cerca de 24 % da exigência de fibra alimentar (25 g/dia), como recomendado pela *Food and Agriculture Organization/World Health Organization* para indivíduos adultos (FAO, 1973). Assim, o pó

de mate parece ser uma alternativa interessante para a formulação de alimentos com alto teor de fibra.

Tabela 1 - Composição química (g/100g) de pó de mate^A e balas contendo pó de mate (base seca).

Componentes	pó de mate	Tipos de bala		
		0,4 ^B	0,8 ^B	1,2 ^B
Umidade	8,01 ± 0,09b	21,29 ± 0,43a	21,19 ± 0,19a	20,10 ± 0,37a
Cinzas	5,67 ± 0,02d	0,03 ± 0,01c	0,06 ± 0,01b	0,10 ± 0,02a
Lipídeos	3,76 ± 0,09d	0,03 ± 0,01c	0,05 ± 0,02b	0,07 ± 0,02a
Proteínas	9,77 ± 0,06d	0,06 ± 0,01c	0,13 ± 0,01b	0,16 ± 0,01a
Fibra alimentar total	59,14 ± 0,19d	5,70 ± 0,08c	6,08 ± 0,10b	7,29 ± 0,10a
Fibra solúvel	5,79 ± 0,09b	5,43 ± 0,04a	5,46 ± 0,06a	5,48 ± 0,05a
Fibra alimentar insolúvel	53,35 ± 0,3d	0,27 ± 0,04c	0,62 ± 0,23b	1,00 ± 0,15a
Carboidrato*	13,66 ± 0,12d	72,92 ± 0,36c	72,51 ± 0,32b	71,31 ± 0,22a
Energia (Kcal 100 g) ⁻¹	127,56 ± 1,21d	292,81 ± 1,38c	290,93 ± 1,50b	286,45 ± 1,01a

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Quantidade de pó de mate em balas (%).

*Calculado por diferença.

Valores médios ± DP de determinações em triplicata.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey. Coeficiente de Variação < 4,2.

Resíduos da agroindústria têm sido tradicionalmente descartados; no entanto, há uma tendência em pesquisas procurando novas fontes de fibra alimentar (RODRÍGUEZ et al., 2006; VIEIRA et al., 2008). Ingredientes ricos em fibras têm muitas características que influenciam as propriedades funcionais dos alimentos (NELSON, 2001). Além disso, o consumo desses alimentos ricos em fibras tem sido extensivamente estudado no que diz respeito aos benefícios para a saúde (MALKKI, 2001).

O pó de mate mostrou ser também uma fonte de cinzas totais, o que reflete sobre o conteúdo de mineral, demonstrado na Tabela 2. O teor de cinzas totais da amostra de pó de

mate é semelhante ao encontrado em pesquisas anteriores em *I. paraguariensis*, o qual está em torno de 5,07 a 6,60 % b.s. (GUTKOSKI et al., 2001; ESMELINDRO et al., 2002).

Suplementação de balas com pó de mate em níveis crescentes aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) o conteúdo de cinzas totais, lipídeos, fibras totais e proteína; no entanto os teores de carboidratos e energia diminuíram como pode ser observado na Tabela 1.

Os valores de fibra alimentar total de balas de mate variaram de 5,7 a 7,29 % b.s., níveis semelhantes aos relatados para alimentos ricos em fibra (SILVA et al., 2001; KRUGER et al., 2003; VIEIRA et al., 2008). Em contraste ao que ocorre com o consumo de balas tradicionais (GEBHARDT; THOMAS, 2002), o consumo de balas de mate poderia contribuir para a ingestão diária de fibra alimentar.

Em relação aos elementos minerais, foi verificada a presença de nove elementos: Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, P, Mn, e Zn, que são considerados essenciais para o metabolismo de organismos vivos (DE ANGELS, 1977) (Tabela 2). Os minerais são importantes para o crescimento, desenvolvimento e preservação de tecidos do corpo. (VELASQUEZ-MELENDEZ; SALAS MARTINS; CYERBATO, 1997). Os minerais encontrados em maior quantidade no pó de mate foram K e Ca e os mesmos têm sido encontrados em grandes quantidades em erva-mate (HEINRICHS; MALAVOLTA, 2001; GIULIAN et al., 2007). Estes minerais são essenciais para a alimentação humana, os quais desempenham um importante papel na formação de ossos, dentes, e tecidos do corpo humano (COZZOLINO, 2005).

Tabela 2 - Conteúdo de minerais (mg/100g) de pó de mate^A e balas contendo pó de mate (base seca).

Componentes	pó de mate	Tipo de bala		
		0,4 ^B	0,8 ^B	1,2 ^B
Alumínio	32 ± 1a	0,14 ± 0,00d	0,30 ± 0,03c	0,53 ± 0,02b
Cálcio	899 ± 11a	3,96 ± 0,03d	8,43 ± 0,03c	13,02 ± 0,40b
Ferro	31 ± 1a	0,14 ± 0,00d	0,30 ± 0,00c	0,49 ± 0,02b
Potássio	118 ± 6a	0,52 ± 0,01d	1,15 ± 0,03c	1,80 ± 0,03b
Magnésio	314 ± 4a	1,38 ± 0,01d	3,03 ± 0,02c	4,50 ± 0,04b
Manganês	91 ± 3a	0,40 ± 0,00d	0,87 ± 0,04c	1,40 ± 0,03b
Potássio	919 ± 11a	4,04 ± 0,03d	8,88 ± 0,20c	13,55 ± 0,20b
Sódio	10,8 ± 0,5a	0,09 ± 0,00d	0,15 ± 0,03c	0,19 ± 0,04b
Zinco	7,0 ± 0,1a	0,07 ± 0,00d	0,13 ± 0,20c	0,18 ± 0,03b

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Quantidade de pó de mate em balas (%)

Valores médios ± DP de determinações em triplicata.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey. Coeficiente de Variação < 5,1.

Os valores de Zn e Mg encontrados no pó de mate de 7,0 e 314 mg/100g b.s., respectivamente, servem como ativadores essenciais em uma série de reações metabólicas catalisadas por enzimas (BELITZ; GROSCH; SCHIEBERLE, 2004) e são, portanto, elementos muito importantes para a reprodução e crescimento (COZZOLINO, 2005). O conteúdo de Zn observado no pó de mate é superior ao observado em outros chás como o verde e preto (CABRERA; GIMENEZ; LÓPEZ, 2002) e semelhante aos níveis observados nas folhas de mate (GIULIAN et al., 2007).

O Fe encontrado em pó de mate, 31 mg/100g b.s., é um importante micronutriente para nutrição humana e este elemento tem sido largamente utilizado para fortificação dos alimentos em programas no Brasil devido às elevadas taxas de anemia (TORRES et al., 1996).

O valor de 10,8 mg/100g b.s. encontrado para o Na, é superior ao encontrado em erva-mate comercial (HEINRICHS; MALAVOLTA, 2001). Este mineral regulariza o sistema muscular e as funções cardíacas em associação com o potássio (FRANCO, 1998).

A fortificação de balas com diferentes níveis de pó de mate causou um aumento significativo ($p \leq 0,05$) no teor de minerais em balas de mate, principalmente K (Tabela 2). Portanto, o pó de mate parece ser uma interessante fonte de minerais.

Apesar do alto conteúdo de minerais no pó de mate, não significa que todos os minerais presentes estão disponíveis para o consumidor, devido à existência de compostos com fatores antinutricionais, associados por exemplo, as fibras, que podem afetar a sua disponibilidade.

3.3 Conteúdo de (poli)fenóis totais (PT) e atividade antioxidante do pó de mate e balas de mate

O conteúdo de PT e a atividade antioxidante do pó de mate e das balas de mate estão apresentados na Tabela 3. O pó de mate apresentou maiores teores de PT (11,51 % b.s.) do que valores relatados para erva-mate comercial por outros autores de 10,71 % b.s. (ANESINI; FERRARO; FILIP, 2006) e 6,21 % b.s. (DELADITO et al., 2007).

Tabela 3 - Conteúdo de polifenóis totais (PT) e capacidade antioxidante de pó de mate^A e balas contendo pó de mate (base seca).

	pó de mate	Tipo de bala		
		0,4 ^B	0,8 ^B	1,2 ^B
PT (g/100g)	11,51 ± 1,02a	0,12 ± 0,00d	0,18 ± 0,00c	0,27 ± 0,01b
ABTS ^C	371,58 ± 4,18a	4,05 ± 0,87d	6,31 ± 0,64c	7,58 ± 0,96b

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Quantidade de pó de mate em balas (%)

^C Capacidade de sequestrar radicais livres a 7 min (μM Trolox/g).

Valores médios \pm DP de determinações em triplicata.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey. Coeficiente de Variação $< 5,7$.

Grande parte dos sólidos encontrados em infusões de mate, está constituída de compostos polifenólicos, conforme determinado pelo método Folin-Ciocalteu. Esta fração está composta principalmente por ácidos fenólicos tais como ácido 5 - cafeoilquinico e ácido caféico (CARINI et al., 1998), os quais são efetivos antioxidantes (BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007). Propriedades antioxidantes são encontradas em bebidas comumente utilizadas (erva-mate, chá verde, chá preto, vinho tinto e rose, suco de laranja) e estão positivamente correlacionadas com o conteúdo de PT encontrado. Estudos têm sugerido o papel dos compostos fenólicos como a principal fonte de antioxidantes naturais em alimentos de origem vegetal (HAGERMAN et al., 1998).

Propriedades antioxidantes de extratos metanólicos de pó de mate e balas foram avaliados com base na medida da atividade de sequestro de radicais livres cátion pelo método ABTS. Todas as amostras apresentaram significativa atividade antioxidante sobre o radical ABTS.

O ABTS tem uma cor relativamente estável, azul-esverdeada, o qual é medida a 600-700 nm. Na presença de um antioxidante como o Trolox ou potencial antioxidante, tais como antioxidante dos extratos, a intensidade da cor será suprimida em certa medida, proporcionalmente à concentração de antioxidantes (RAGAEE et al., 2006).

Adição de pó de mate provocou um aumento significativo ($p \leq 0,05$) em relação ao conteúdo de polifenóis e também na capacidade antioxidante de balas de mate (Tabela 3).

O aumento do teor de polifenóis dos extratos de balas de mate resultou em um aumento da capacidade antioxidante. As balas de mate contendo 0,4 % do pó de mate apresentaram os menores conteúdos polifenólicos e capacidade antioxidante entre as três formulações, devido à menor concentração de pó de mate nas balas.

Correlações significativas foram observadas entre PT e atividade antioxidante ($R = 0,926$), indicando o papel dos compostos polifenólicos em inibir os radicais livres e radicais cátion ABTS no âmbito destes sistemas. Estes resultados sugerem que os compostos polifenólicos dessas amostras podem ser capazes de seqüestrar os radicais livres formados em sistemas biológicos.

3.4 Metilxantinas do pó de mate e balas de mate

Os dados quantitativos de metilxantinas estão demonstrados na Tabela 4. Teofilina não foi detectada na amostra, enquanto cafeína e teobromina foram encontradas, o que está de acordo com os resultados reportados para erva-mate (REGINATTO et al., 1999; SALDAÑA et al., 1999; GNOATTO et al., 2007). Os valores determinados para metilxantinas do pó de mate foram 1,01 % b.s. para a cafeína e 0,10 % b.s. para a teobromina. Estes mesmos níveis foram relatados em variedades de *I. paraguariensis* (MAZZAFERA, 1994). O conteúdo total de metilxantinas (1,11 % b.s.) é semelhante ao encontrado em trabalhos anteriores (1,10 - 1,85 % b.s.) em folhas de *I. paraguariensis* (BALASSAT; DARBOUR; FERRY, 1984).

Tabela 4 - Conteúdo de cafeína e teobromina (mg/100g) de pó de mate^A e balas contendo pó de mate (base seca).

	pó de mate	Tipo de bala		
		0,4 ^B	0,8 ^B	1,2 ^B
Cafeína	1013 ± 40 ^a	5,0 ± 2,4 ^d	9,0 ± 3,5 ^c	18 ± 5 ^b
Teobromina	100 ± 21 ^a	0,4 ± 0,5 ^d	0,7 ± 0,2 ^c	1,0 ± 0,4 ^b

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Quantidade de pó de mate em balas (%).

Valores médios ± DP de determinações em triplicata.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey. Coeficiente de Variação < 3,8.

Neste estudo, o teor de cafeína do pó de mate foi superior ao determinado por Jackes et al. (2007) em chá de folhas de mate e inferior ao encontrado por Monteiro e Trugo (2005), em café. É conhecido que os parâmetros envolvidos nos procedimentos de extração, como o tamanho da amostra e interferência na solubilidade de compostos bioativos, bem como, condições de crescimento e das características genéticas, influenciam altamente no conteúdo total de substâncias nas plantas (ASTILL et al., 2001; JACQUES et al., 2007).

A adição de pó de mate causou um aumento significativo no conteúdo de metilxantina em balas de mate ($p \leq 0,05$) (Tabela 4), o que indica a possibilidade de consumir compostos funcionais com estas balas.

3.5 Características físicas das balas de mate

A Tabela 5 mostra que os valores de dureza foram dependentes do conteúdo de sólidos das balas. A quantidade de pó de mate adicionado nas balas aumentou significativamente ($p \leq 0,05$) os valores de rendimento e dureza. Com isto se presume que a maior quantidade de sólidos (pó de mate) reduziu o atrito interno nas balas, devido a mais rígida microestrutura da matriz.

Tabela 5 - Características físicas de rendimento e dureza de balas contendo pó de mate^A.

	Tipo de bala		
	0,4 ^B	0,8 ^B	1,2 ^B
Rendimento (%)	70 ± 0,7c	72 ± 0,8b	74 ± 0,9a
Dureza (g)	263,55 ± 24,20c	359,54 ± 23,47b	420,11 ± 25,90a

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Quantidade de pó de mate em balas (%)

Valores médios ± DP de determinações em triplicata.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey. Coeficiente de Variação < 4,5.

Os valores de dureza das balas de mate foram superiores aqueles determinados por Izzo; Stahl; Tuazon (1995), que obtiveram valores de 200 g em balas formuladas com celulose gelana, e foram inferiores aos encontrados por Fadini et al. (2003) e por Garcia e Penteadó (2005), que obtiveram valores variando de 1000-20000 g para as balas formuladas com e sem gelana e de 1400 a 1800 g para balas fortificadas com adição de vitaminas.

Os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* , C^* e h) de balas de mate estão apresentados na Tabela 6. A cor das balas é uma das primeiras características percebida pelo consumidor e afeta diretamente a aceitabilidade do produto. Nenhuma das balas de mate mostrou diferença em relação aos parâmetros L^* , C^* , h e b^* . As balas de mate mostraram diferença significativa ($p \leq 0,05$) em relação à cor verde (a^*), mostrando maior coloração verde, de acordo com a adição de pó de mate. Todas as formulações produziram balas de mate com ângulos em torno de 90°, indicando que a cor das balas foi mais verde ($h = 88-111$) do que marrom ($h = 40 - 75$) ou amarela ($h = 64$).

Tabela 6 - Cor de balas contendo pó de mate^A.

	Tipo de bala		
	0,4 ^B	0,8 ^B	1,2 ^B
<i>L</i> *	28,57 ± 0,54a	29,17 ± 0,57a	28,52 ± 0,64a
<i>a</i> *	- 0,07 ± 0,05a	- 0,13 ± 0,03b	-0,24 ± 0,0c
<i>b</i> *	7,4 ± 0,39a	7,47 ± 0,23a	7,37 ± 0,29a
Chroma (<i>C</i> *)	7,32 ± 0,41a	7,13 ± 0,38a	7,44 ± 0,28a
Hue angle (<i>h</i>)	91,44 ± 2,44a	91,70 ± 2,15a	91,21 ± 1,33a

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Quantidade de pó de mate em balas (%)

Valores médios ± DP de determinações em triplicata.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey. Coeficiente de Variação < 3,1.

3.6 Microbiologia das balas de mate

O procedimento adotado, desde a produção dos resíduos, transporte, pré-elaboração e processamento, deve ser acompanhado por técnicas de boas práticas de produção de alimentos. Os resultados das análises microbiológicas apresentados na Tabela 7 indicam que o processamento foi adequado em todas as etapas.

Tabela 7 - Microbiologia das balas de pó de mate^A.

Microbiologia	
<i>Bacillus cereus</i> (UFC/g) ^B	2,8 x 10 UFC/g
Coliformes a 45°C (NMP/g) ^C	< 3 NMP/g
<i>Salmonella</i> spp	Ausência em 25 g

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B UFC/g – unidade formadora de colônias por grama.

^C NMP/g - número mais provável por grama.

De acordo com a portaria nº 277 de 22 de Setembro de 2005 (BRASIL, 2005) da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária, a erva-mate deve apresentar ausência de

coliformes a 45°C em 1 g, ausência de *Salmonella* spp em 25 g e máximo de 10³/g de *Bacillus cereus*. Portanto, os teores encontrados nas amostras satisfazem os padrões legais de qualidade microbiológica quanto aos parâmetros analisados.

3.7 Aceitabilidade e intenção de compra das balas de mate

Os resultados de aceitabilidade global e intenção de compra estão apresentados na Tabela 8. As três formulações de balas de mate mostraram escores de aceitabilidade mais elevados do que o mínimo aceitável, ou seja, 3 (não gostei nem desgostei), e todas as balas de mate foram classificadas entre "certamente compraria" e "possivelmente compraria", confirmando os resultados em relação à aceitação global.

Tabela 8 - Valores médios para aceitabilidade global e intenção de compra de balas contendo pó de mate^A.

Tipos de bala	Aceitabilidade global ^C	Escala de intenção de compra ^B (%)				
		1	2	3	4	5
0,4 ^D	4,31a	0,00	2,61	23,48	46,09	27,83
0,8 ^D	4,13a	2,61	5,28	26,09	38,26	27,83
1,2 ^D	4,28a	0,00	4,35	30,43	35,65	29,57

^A Resíduo da etapa de trituração da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriundo de três indústrias de processamento do município de Catanduvas, Santa Catarina.

^B Escores de intenção de compra: 5 = certamente compraria, 4 = possivelmente compraria 3 = talvez comprasse/ talvez não comprasse; 2 = possivelmente não compraria; 1 = certamente não compraria.

^C Aceitabilidade global (Escala hedônica de 5 pontos: 1 = desgostei muitíssimo, 3 = indiferente, 5 = gostei muitíssimo).

^D Quantidade de pó de mate em balas (%)

Valores médios ± DP de determinações de 100 julgadores.

Os valores médios na mesma linha, seguidos por letras distintas, são significativamente diferentes ($p \leq 0,05$), segundo o teste Tukey.

4 CONCLUSÃO

O pó de mate apresenta conteúdo apreciáveis de minerais, polifenóis totais e fibra alimentar total, com uma predominância de fibra alimentar insolúvel, sendo uma matéria prima de interesse quando se busca a formulação de produtos benéficos à saúde humana. O uso do pó de mate em concentrações de 0,4 a 1,2 % (m/m), na formulação de balas mostrou-se positivo, conforme indicação de aceitação global e intenção de compra, com aumento do valor nutritivo. Assume-se que os resíduos da erva-mate podem ser usados como um complemento em dietas humanas e como um ingrediente funcional em alimentos formulados, como as balas de mate, agregando valor aos resíduos gerados no processamento da erva-mate. Estudos futuros poderiam investigar estratégias para melhorar a qualidade sensorial de balas contendo níveis mais elevados de pó de mate.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANESINI, C.; FERRARO, G.; FILIP, R. Peroxidase-like activity of *Ilex paraguariensis*. **Food Chemistry**, v. 97, p. 459–464, 2006.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official methods of the AOAC International**, 18th ed. Maryland: AOAC, 2005.

APHA, American Public Health Association- APHA. **Compendium of Methods of the Microbiological Examination of Foods**, 4^o th Edition. Washington DC., 2001, 676 p.

ASTILL, C.; BIRCH, M. R.; DACOMBE, C.; HUMPHREY, P. G.; MARTIN, P. T. Factors affecting the caffeine and polyphenol content of black and green tea infusions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5340–5347, 2001.

BALTASSAT, F.; DARBOUR, N.; FERRY, S. Étude du contenu purique de drogues a caffeine: I. Le maté: *Ilex paraguariensis* Lamb. **Plant Medicinal Phytotherapy**, v. 18, p. 195–203, 1984.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. In *Food Chemistry*, 3rd ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2004.

BOURNE, M. **Food Texture and Viscosity. Concept and Measurements**; Academic Press: New York, 2002.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução n^o 175, de 08 de julho de 2003. Aprova Regulamento Técnico de Avaliação de Matérias Macroscópicas e Microscópicas prejudiciais à saúde humana em alimentos embalados. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 10 de julho de 2003.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução n^o 277, de 22 de setembro de 2005. Aprova Regulamento Técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 de setembro de 2005.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, v. 40, p. 393–405, 2007.

BUDINI, R.; TONELLI, D.; GIROTTI, S. Analysis of total polyphenols using the Prussian blue method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 3698–3703, 1980.

CABRERA, C.; GIMÉNEZ, R.; LÓPEZ, M. C. Determination of tea components with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4427–4435, 2003.

CARINI, M.; FACINO, R. M.; ALDINI, M.; CALLONI, M.; COLOMBO, L. Characterization of phenolic antioxidants from mate (*Ilex paraguariensis*) by liquid chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Rapid Commun. Mass Spectrometry**, v. 12, p. 1813–1819, 1998.

COZZOLINO, S. M. F. *Biodisponibilidade de Nutrientes*; Barueri: São Paulo, Brazil, 2005; pp 878.

De ANGELS, R. C. Fisiologia da nutrição: fundamentos para nutrição e para desnutrição. *EDASRT*, v. 2, p. 55–76, 1977.

DELADINO, L.; ANBINDER, P. S.; NAVARRO, A. S.; MARTINO, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. **Carbohydrate Polymero**, v. 71, p. 126–134, 2007.

FAO/WHO. Energy and Protein Requirements. Nutrition Meeting Report Series 51; Food and Agriculture Organization: Rome, Italy, 1973. *Technical Report Series 522*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1973.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, p. 199–204, 2002.

FADINI, A. L.; FACCHINI, F.; QUEIROZ, M. B.; ANJOS, V. D. DE A.; YOTSUYANAGI, K. Influência de diferentes ingredientes na textura de balas moles produzidas com e sem goma gelana. **Boletim Ceppa**, v. 21, p. 131–140, 2003.

FILIP, R.; LOPEZ, P.; GIBERTI, G.; COUSSIO, J.; FERRARO, G. Phenolic compounds in seven South American *Ilex* species. **Fitoterapia**, v. 72, p. 774–778, 2001.

FRANCO, L. **Tabela de Composição de Alimentos**, 9th ed.; Atheneu: São Paulo, Brazil, 1998.

GARCIA, T.; PENTEADO, M. V. C. Qualidade de balas de gelatina fortificadas com vitaminas A, C e E. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** v. 25, p. 743–749, 2005.

GEBHARDT, S. E.; THOMAS, R. G. Nutritive Value of Foods; Home and Garden 72; U.S. Department of Agriculture: Bethesda, MD, 2002; pp 70-76.

GIULIAN, R.; SANTOS, C. E. I.; SHUBEITA, S. DE M.; SILVA, DE L. M.; DIAS, J. F.; YONEAMA, M. L. Elemental characterization of commercial mat tea leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hi.) before and after hot water infusion using ion beam techniques. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 741–746, 2007.

GNOATTO, S. C. B.; BASSANI, V. L.; COELHO, G. C.; SCHENKEL, E. P. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae). **Química Nova**, v. 30, p. 304–307, 2007.

GORZALCZANY, S.; FILIP, R.; ALONSO, M. R.; MINÕ, J.; FERRARO, G. E.; ACEVEDO, C. Choleric effect and intestinal propulsion of ‘mate’ (*Ilex paraguariensis*) and its substitutes or adulterants. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 75, p. 291–294, 2001.

GUTKOSKI, L. C.; SCHULZ, J. G.; SAMPAIO, M. B.; SILVA, D. DA R. Avaliação de parâmetros físicos e químicos de marcas de erva-mate processada em diferentes épocas. **B. Ceppa**, v. 19, p. 95–104, 2001.

HAGERMAN, A. E.; RIEDL, K. M.; JONES, G. A.; SOVIK, K. N.; RITCHARD, N. T.; HARTZFELD, P. W.; RIECHEL, T. L. High molecular weight plant phenolics (tannins) as biological antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 46, p. 1887–1892, 1998.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Mineral composition of a commercial product from mate-herb (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). **Ciência Rural**, v. 31, p. 781–785, 2001.

IZZO, M.; STAHL, C.; TUAZON, M. Using cellulose gel and carrageenan to lower fat and calories in confections. **Food Technology**, v. 49, p. 45–49, 1995.

JACQUES, R. A.; KRAUSE, L. C.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V.; CARAMÃO, E. B. Influence of drying methods and agronomic variable on the chemical composition of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil) obtained from high pressure CO₂ extraction. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 10081–10085, 2007.

KRUGER, C. C. H.; COMASSETTO, M. C. G.; CANDIDO, L. M. B.; BALDINI, V. L. S.; SANTTUCCI, M. C.; SGARBIERI, V. C. Biscoito tipo “cookie” e “snack” enriquecidos, respectivamente com caseína obtida por coagulação enzimática e caseinato de sódio. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, p. 81–86, 2003.

LAUFENBERG, G.; KUNZ, B.; NYSTROEM, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementation. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 167–198, 2003.

MALKKI, Y. Physical properties of dietary fiber as keys to physiological functions. **Cereal Foods World**, v. 46, p. 196–199, 2001.

MAZZAFERA, P. Caffeine, theobromine and theophylline distribution in *Ilex paraguariensis*. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 6, p. 149–151, 1994.

MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. **Sensory Evaluation Techniques**, 4th ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; pp 448.

MENDES, R. F.; CARLINI, E. A. Brazilian plants as possible adaptogens: an ethnopharmacological survey of books edited in Brazil. **Journal Ethnopharmacology**, v. 109, p. 493–500, 2007.

MONTERO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos comerciais de café torrado. **Química Nova**, v. 28, p. 637–641, 2005.

NELSON, A. L. Properties of high-fiber ingredients. **Cereal Foods World**, v. 46, p. 93–97, 2001.

PANG, J.; CHOI, Y.; PARK, T. *Ilex paraguariensis* extract ameliorates obesity induced by high-fat diet: Potential role of AMPK in the visceral adipose tissue **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 476, n. 2, p. 178-185, 2008.

RAGAEI, S.; ABDEL-AAL, E.-S. M.; NOAMAN, M. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. **Food Chemistry**, v. 98, p. 32–38, 2006.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; PANNALA, A.; YANG, M.; RICE-EVANS, C. Antioxidant activity applying improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology Medicine**, v. 26, p. 1231–1237, 1999.

REGINATTO, F. H.; ATHAYDE, M. L.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Methylxanthines accumulation in *Ilex* species caffeine and theobromine in erva-mate (*Ilex paraguariensis*) and other *Ilex* species. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 443–446, 1999.

ROBB, C. S.; GELDART, S. E.; SEELNBINDER, J. A.; BROWN, P. R. Analysis of green tea constituents by HPLC-FTIR. **Journal Liquid Chromatography Related Technology**, v. 25, p. 787–801, 2002.

RODRÍGUEZ, R.; JIMÉNEZ, A.; FERNÁNDEZ-BOLANOS, J.; GUILLÉN, R.; HEREDIA, A. Dietary fiber from vegetable products as source of functional ingredients. **Trends Food Science and Technology**, v. 17, p. 3 - 15, 2006.

SALDAÑA, M. D. A.; ZETZL, C.; MOHAMED, R. S.; BRUNNER, G. Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, mate leaves, and cocoa beans using supercritical dioxide and ethanol. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, p. 4820 - 4826, 2002.

SALDAÑA, M. D. A.; MAZZAFERA, P.; MOHAMED, R. S. Extraction of purine alkaloids from mate (*Ilex paraguariensis*) using supercritical CO₂. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 3804 - 3808, 1999.

SCHINEL, A.G.; FANTINELLIB, J. C.; MOSCA, S. M. Cardioprotective effects of *Ilex paraguariensis* extract: evidence for a nitric oxidedependent mechanism. **Clinical Nutritional**, v. 24, p. 360–366, 2005.

SILVA, M. R.; SILVA, M. S.; MARTINS, K. A.; BORGES, S. Utilização tecnológica dos frutos de jatobá-do-cerrado e de jatobá-da-mata na elaboração de biscoitos fontes de fibra alimentar e isentos de açúcares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, p. 176–182, 2001.

SILVA, E. L.; NEIVA, T. J. C.; SHIRAI, M.; TERAOKA, J.; ABDALA, D. S. P. Acute ingestion of yerba mate infusion (*Ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation. **Food Research International**, v. 41, n. 10, p. 973-97, 2008.

SINGLETON, V. L. ROSSI, J.A. Colorimetric of total phenolic with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **AM. Journal Enology Viticulture**, v. 16, p. 144-58, 1965.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. Botânica Sistemática: Guia Ilustrado, Baseado em *APG II*; Instituto Plantarum: Nova Odessa, SP, 2005.

SUDHA, M. L.; VETRIMANI, R.; LEELAVATHI. Influence of fiber from different cereals on the rheological characteristics of wheat flour dough and on biscuit quality. **Food Chemistry**, v. 100, p. 1365–1370, 2006.

TORRES, M. A. A.; LOBO, N. F.; SATO, K.; QUEIROZ, S. S. Fortificação do leite fluido na prevenção e tratamento da anemia carência ferropriva em crianças menores de 4 anos. **Revista Saúde Pública**, v. 30, p. 350–357, 1996.

VELASQUEZ-MELENDZ, G.; SALAS MARTINS, I.; CYERBATO, A. M. Consumo alimentar de vitaminas e minerais em adultos residentes em área metropolitana de São Paulo, Brasil. **Revista Saúde Pública**, v. 31, p. 157–162, 1997.

VIEIRA, M. A.; TRAMONTE, K. C.; PODESTÁ, R.; AVANCINI, S. R. P.; AMBONI, R. D. M. C.; AMANTE, E. R. Physicochemical and sensory characteristics of cookies containing residue from king palm (*Archontophoenix alexandrae*) processing. **International Journal and Food Science Technology** 2008, doi 10.1111/j.1365-2621.2007.01568.x.

WATT, B.; MERRILL, A. L., Composition of Foods: Raw, Processed, Prepared; USDA Nutrient Data Laboratory: Bethesda, MD, 1999.

CONCLUSÃO GERAL

O desperdício de energia, em torno de 80 % na produção do mate, alerta para a necessidade de melhorias no processo, nas etapas de sapeco e secagem.

As elevadas temperaturas praticadas no processamento da erva-mate bem como o contato da matéria-prima com os gases da combustão da lenha agregam HPAs ao produto final.

As condições ambientais das regiões de plantação de erva-mate próximas a rodovias, ou proximidade de outros poluentes gasosos (gases proeminentes da combustão), justificam a presença de HPAs nas matérias primas.

Segundo os resultados apresentados, o resíduo do processamento da erva-mate (pó de mate) apresentou potencial para o enriquecimento de balas, principalmente por sua composição química. Além de rica fonte de fibras dietéticas, minerais e (poli)fenóis, o resíduo demonstrou atividade antioxidante significativa.

Os resultados da pesquisa são bastante promissores para o aproveitamento dos resíduos da indústria de erva-mate e enriquecimento de produtos. Novas pesquisas seriam necessárias para o desenvolvimento de balas contendo maiores proporções de pó de mate e redução do teor de açúcar, como o objetivo de garantir balas com melhor qualidade nutricional, desde que as características sensoriais sejam preservadas. Além disso, o pó de mate abre novas possibilidades para aplicações em outros produtos, a fim de melhorar as opções de mercado aos consumidores e agregar valor aos resíduos do processamento da erva-mate, que tradicionalmente são pouco valorizados.

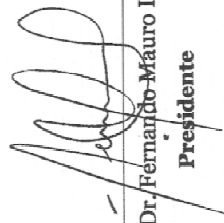
ANEXOS

Anexo A – Resumo apresentado no XII Congresso Latino Americano de Cromatografia -
COLACRO, 2008.

Instituto Internacional de Cromatografia



Certificamos que o trabalho ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM BIOMASSA RESÍDUAL DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE (Ilex paraguariensis) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA de Manoela Alano Vieira; Edna Regina Amante; Renata Dias de M. C. Amboni; Marcelo Maraschin; Cristiane Manfe Pagliosa; Rossana Podestá foi apresentado durante o COLACRO XII, realizado de 28 a 30 de Outubro de 2008 em Florianópolis (SC).*



Prof. Dr. Fernando Máuro Lanças

Presidente

Anexo B - Artigo submetido para *Food Chemistry*.

Dear E. Amante,

Your submission entitled "Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons over the processing stages of erva-mate (*Ilex paraguariensis*) Running title: PAHs in Processing Stages of Erva-mate" has been assigned the following manuscript number: FOODCHEM-D-09-00310.

You may check on the progress of your paper by logging on to the Elsevier Editorial System as an author. The URL is <http://ees.elsevier.com/foodchem/>.

Thank you for submitting your work to this journal.

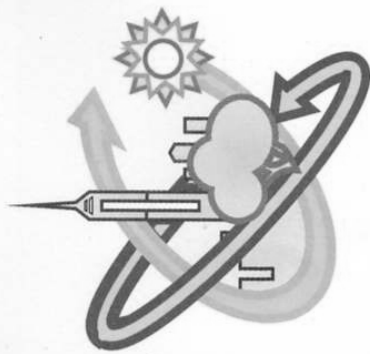
Kind regards,

Liz Wang

Central Administrator

Food Chemistry

Anexo C – Trabalho completo apresentado na forma oral no 2nd International Workshop on
Advances in Cleaner Production, São Paulo – SP, Maio de 2009.



We Certify that

Analysis of phenolic compounds, methylxanthins and antioxidant activity of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) residue: a new potential source of antioxidants

Authored by: M. A. Vieira; M. Maraschin; C. M. Pagliosa; R. D. de M. C. Amboni

was presented in the *2nd International Workshop | Advances in Cleaner Production*, held in São Paulo, Brazil, from 20th to 22nd of May, 2009.

Dr. Biagio F. Giannetti
Conference Chair

Anexo D - Resumo apresentado no XII Congresso Latino Americano de Cromatografia -
COLACRO, 2008.

Associação Internacional de Cromatografia



Certificamos que o trabalho ANÁLISE DE METILXANTINAS DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE (Ilex paraguariensis A. St. Hil.) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA de Manoela Alano Vieira; Edna Regina Amante; Renata Dias de M. C. Amboni; Marcelo Maraschin; Cristiane Manfe Pagliosa; Rossana Podestá; Ângela Angeloni Rovaris foi apresentado durante o COLACRO XII, realizado de 28 a 30 de Outubro de 2008 em Florianópolis (SC).*

Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças
Presidente

Anexo E - Resumo apresentado no XII Congresso Latino Americano de Cromatografia -
COLACRO, 2008.

Instituto Interamericano de Cronoquímica



Certificamos que o trabalho ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM BIOMASSA RESÍDUAL DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA de Manoela Alano Vieira*; Edna Regina Amante; Renata Dias de M. C. Amboni; Marcelo Maraschin; Cristiane Manfe Pagliosa; Rossana Podestá foi apresentado durante o COLACRO XII, realizado de 28 a 30 de Outubro de 2008 em Florianópolis (SC).

Prof. Dr. Fernando Mauro Lanças

Presidente

Anexo F - Artigo submetido para a revista *International Journal of Food Science and Technology*.

22-Jul-2009

Dear Dr. Amante:

Your manuscript entitled "Phytochemical composition and antioxidant properties of mate (*Ilex paraguariensis*) residue (mate powder)" has been successfully submitted online and is presently being given full consideration for publication in the International Journal of Food Science and Technology.

Your manuscript ID is IJFST-2009-04910.

Please mention the above manuscript ID in all future correspondence or when calling the office for questions. If there are any changes in your street address or e-mail address, please log in to Manuscript Central at <http://mc.manuscriptcentral.com/ijfst> and edit your user information as appropriate.

You can also view the status of your manuscript at any time by checking your Corresponding Author Center after logging in to <http://mc.manuscriptcentral.com/ijfst>.

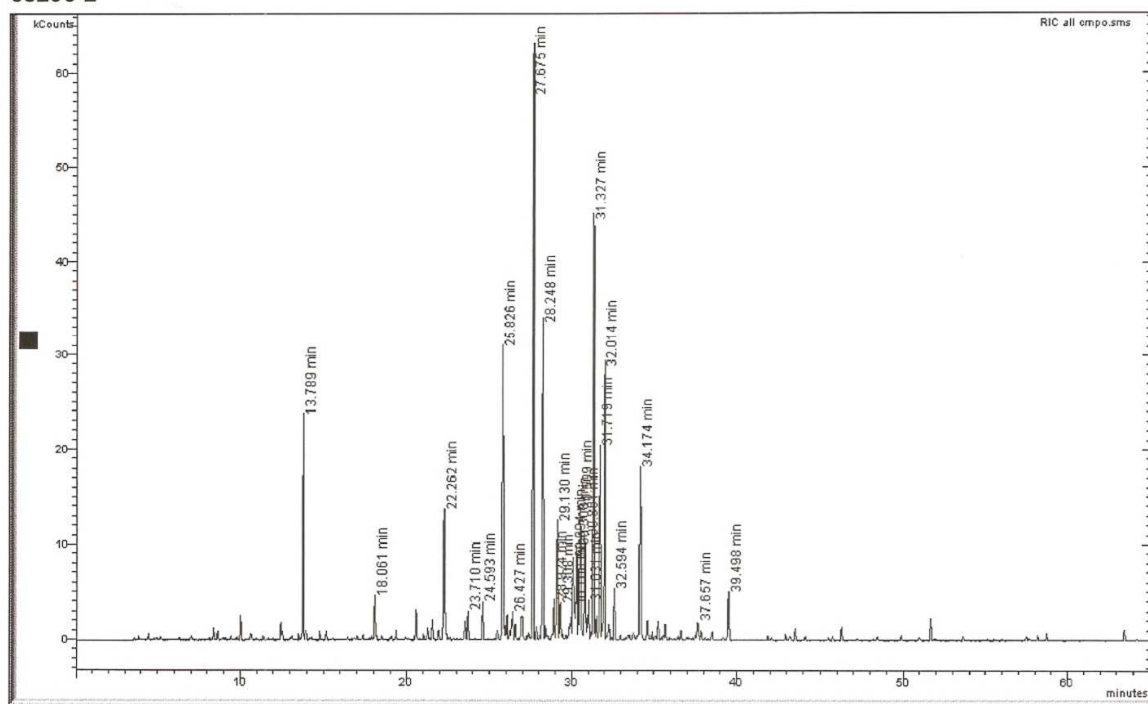
Thank you for submitting your manuscript to the International Journal of Food Science and Technology.

Sincerely,

International Journal of Food Science and Technology Editorial Office

Anexo G - Cromatograma dos constituintes químicos do óleo essências do pó do mate.

68206-2



Anexo H - Resumo apresentado no 9º Congresso Nacional da Sociedade Brasileira de
Alimentação e Nutrição – SBAN, 2007.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE ALIMENTAÇÃO E NUTRIÇÃO-SBAN

Nutrire

REVISTA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE ALIMENTAÇÃO E NUTRIÇÃO
JOURNAL OF THE BRAZILIAN SOCIETY OF FOOD AND NUTRITION

ISSN 1519-8928

Nutrire: rev. Soc. Bras. Alim. Nutr.= J. Brazilian Soc. Food Nutr., São Paulo, SP, v. 32, p. 1-435, outubro 2007



**9º CONGRESSO
NACIONAL DA
SOCIEDADE
BRASILEIRA DE
ALIMENTAÇÃO E
NUTRIÇÃO
SBAN**

**CARGA HORÁRIA:
33 horas**

CERTIFICADO

PS-27-028

Certificamos que o trabalho **ACEITABILIDADE, INTENÇÃO DE COMPRA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BALAS DE ERVA-MATE (ILEX PARAGUARIENSIS)**

participou do **9º Congresso Nacional da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição - SBAN**, realizado no Centro FECOMERCIO de Eventos - São Paulo, de 24 a 27 de outubro de 2007, na qualidade de **Pôster Simples**

Autores: KARINA NUNES DE SIMAS; MANOELA ALANO VIEIRA; ÂNGELA ANGELONI ROVARIS; RENATA D.M.C. AMBONI; MARCELO MARASCHIN; EDNA REGINA AMANTE

São Paulo, 27 de outubro de 2007.

Silvia Maria F. Cozzolino
Silvia Maria Franciscato Cozzolino
Presidente da SBAN

Lilian Cuppari
Lilian Cuppari
Presidente do Congresso



APOIO:



Anexo I - Resumo publicado no 1º Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais - SBAF,
2008.



Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais

Certificado

Certificamos que

Cristiane Manfê Pagliosa

participou como

apresentadora do trabalho intitulado "Capacidade Antioxidante e Teor de Polifenóis de Bolas de Resíduos de Erva-Mate (*Her Paraguariensis*)" e demais autores: Vieira, M. A., Fumas, K. N., Maraschin, M., Amboni, R. D. M. C. e Amante, E. R., no I *Simpósio Internacional de Alimentos Funcionais* promovido pela Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais nos dias 04 e 05 de junho de 2008 no Expo Center Norte, São Paulo - SP.

Frederico Imbeli Apelo
Dra. Jocelene Mastrosdi Salgado – Profa. Titular ESALQ/USP
Presidente da Sociedade Brasileira de Alimentos Funcionais - SBAF.

São Paulo, Junho de 2008.

Anexo J – Resumo publicado no 1º Simpósio Internacional sobre Yerba Mate y Salud, 2008.



**PRIMER SIMPOSIO SOBRE YERBA MATE Y
SALUD**
17 y 18 de Octubre
MONTEVIDEO - URUGUAY

Montevideo, 18 de Octubre de 2008

**Comité
Organizador:**

*Nelson Bracesco
Lourdes Blanc
Carmen Candreva
Mercedes Dell
Magela Cladera
Victoria Brando
Sandra Mai
Eduardo Henderson
Eduardo Dellacassa
Victoria Marquez
Javier Rica*

Comité Científico:

URUGUAY

*Elia Nunes
Patrick Moyna
Horacio Heinzen
Eduardo Migliaro*

USA

*Alejandro Gugliucci
Teresita Menini*

ARGENTINA

Rossana Filip

BRASIL

*Edna Amante
Deborah Bastos
Edson Luiz da Silva
Grace Gossman*

Se deja constancia que el trabajo **CHEMICAL AND SENSORY CHARACTERIZATION OF CANDY MADE OF YERBA-MATE (*Ilex paraguariensis* A. ST. HIL.) RESIDUE**. MANOELA A. VIEIRA, ÂNGELA A. ROVARIS, MARCELO MARASCHIN, KARINA N. DE SIMAS, CRISTIANE M. PAGLIOSA, ROSSANA PODESTA, RENATA D. M. C. AMBONI, PEDRO L. M. BARRETO, EDNA R. AMANTE fue presentado en forma de Poster en el Primer Simposio Internacional sobre Yerba Mate y Salud.



Prof. Alejandro Gugliucci



Prof. Adj. Nelson Bracesco

AnexoK – Artigo completo publicado “Chemical characterization of candy made of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) residue”. J. Agric. Food Chem. 2008, 56, 4637-4642.

Chemical Characterization of Candy Made of Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) Residue

MANOELA A. VIEIRA,[†] ÂNGELA A. ROVARIS,[†] MARCELO MARASCHIN,[§]
 KARINA N. DE SIMAS,[†] CRISTIANE M. PAGLIOSA,[†] ROSSANA PODESTÁ,[#]
 RENATA D. M. C. AMBONI,[†] PEDRO L. M. BARRETO,[†] AND EDNA R. AMANTE^{*,†}

Department of Food Science and Technology, Department of Phytotechny, and Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, Rodovia Admar Gonzaga 1.346, 88034-001 Florianópolis, SC, Brazil

The aim of this work was to evaluate the chemical properties of the residues from erva-mate processing and also to determine the candy-making performance with addition of residues from erva-mate on consumers' acceptance and purchase intent of this new product. The candies containing different amounts of mate powder were evaluated through overall acceptability test and purchase intent. Mate powder showed high contents of dietary fiber, total ash, and total polyphenols. The total dietary fiber content of the mate candies ranged from 5.7 to 6.29% on a dry matter basis. Supplementation with mate powder caused significant increases in polyphenol and mineral contents of mate candies. The incorporation of mate powder increased the hardness of the candies and produced desirable results in their nutritional characteristics. The sensory tests indicated that mate candies were acceptable and approved in relation to purchase intent.

KEYWORDS: Erva-mate; residue; chemical composition; mate candies; acceptability

INTRODUCTION

Economically, *Ilex paraguariensis* A. Saint Hilaire is a very important plant in South America. It is grown naturally and cultivated in southern Brazil, northeastern Argentina, and eastern Paraguay (1). The commercial product made with it, called "mate", "yerba-mate", or "erva-mate" is used in the preparation of several types of beverages, such as "chimarrão", "tererê", soft drinks, and teas (2). Its popularity is increasing in the United States, Canada, and Europe (1).

Erva-mate shows central nervous system stimulant properties attributed to its content of methylxanthine alkaloids such as caffeine and is also known for containing compounds with antioxidant properties, such as phenolic acids (3–6). Other effects of erva-mate have also been reported, and these effects explain its popular use as a hepatoprotective, choleric, diuretic, hypocholesterolemic, antirheumatic, antithrombotic, anti-inflammatory, antiobesity, and antiaging agent (7, 8).

The processing of erva-mate consists of three different phases: (a) a rapid drying process called "sapeco", with the aim of inhibiting enzymatic activity and reducing moisture level; (b) a partial drying stage, which is usually performed in rotating cylinders heated by burning wood; and (c) a further drying and subsequent grinding stage (9).

During the grinding stage of erva-mate processing, the larger twigs are not added to the final product, so these twigs and a little of the ground leaves are ground again to make the twigs smaller. In this second grinding stage, residue is generated from twigs and leaves of very small granulometry (referred to as mate powder), which is not added to the final product and is eventually discarded. However, there is no information available in the literature about this material or its application as a food ingredient. Therefore, because of the known benefits of erva-mate to human health, the residues from erva-mate processing can have several applications, which could increase the consumption of this raw material and, consequently, enhance its market.

Erva-mate residues, therefore, emerge as an alternative to develop new products and to add value to food industry residues that are usually discarded. Thus, the aim of this work was to evaluate the chemical properties of the residues from erva-mate processing and also to determine the candy-making performance with addition of residues from erva-mate on consumers' acceptance and purchase intent of this product.

MATERIALS AND METHODS

Materials. Residues from the grinding stage of *I. paraguariensis* processing (mate powder), which consist of twigs and a few leaves, were supplied by three erva-mate processing industries in Catanduvas, Santa Catarina state, Brazil.

Folin–Ciocalteu, sodium carbonate, gallic acid, 2,2'-azinobis[3-ethylbenzthiazoline sulfonate] (ABTS⁺), 6-hydroxy-2,5,7,8-tetra-

* Corresponding author [fax (55) (48) 3721 99 43; telephone (55) (48) 3721 53 71; e-mail eamante@cca.ufsc.br].

[†] Department of Food Science and Technology.

[§] Department of Phytotechny.

[#] Department of Chemical and Food Engineering.

methylchroman-2-carboxylic acid (Trolox), theobromine, and caffeine were obtained from Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO). The reagents used were of analytical grade.

Preparation of Mate Powder. The residues from *I. paraguariensis* processing were mixed and screened to pass through a 60 mesh sieve (British Standard Screen). The residue, referred to as "mate powder", was packaged in an airtight plastic bag and stored at -18 ± 2 °C until required.

Mate Candy Formulation. The mate candy formulations were prepared by blending the following ingredients: sugar (55.00 g/100 g), water (40.8 mL/100 g), pectin (4.00 g/100 g), ascorbic acid (0.20 g/100 g), and mate powder in different proportions (0.4, 0.8, and 1.2 g/100 g). The ingredients were cooked on a conventional stove at 100 ± 2 °C for 22 min. The dough was manually rolled on a pattern board into sheets of uniform thickness and divided into pieces of about 1.5 cm³. Ten mate candies from each batch of the three cooking replications were analyzed for chemical and physical measurements.

Chemical Analysis of Mate Powder and Mate Candies. Moisture, total ash, lipid, and crude protein ($N \times 6.25$) were determined through AOAC methods (11). Soluble and insoluble dietary fiber contents were determined by enzymatic-gravimetric method (11). Total carbohydrate was calculated by the difference. Energy values (kilocalories) were obtained by applying factors 4, 9, and 4 for each gram of protein, lipid, and carbohydrate, respectively (12).

The concentrations of calcium (Ca), magnesium (Mg), iron (Fe), zinc (Zn), manganese (Mn), and aluminum (Al) were determined through atomic absorption spectrophotometry using a Perkin-Elmer Analyst 300 spectrophotometer. Potassium (K) and sodium (Na) were determined by flame photometry (B262 Micronal) with a scale reading from 0 to 150 mg L⁻¹. Phosphorus (P) was determined by using a UV-vis spectrophotometer (Hitachi model U-1800). Mineral contents were determined according to the method described by the AOAC (11).

Total Polyphenol and Antioxidant Activity of Mate Powder and Mate Candies. Extracts were prepared with 2 g of sample mixed with methanol 80% (v/v) and shaken for 1 h. The extracts were filtered and transferred into an amber bottle and purged with a stream of nitrogen.

The total polyphenol content (TPC) was determined according to a modified Folin-Ciocalteu procedure (13). The appropriate dilutions of extracts were oxidized with Folin-Ciocalteu reagent, and the reaction was neutralized with sodium carbonate. The absorbance of the resulting blue color was measured at 725 nm after 60 min in a UV-vis spectrophotometer (Hitachi model U-1800). The TPC was expressed as gallic acid equivalents in grams per 100 g of dry material.

To determine the antioxidant activity *in vitro*, ABTS was used to assess the free radical scavenging capacity. The free radical cation ABTS was performed through the reaction of 7 mM ABTS with 2.45 mM potassium persulfate for 12–16 h at room temperature in the dark. The decrease of ABTS absorbance at 754 nm (initial absorbance = 0.7 ± 0.02) in the presence of an antioxidant was monitored for 7 min. Trolox (0–600 μM) was used for calibration, and the results were expressed on a micromolar Trolox per gram of dry matter basis (14).

Methylxanthines of Mate Powder and Mate Candies. Samples (15 g each) were boiled for 10 min in an aqueous solution of sulfuric acid 20% (v/v) (150 mL) and then filtered. After being neutralized with a 25% (v/v) ammonium hydroxide aqueous solution, the filtrate was extracted using a chloroform/isopropanol mixture (3:1, v/v). The dried organic phase was concentrated, yielding the methylxanthine extract. This residue was submitted to high-performance liquid chromatography (HPLC) analysis through dilution in the mobile phase (15).

Aliquots (10 μL/sample) were injected into a liquid chromatograph (Shimadzu LC-10) equipped with a reverse-phase column (Shim-pack C₁₈, 4.6 mm i.d. × 250 mm long) thermostated at 30 °C and a UV-visible detector (Shimadzu SPD 10A, λ = 280 nm). An isocratic mobile phase of an acetonitrile/0.1% formic acid (15:85, v/v) mixture (16) was used with a flow rate of 1.0 mL min⁻¹. Prior to injection, all of the samples were centrifuged (5000 rpm/10 min). For quantitative analysis, a standard calibration curve was obtained by plotting the area of peaks against different concentrations (1.0–100.0 μg mL⁻¹; $r^2 =$

0.99) of caffeine. Similarly, for each sample the final concentration of the compounds was determined by average content after three consecutive injections.

Physical Characteristics of Mate Candies. The yield of the mate candies was estimated by difference between the weight results of the mate candies before and after cooking.

The hardness of the mate candies containing 0.4–1.2% of mate powder was measured with a Brookfield Engineering texturometer, model LFRA 1000 (Brookfield Engineering, London, U.K.). The individual samples of mate candies were placed on the platform, the probe was attached to the crosshead of the instrument, and the level of penetration was 50% of their original height. Hardness of the mate candies was measured with a cylindrical probe of 39 mm diameter, and the conditions for texture profile analysis (TPA) were kept at a pretest and post-test speed of 1 mm/s. The absolute peak force was considered as the hardness of the mate candies (17).

Color measurements of mate candies were carried out using a colorimeter Minolta Chroma Meter CR-400 (Konica Minolta) with D₆₅ illuminant and 10° angle of vision. The mean values for L* (lightness), a* (redness to greenness), b* (yellowness to blueness), chroma [(a*² + b*²)^{1/2}] and hue angle [tan⁻¹ (b*/a*)] were determined according to the CIE Laboratory system. The mean values of the top and bottom surface color of each candy were evaluated. Color parameters were determined in triplicate, and 10 measurements were carried out for each sample.

Consumer Acceptance and Purchase Intent of Mate Candies. A total of 100 volunteers, habitual candy consumers (men and women, between 17 and 62 years old), were recruited. Consumer acceptance test was performed according to the methods described by Meilgaard et al. (18) to evaluate the overall acceptability of mate candy samples that had been stored for 5 days in high-density polyethylene bags at room temperature (25 ± 2 °C). A five-point hedonic scale ranking from "dislike extremely" to "like extremely", corresponding to the lowest and highest scores of "1" and "5", respectively, was used.

The purchase intent was also evaluated on a five-point scale from "definitely would not buy" to "definitely would buy" corresponding to the lower and higher scores of "1" and "5", respectively (18).

Statistical Analysis. All analytical determinations were carried out in triplicate. Mean ± SD values were calculated, and the data were subjected to analysis of variance (ANOVA). Tukey's test for multiple comparisons of means was performed to determine differences ($p \leq 0.05$) between treatments. Correlations between antioxidant activity and TPC were also investigated.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical Composition of Mate Powder and Mate Candies. The chemical composition of mate powder and mate candies is shown in Table 1. Lipid and protein contents of mate powder were lower than those of *erva-mate* as reported by Esmelindro et al. (9). The results of the chemical analyses revealed that mate powder is an important source of dietary fiber, mainly insoluble fiber. Mate powder showed higher contents of total dietary fiber (59.14% dm) than commercial *erva-mate* (21.89% dm) as reported by Esmelindro et al. (9) and higher than the levels reported for other high-fiber foods, such as wheat bran, rice bran, and barley bran (19). The consumption of about 10 g of mate powder would provide about 24% of the requirement for dietary fiber (25 g day⁻¹), as recommended by the Food and Agriculture Organization/World Health Organization for adult individuals (20). Thus, mate powder appears to be an interesting alternative in the manufacture of high-fiber foods.

Agronomic byproducts have traditionally been undervalued; however, there is now a trend to search for new sources of dietary fiber (21). High-fiber ingredients have many properties that influence the functional properties of foods (22). In addition, the consumption of these high-fiber foods has been extensively studied with regard to health benefits (23).

Table 1. Chemical Composition (Grams per 100 g) of Mate Powder^a and Candies Containing Mate Powder (Dry Basis)

component	mate powder	type of candy		
		0.4 ^b	0.8 ^b	1.2 ^b
moisture	8.01 ± 0.09 b	21.29 ± 0.43 a	21.19 ± 0.19 a	21.10 ± 0.37 a
total ash	5.67 ± 0.02 a	0.03 ± 0.01 d	0.06 ± 0.01 c	0.10 ± 0.02 b
lipid	3.76 ± 0.09 a	0.03 ± 0.01 d	0.05 ± 0.02 c	0.07 ± 0.02 b
crude protein	9.77 ± 0.06 a	0.06 ± 0.01 d	0.13 ± 0.01 c	0.16 ± 0.01 b
dietary fiber	59.14 ± 0.19 a	5.70 ± 0.08 d	6.08 ± 0.10 c	7.29 ± 0.10 b
soluble dietary fiber	5.79 ± 0.09 a	5.43 ± 0.04 b	5.46 ± 0.06 b	5.48 ± 0.05 b
insoluble dietary fiber	53.35 ± 0.30 a	0.27 ± 0.04 d	0.62 ± 0.23 c	1.00 ± 0.15 b
carbohydrate ^c	13.66 ± 0.12 d	72.92 ± 0.36 a	72.51 ± 0.32 b	71.31 ± 0.22 c
energy (kcal/100 g)	127.56 ± 1.21 d	292.81 ± 1.38 a	290.93 ± 1.50 b	286.45 ± 1.01 c

^a Residue from erva-mate (*I. paraguariensis*) processing. ^b Mate powder amount in mate candies (%). Mean values ± SD of triplicate determinations. Mean values in the same line followed by different letters are significantly different ($p \leq 0.05$). ^c By difference.

Table 2. Mineral Content (Milligrams per 100 g) of Mate Powder^a and Candies Containing Mate Powder (Dry Basis)

component	mate powder	type of candy		
		0.4 ^b	0.8 ^b	1.2 ^b
aluminum	32 ± 1 a	0.14 ± 0.00 d	0.30 ± 0.03 c	0.53 ± 0.02 b
calcium	899 ± 11 a	3.96 ± 0.03 d	8.43 ± 0.05 c	13.02 ± 0.40 b
iron	31 ± 1 a	0.14 ± 0.00 d	0.30 ± 0.00 c	0.49 ± 0.02 b
phosphorus	118 ± 6 a	0.52 ± 0.01 d	1.15 ± 0.03 c	1.80 ± 0.03 b
magnesium	314 ± 4 a	1.38 ± 0.01 d	3.03 ± 0.02 c	4.50 ± 0.04 b
manganese	91 ± 3 a	0.40 ± 0.00 d	0.87 ± 0.04 c	1.40 ± 0.03 b
potassium	919 ± 11 a	4.04 ± 0.03 d	8.88 ± 0.20 c	13.55 ± 0.20 b
sodium	10.8 ± 0.5 a	0.09 ± 0.00 d	0.15 ± 0.03 c	0.19 ± 0.04 b
zinc	7 ± 0.1 a	0.07 ± 0.00 d	0.13 ± 0.02 c	0.18 ± 0.03 b

^a Residue from erva-mate (*I. paraguariensis*) processing. ^b Mate powder amount in mate candies (%). Mean values ± SD of triplicate determinations. Mean values in the same line followed by different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Mate powder is also a source of total ash, which reflects on the mineral content shown in **Table 2**. The total ash content of the mate powder sample is similar to those found in previous papers for *I. paraguariensis*, which are 5.07–6.60% dm (9, 24).

Supplementation of candies with mate powder at different levels significantly ($p \leq 0.05$) increased the total ash, lipid, total fiber, and protein contents, whereas carbohydrate and energy contents decreased, as can be seen in **Table 1**.

The total dietary fiber value of mate candies ranged from 5.7 to 7.29% dm. These levels were within the range reported for high-fiber foods (25–27). In contrast to the consumption of traditional candies (28), the consumption of mate candies would contribute to the daily intake of dietary fiber.

The relationship to inorganic elements was verified through the presence of nine elements: Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, P, Mn, and Zn, which are considered to be essential for the metabolism of living organisms (30) (**Table 2**). Mineral elements are important for growth, development, and preservation of body tissues as well as for performing specific functions in the human body; the importance of their inclusion in diet has been discussed in nutrition reviews (29).

The minerals found in highest quantity in mate powder were Ca and K. Actually, these elements have been found in large amounts in mate (31, 32). These minerals are essential for human nutrition; they play important roles in the formation of bones, teeth, and tissues in the human body (35).

The values for Zn and Mg found in mate powder, 7.0 and 314 mg 100 g⁻¹ dm, respectively, serve as essential activators in a series of metabolic reactions catalyzed by enzymes (34) and are, therefore, very important elements for reproduction and growth (35). The Zn content observed in mate powder appears to be much higher than the Zn levels observed in other teas

Table 3. Total Polyphenol Content and Antioxidant Capacity of Mate Powder^a and Candies Containing Mate Powder (Dry Basis)

	mate powder	type of candy		
		0.4 ^b	0.8 ^b	1.2 ^b
TPC (g/100 g)	11.51 ± 1.02 a	0.12 ± 0.00 d	0.18 ± 0.00 c	0.27 ± 0.01 b
ABTS ^c	371.58 ± 4.18 a	4.05 ± 0.87 d	6.31 ± 0.64 c	7.58 ± 0.96 b

^a Residue from erva-mate (*I. paraguariensis*) processing. ^b Mate powder amount in mate candies (%). Mean values ± SD of triplicate determinations. Mean values in the same line followed by different letters are significantly different ($p \leq 0.05$). ^c Scavenging capacity at 7 min (μM Trolox/g).

such as green, black, and oolong teas (36) and similar to the levels observed in mate leaves (32).

The Fe found in mate powder, 31 mg 100 g⁻¹ dm, is an important micronutrient for human nutrition. Fe has been largely used in food fortification programs in Brazil due to the high rates of anemia (37).

The value of 10.8 mg 100 g⁻¹ dm found for Na is higher than the values found in commercial mate (31). This mineral regularizes muscular system function and heartbeat when found in association with potassium (33).

The levels of fortification with the mate powder assayed caused a significant ($p \leq 0.05$) increase in mineral content of the mate candies, mainly K (**Table 2**). Therefore, mate powder appears to be an interesting source of minerals and trace elements.

Despite the high content of minerals in the mate powder, this does not mean that all of the minerals present are available to the consumer, because the existence of antinutritional factors and poor digestibility can affect their availability.

Total Polyphenol Content (TPC) and Antioxidant Activity.

The TPC of mate powder and mate candies and their free radical scavenging capacities are shown in **Table 3**. Mate powder showed higher contents of total polyphenol (11.51% dm) than those reported for commercial erva-mate analyzed by other authors, 10.71% dm (38) and 6.21% dm (6).

A large quantity of the solids found in mate infusions is made up of polyphenolic compounds, as determined by the Folin–Cicalteu method. This fraction is expected to be composed mainly of phenolic acids, such as chlorogenic and caffeic acids (39), which are effective antioxidants (5). Antioxidant properties are found in commonly used beverages (mate, green tea, black teas; red, rosé, and white wines; and orange juice) and are positively correlated with the TPC found in dried mate leaves. Studies have suggested the role of phenolic compounds as the major source of natural antioxidants in foods of plant origin (40).

Table 4. Contents of Caffeine and Theobromine (Milligrams per Kilogram) in Mate Powder^a and Candies Containing Mate Powder (Dry Basis)

	mate powder	type of candy		
		0.4 ^b	0.4 ^b	0.4 ^c
caffeine	10130 ± 40 a	50 ± 2.4 d	90 ± 3.5 c	180 ± 5 b
theobromine	1000 ± 21 a	4 ± 0.5 d	7 ± 0.2 c	10 ± 0.4 b

^a Residue from erva-mate (*I. paraguariensis*) processing. ^b Mate powder amount in mate candies (%). Mean values in the same line followed by different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Antioxidant properties of mate powder and mate candies were evaluated on the basis of measuring the scavenging activity for ABTS radical cations by methanol extracts. All samples showed significant scavenging activities against ABTS radical.

The ABTS has a relatively stable blue-green color, which is measured at 600–700 nm. In the presence of an antioxidant such as Trolox or potential antioxidants in material extracts, the color production will be suppressed to a certain extent, in proportion to the concentration of antioxidants (41).

Addition of mate powder caused a significant increase ($p \leq 0.05$) in polyphenol content and also in the antioxidant capacity of mate candies (Table 3).

The higher polyphenolic content of the extracts from mate candies resulted in an increased antioxidant capacity. The mate candies containing 0.4% of the mate powder showed the lowest polyphenolic content and antioxidant capacity among the three formulations due to the lower concentration of mate powder in the candies.

Significant correlations were observed between TPC and ABTS scavenging activity ($r = 0.926$), indicating the role of polyphenolic compounds in inhibiting free radicals and radical cations under these systems. The results suggest that the polyphenolic compounds in these samples may be able to scavenge free radicals formed in biological systems.

Methylxanthines. Quantitative data for methylxanthines are shown in Table 4. Theophylline was not detected in the sample, whereas caffeine and theobromine were detected, which is in accordance with results on erva-mate reported in the literature (4, 15, 42). The methylxanthine values determined for mate powder were 1.01% dm for caffeine and 0.10% dm for theobromine. These levels were within the range reported for leaves of the *I. paraguariensis* varieties (43). The total methylxanthine contents (1.11% dm) are similar to those found in previous papers (1.10–1.85% dm) for *I. paraguariensis* leaves (44).

In this study, the caffeine content of the mate powder was higher than that determined by Jackes et al. (45) in mate tea leaves and was lower than that found by Monteiro and Trugo (46) in coffee. It is well-known that the parameters involved in the extraction procedure, such as size of sample and brewing conditions and interference in the solubility of bioactive compounds, as well as growing conditions and genetic characteristics, highly influence the content of such substances in plants (45, 47).

The addition of mate powder caused significant increases in the methylxanthine contents of the mate candies ($p \leq 0.05$) (Table 4), which means there is the opportunity of consuming functional compounds with these candies.

Physical Characteristics of the Mate Candies. Table 5 shows that hardness values were dependent on candy solids contents. The amount of mate powder added into candies increased significantly ($p \leq 0.05$) yield and hardness values. It was presumed that the higher amount of solid content (mate powder) increased the friction force inside candies due to a more rigid microstructure of the matrix.

Table 5. Physical and Textural Characteristics of Candies Containing Mate Powder^a

parameter	type of candy		
	0.4 ^b	0.4 ^b	0.4 ^b
yield (%)	70 ± 0.7 c	72 ± 0.8 b	74 ± 0.9 a
hardness (g)	263.55 ± 24.20 c	359.54 ± 23.47 b	420.11 ± 25.90 a

^a Residue from erva-mate (*I. paraguariensis*) processing. ^b Mate powder amount in mate candies (%). Mean values ± SD of triplicate determinations. Mean values in the same line followed by different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Table 6. Color Characteristics of Candies Containing Mate Powder^a

parameter	type of candy		
	0.4 ^b	0.4 ^b	0.4 ^b
L^*	28.57 ± 0.54 a	29.17 ± 0.57 a	28.52 ± 0.64 a
a^*	-0.07 ± 0.05 a	-0.13 ± 0.03 b	-0.24 ± 0.0 c
b^*	7.4 ± 0.39 a	7.47 ± 0.23 a	7.36 ± 0.29 a
chroma (C^*)	7.32 ± 0.41 a	7.13 ± 0.38 a	7.44 ± 0.28 a
hue angle (h)	91.44 ± 2.44 a	91.70 ± 2.15 a	91.21 ± 1.33 a

^a Residue from erva-mate (*I. paraguariensis*) processing. ^b Mate powder amount in mate candies (%). Mean values ± SD of triplicate determinations. Mean values in the same line followed by different letters are significantly different ($p \leq 0.05$).

Table 7. Mean Sensory Rating for Consumer Acceptance and Purchase Intent for Candies Containing Mate Powder^a (Dry Basis)

type of candy	overall acceptability ^c	purchase intent scale ^b (%)				
		1	2	3	4	5
0.4 ^d	4.31 a	0.00	2.61	23.48	46.09	27.83
0.8 ^d	4.13 a	2.61	5.28	26.09	38.26	27.83
1.2 ^d	4.28 a	0.00	4.35	30.43	35.65	29.57

^a Residue from erva-mate (*I. paraguariensis*) processing. ^b Purchase intent scores: 5 = definitely would buy, 4 = probably would buy, 3 = maybe would buy/maybe would not buy; 2 = probably would not buy; 1 = definitely would not buy. Mean values in the same column followed by different letters are significantly different ($p \leq 0.05$). Mean of 100 judgments. ^c A five-point hedonic scale with 1 = dislike extremely, 3 = neither like nor dislike, and 5 = like extremely was used. ^d Mate powder amount in mate candies (%).

The hardness values of the mate candies were higher than those determined by Izzo et al. (48), who obtained values of 200 g in candies formulated with cellulose gellan, and were lower than those found by Fadini et al. (49) and by Garcia and Penteado (50), who obtained values ranging from 1000 to 20000 g for candies prepared with and without gellan gum and from 1400 to 1800 g for gelatin candies fortified with vitamins, respectively.

The Hunter parameters L^* , a^* , b^* , C^* , and h of mate candies are shown in Table 6. The color of the candies is one of the characteristics first perceived by the consumer and affects the acceptability of the product. None of the mate candies showed differences in L^* , C^* , h , and b^* parameters. The mate candies showed significant difference ($p \leq 0.05$) in relation to the color green (a^*), showing higher green coloration according to incorporation of mate powder. All of the formulations produced mate candies with hue angles around 90, indicating that their color was more green ($h = 88$ – 111) than brown ($h = 40$ – 75) or yellow ($h = 64$).

Consumer Acceptance and Purchase Intent of Mate Candies. The results of overall acceptability and purchase intent are shown in Table 7. The three formulations of mate candies showed acceptability scores higher than the minimum acceptable score, that is, 3 (neither like nor dislike), and all of the mate candies were rated with “definitely would buy” and “probably would buy” scores, confirming the overall acceptability results.

In conclusion, this study shows that mate powder contains high levels of minerals, total polyphenol, and total dietary fiber, with a predominance of insoluble dietary fiber content. Candies supplemented with mate powder at 0.4–1.2% levels produced acceptable mate candies in relation to the overall acceptability and purchase intent, with improved nutritional values. Therefore, residues from erva-mate could be used as a supplement in human diet and as an ingredient with functional components in formulated foods such as mate candies, adding value to residues generated in the erva-mate processing. Further studies could investigate strategies to improve the sensory quality of candies containing high levels of mate powder.

ACKNOWLEDGMENT

We thank all of the volunteer panelists.

LITERATURE CITED

- Filip, R.; Lopez, P.; Giberti, G.; Coussio, J.; Ferraro, G. Phenolic compounds in seven South American *Ilex* species. *Fitoterapia* **2001**, *72*, 774–778.
- Souza, V. C.; Lorenzi, H. *Botânica Sistemática: Guia Ilustrado, Baseado em APG II*; Instituto Plantarum: Nova Odessa, SP, 2005.
- Saldaña, M. D. A.; Mazzafera, P.; Mohamed, R. S. Extraction of purine alkaloids from maté (*Ilex paraguariensis*) using supercritical CO₂. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47*, 3804–3808.
- Saldaña, M. D. A.; Zetzi, C.; Mohamed, R. S.; Brunner, G. Extraction of methylxanthines from guaraná seeds, mate leaves, and cocoa beans using supercritical dioxide and ethanol. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4820–4826.
- Bravo, L.; Goya, L.; Lecumberri, E. LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. *Food Res. Int.* **2007**, *40*, 393–405.
- Deladino, L.; Anbinder, P. S.; Navarro, A. S.; Martino, M. N. Encapsulation of natural antioxidants extracted from *Ilex paraguariensis*. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *71*, 126–134.
- Schinel, A. G.; Fantinelli, J. C.; Mosca, S. M. Cardioprotective effects of *Ilex paraguariensis* extract: evidence for a nitric oxide-dependent mechanism. *Clin. Nutr.* **2005**, *24*, 360–366.
- Mendes, R. F.; Carlini, E. A. Brazilian plants as possible adaptogens: an ethnopharmacological survey of books edited in Brazil. *J. Ethnopharmacol.* **2007**, *109*, 493–500.
- Esmelindro, M. C.; Toniazzi, G.; Waczuk, A.; Dariva, C.; Oliveira, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. *Cienc. Tecnol. Aliment. (Campinas, Braz.)* **2002**, *22*, 199–204.
- Laufenberg, G.; Kunz, B.; Nystroem, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) the upgrading concept; (B) practical implementation. *Bioresour. Technol.* **2003**, *87*, 167–198.
- Official Methods of Analysis*, 18th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Gaithersburg, MD, 2005.
- Watt, B.; Merrill, A. L. , *Composition of Foods: Raw, Processed, Prepared*; USDA Nutrient Data Laboratory: Bethesda, MD, 1999.
- Budini, R.; Tonelli, D.; Girotti, S. Analysis of total polyphenols using the Prussian blue method. *J. Agric. Food Chem.* **1980**, *50*, 3698–3703.
- Re, R.; Pellegrini, N.; Proteggente, A.; Pannala, A.; Yang, M.; Rice-Evans, C. Antioxidant activity applying improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biol. Med.* **1999**, *26*, 1231–1237.
- Reginato, F. H.; Athayde, M. L.; Gosmann, G.; Schenkel, E. P. Methylxanthines accumulation in *Ilex* species—caffeine and theobromine in erva-mate (*Ilex paraguariensis*) and other *Ilex* species. *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 443–446.
- Robb, C. S.; Geldart, S. E.; Seelenbinder, J. A.; Brown, P. R. Analysis of green tea constituents by HPLC-FTIR. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2002**, *25*, 787–801.
- Bourne, M. *Food Texture and Viscosity. Concept and Measurements*; Academic Press: New York, 2002.
- Meilgaard, M.; Civille, G. V.; Carr, B. T. *Sensory Evaluation Techniques*, 4th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; pp 448.
- Sudha, M. L.; Vetrmani, R.; Leelavathi. Influence of fiber from different cereals on the rheological characteristics of wheat flour dough and on biscuit quality. *Food Chem.* **2006**, *100*, 1365–1370.
- Energy and Protein Requirements. Nutrition Meeting Report Series 51*; Food and Agriculture Organization: Rome, Italy, 1973. *Technical Report Series 522*; World Health Organization: Geneva, Switzerland, 1973.
- Rodríguez, R.; Jiménez, A.; Fernández-Bolaños, J.; Guillén, R.; Heredia, A. Dietary fiber from vegetable products as source of functional ingredients. *Trends Food Sci. Technol.* **2006**, *17*, 3–15.
- Nelson, A. L. Properties of high-fiber ingredients. *Cereal Foods World* **2001**, *46*, 93–97.
- Mälkki, Y. Physical properties of dietary fiber as keys to physiological functions. *Cereal Foods World* **2001**, *46*, 196–199.
- Gutkoski, L. C.; Schulz, J. G.; Sampaio, M. B.; Silva, D. da R. Avaliação de parâmetros físicos e químicos de marcas de erva-mate processada em diferentes épocas. *B. Ceppa* **2001**, *19*, 95–104.
- Silva, M. R.; Silva, M. S.; Martins, K. A.; Borges, S. Utilização tecnológica dos frutos de jatobá-do-cerrado e de jatobá-da-mata na elaboração de biscoitos fontes de fibra alimentar e isentos de açúcares. *Cienc. Tecnol. Aliment. (Campinas, Braz.)* **2001**, *21*, 176–182.
- Krüger, C. C. H.; Comassetto, M. C. G.; Candido, L. M. B.; Baldini, V. L. S.; Santucci, M. C.; Sgarbieri, V. C. Biscoito tipo “cookie” e “snack” enriquecidos, respectivamente com caseína obtida por coagulação enzimática e caseinato de sódio. *Cienc. Tecnol. Aliment. (Campinas, Braz.)* **2003**, *23*, 81–86.
- Vieira, M. A.; Tramoto, K. C.; Podestá, R.; Avancini, S. R. P.; Amboni, R. D. M. C.; Amante, E. R. Physicochemical and sensory characteristics of cookies containing residue from king palm (*Archontophoenix alexandrae*) processing. *Int. J. Food Sci. Technol.* **2008**, doi 10.1111/j.1365-2621.2007.01568.x.
- Gebhardt, S. E.; Thomas, R. G. *Nutritive Value of Foods*; Home and Garden 72; U.S. Department of Agriculture: Bethesda, MD, 2002; pp 70–76.
- Velasquez-Melendez, G.; Salas Martins, I.; Cyrbato, A. M. Consumo alimentar de vitaminas e minerais em adultos residentes em área metropolitana de São Paulo, Brasil. *Rev. Saude Publ.* **1997**, *31* (2), 157–162.
- De Angels, R. C. Fisiologia da nutrição: fundamentos para nutrição e para desnutrição. *EDASRT* **1977**, *2*, 55–76.
- Heinrichs, R.; Malavolta, E. Mineral composition of a commercial product from mate-herb (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). *Cienc. Rural* **2001**, *31*, 781–785.
- Giuliani, R.; Santos, C. E. I.; Shubeita, S. de M.; Silva, de L. M.; Dias, J. F.; Yoneama, M. L. Elemental characterization of commercial mat tea leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hi.) before and after hot water infusion using ion beam techniques. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 741–746.
- Franco, L. *Tabela de Composição de Alimentos*, 9th ed.; Atheneu: São Paulo, Brazil, 1998.
- Belitz, H. D.; Grosch, W.; Schieberle, P. In *Food Chemistry*, 3rd ed.; Springer-Verlag: Berlin, Germany, 2004.
- Cozzolino, S. M. F. *Biodisponibilidade de Nutrientes*; Barueri: Sao Paulo, Brazil, 2005; pp 878.
- Cabrera, C.; Giménez, R.; López, M. C. Determination of tea components with antioxidant activity. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 4427–4435.
- Torres, M. A. A.; Lobo, N. F.; Sato, K.; Queiroz, S. S. Fortificação do leite fluido na prevenção e tratamento da anemia carência ferropriva em crianças menores de 4 anos. *Rev. Saude Publ.* **1996**, *30*, 350–357.
- Anesini, C.; Ferraro, G.; Filip, R. Peroxidase-like activity of *Ilex paraguariensis*. *Food Chem.* **2006**, *97*, 459–464.

- (39) Carini, M.; Facino, R. M.; Aldini, M.; Calloni, M.; Colombo, L. Characterization of phenolic antioxidants from mate (*Ilex paraguariensis*) by liquid chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1813–1819.
- (40) Hagerman, A. E.; Riedl, K. M.; Jones, G. A.; Sovik, K. N.; Ritchard, N. T.; Hartzfeld, P. W.; Riechel, T. L. High molecular weight plant phenolics (tannins) as biological antioxidants. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46*, 1887–1892.
- (41) Ragaee, S.; Abdel-Aal, E.-S. M.; Noaman, M. Antioxidant activity and nutrient composition of selected cereals for food use. *Food Chem.* **2006**, *98*, 32–38.
- (42) Gnoatto, S. C. B.; Bassani, V. L.; Coelho, G. C.; Schenkel, E. P. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae). *Quim. Nova* **2007**, *30*, 304–307.
- (43) Mazzafera, P. Caffeine, theobromine and theophylline distribution in *Ilex paraguariensis*. *Rev. Bras. Fis. Veg.* **1994**, *6*, 149–151.
- (44) Baltassat, F.; Darbour, N.; Ferry, S. Étude du contenu purique de drogues a caffeine: I. Le maté: *Ilex paraguariensis* Lamb. *Plant Med. Phytother.* **1984**, *18*, 195–203.
- (45) Jacques, R. A.; Krause, L. C.; Freitas, L. S.; Dariva, C.; Oliveira, J. V.; Caramão, E. B. Influence of drying methods and agronomic variable on the chemical composition of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil) obtained from high-pressure CO₂ extraction. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 10081–10085.
- (46) Montero, M. C.; Trugo, L. C. Determinação de compostos bioativos comerciais de café torrado. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 637–641.
- (47) Astill, C.; Birch, M. R.; Dacombe, C.; Humpheey, P. G.; Martin, P. T. Factors affecting the caffeine and polyphenol content of black and green tea infusions. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 5340–5347.
- (48) Izzo, M.; Stahl, C.; Tuazon, M. Using cellulose gel and carrageenan to lower fat and calories in confections. *Food Technol.* **1995**, *49*, 45–49.
- (49) Fadini, A. L.; Facchini, F.; Queiroz, M. B.; Anjos, V. D. de A.; Yotsuyanagi, K. Influência de diferentes ingredientes na textura de balas moles produzidas com e sem goma gelana. *B. Ceppa* **2003**, *21*, 131–140.
- (50) Garcia, T.; Pentead, M. V. C. Qualidade de balas de gelatina fortificadas com vitaminas A, C e E. *Cienc. Tecnol. Aliment. (Campinas, Braz.)* **2005**, *25*, 743–749.

Received for review April 7, 2008. Revised manuscript received April 14, 2008. Accepted April 15, 2008. We thank the FINEP/SEBRAE for financial support.

JF8011085

Anexo L - Parecer de aprovação do comitê de ética em pesquisa com seres humanos da
UFSC.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA COM SERES HUMANOS -CEP
PARECER CONSUBSTANCIADO - PROJETO Nº 224/07

I – Identificação:

- Título do Projeto: Caracterização e Desenvolvimento de Produto a partir dos finos do cancheamento (Trituração) da erva-mate(*hex paraguariensis*) para alimentação Humana
- Pesquisadora responsável: Edna Regina Amante (orientadora)
- Pesquisadora Principal: Manoela Alano Vieira
- Período de Coleta dados: novembro a dezembro de 2007
- Local onde a pesquisa será conduzida: Nas dependências da UFSC

II - Objetivos:

Objetivo Geral: Avaliar o potencial dos finos gerados durante o cacheamento (trituração) da erva-mate com a finalidade de oferecer novos destinos a este resíduo, bem como uma oportunidade extra de renda aos produtores através da elaboração de balas com diferentes proporções de pó.

a) III - Sumário do Projeto

Trata-se de projeto de doutorado a ser realizado no curso de Pós-graduação em Ciência dos Alimentos da UFSC, sob a orientação da Profa Dra. Edna Regina Amante. A pesquisa será realizada nas dependências do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC nos meses de novembro e dezembro de 2007. Os participantes da pesquisa serão convidados a degustarem amostras de balas realizadas com os resíduos de erva-mate. A pesquisa tem como objetivo a industrialização deste produto de erva-mate.

IV - Comentário

A documentação apresentada está conforme as demandas do comitê de ética:

- a) Folha de rosto para pesquisa envolvendo seres humanos.
- b) Resumo do Projeto de Pesquisa.
- c) Projeto de Pesquisa
- d) CV das pesquisadoras
- e) Termo de Consentimento Livre e Esclarecido para entrevista com os degustadores do produto apresentado.

- f) Declaração dos pesquisadores envolvidos que cumprirão os termos da resolução CNS 196/96.
- g) Orçamento
- h) Carta do Chefe do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFSC autorizando a execução do projeto em suas dependências.

Trata-se de projeto adequado às exigências do comitê de ética da UFSC.
Em vista do exposto, somos de parecer favorável à aprovação do projeto.

V – Parecer CEP:

- aprovado**
- aprovado ad- referendum
- reprovado
- com pendência (detalhes pendência)*
- retirado
- aprovado e encaminhado ao CONEP

Informamos que o parecer dos relatores foi aprovado por unanimidade ou maioria, em reunião deste Comitê na data de 10 de setembro de 2007.



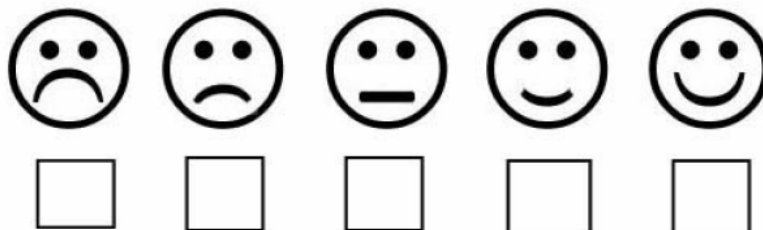
Prof. Washington Portela de Souza
coordenador

Fonte: CONEP/ANVS - Resoluções 196/96 e 251/97 do CNS.

Anexo M - Ficha para avaliação sensorial dos testes de aceitabilidade global e intenção de compra.

Nome _____ Idade _____
Data _____

1. Por favor, marque com um X dentro do quadro abaixo que melhor demonstre o quanto você gostou ou desgostou do produto.



2. Se você encontrasse este produto a venda você:

- Certamente compraria
- Possivelmente compraria
- Talvez comprasse/ talvez não comprasse
- Possivelmente não compraria
- Certamente não compraria

3. Você toma chimarrão?

Sim Não

4. Com que frequência você toma chimarrão?

- todos os dias
- 4- 6 vezes por semana
- 2-3 vezes por semana
- 1 vez por semana
- raramente
- nunca

5. Outros comentários: