



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS LARANJEIRAS DO SUL
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS**

YURI EDUARDO MENDES GANDIN

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS E EFEITOS DA SECAGEM EM
FRUTOS VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE**

LARANJEIRAS DO SUL - PR

2023

YURI EDUARDO MENDES GANDIN

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS E EFEITOS DA SECAGEM EM
FRUTOS VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao PPGCTAL – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para o de título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Quast

LARANJEIRAS DO SUL - PR

2023

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Gandin, Yuri Eduardo Mendes
EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS E EFEITOS DA SECAGEM
EM FRUTOS VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE / Yuri Eduardo
Mendes Gandin. -- 2023.
82 f.

Orientador: Dr Ernesto Quast

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Laranjeiras do Sul, PR, 2023.

1. Ilex paraguariensis. 2. saponinas. 3.
antocianinas. 4. compostos fenólicos. 5. secagem. I.
Quast, Ernesto, orient. II. Universidade Federal da
Fronteira Sul. III. Título.

**EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS E EFEITOS DA SECAGEM EM FRUTOS
VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao PPGCTAL – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 29 de novembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ernesto Quast - UFFS



Prof.^a Dra. Alice Teresa Valduga - URI



Prof.^a Dra. Larissa Canhadas Bertan - UFFS

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Da Fronteira Sul (UFFS), aos professores e técnicos do PPGCTAL, do PPGADR e trabalhadores terceirizados da limpeza, segurança e manutenção.

Ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À minha família, pelo apoio.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ernesto Quast, que esteve sempre disponível para ajudar, tirar dúvidas e contribuir nesta pesquisa.

À indústria Mate Laranjeiras LTDA, por ceder material para estudo e pelo interesse em cooperar com a universidade.

À Prof^a. Dr^a. Vânia Zanella Pinto, pelo auxílio tanto na parte teórica quanto experimental.

Aos meus colegas David Fernando dos Santos e Diene de Barros Ferreira, pelo grande amparo com ideias e análises de laboratório que me ajudaram a iniciar e dar continuidade à pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Leda Battestin Quast, pelas sugestões e contribuições.

Ao Prof. Dr. Luciano Tormen, pelas sugestões e fornecimento de material.

Às minhas colegas de PPGCTAL: Viviane Semim, Daniela Ragazzon, Márcia M. Gomes e Mariana F. Pinheiro, pela amizade e troca de experiências.

Ao Evaristo, vigia e responsável pelo empréstimo das chaves dos laboratórios, pelo seu bom humor e prontidão sempre.

Aos meus amigos Helio Gustavo Mussoi, Bruno Gomes de Souza e Paulo Henrique Vailati, que me inspiram a desenvolver o senso crítico e o gosto pela ciência.

Por último, mas não menos importante, agradeço aos amigos Pedro Paulo Fernandes, Pablo Andrade, Elisane Ramirez Pires, Giulia Gentilini, Ricardo Favaretto Antunes, Felipe Dreher Cordova, Thamiris dos Santos, Prof^a. Dr^a. Liria Andrioli e Prof^a. Dr^a. Josimeire Leandrini pelo companheirismo, pelos momentos de celebração e pela rica troca de conhecimentos e experiências que vou levar para toda a vida.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Exemplo de saponina esteroide com 4 cadeias de açúcar	20
Figura 2 - Frutos de erva-mate, verdes (a) e maduros (b), recém coletados e verdes (c) e maduros (d) após o congelamento	30
Figura 3 - Frutos de erva-mate verdes (a) e maduros (b) após a secagem; verdes (c) e maduros (d) após a moagem	31
Figura 4 – Sequência de procedimentos para obtenção dos extratos de frutos de erva-mate	32
Figura 5 - Representação gráfica das equações (1) e (2)	34
Figura 6 - Cinética de extração de compostos fenólicos e ajustes dos frutos de erva-mate, verdes e maduros, com e sem aplicação de ultrassom.....	36
Figura 7 - Frutos verdes (a) e maduros (b) de erva-mate	47
Figura 8 - Sequência de procedimentos para obtenção dos extratos de frutos de erva-mate.	48
Figura 9 - Frutos de erva-mate após secagem, verdes (a) e maduros (b)	49
Figura 10 - Cinética e taxa de secagem do fruto verde e maduro de erva-mate	55
Figura 11 – Frutos maduros de erva-mate após secagem, em pó.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização dos frutos de erva-mate em diferentes estágios de maturação	35
Tabela 2 - Resultados dos ajustes aplicados aos dados de extração	37
Tabela 3 – Compostos bioativos extraídos do fruto de erva-mate	57
Tabela 4 - Capacidade de sequestro de radical livre DPPH, ABTS e FRAP em frutos de erva-mate secos em diferentes temperaturas	60

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTS	2,2-Azino-bis(3-etilbenzotiazolina)6-ácido sulfônico
ANOVA	Análise de variância
ATT	Acidez total titulável
Aw	Atividade de água
C3G	Cianidina-3-glicosídeo
CFT	Compostos Fenólicos Totais
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
FRAP	Poder antioxidante pelo método de redução do ferro
GAE	Equivalente em ácido gálico
UFFS	Universidade Federal da Fronteira Sul
%, m/m	Porcentagem em massa

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO GERAL	10
2.	OBJETIVO GERAL	10
3.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
4.	REVISÃO DE LITERATURA	11
4.1	SECAGEM	11
4.2	EXTRAÇÃO	14
4.3	COMPOSTOS BIOATIVOS	17
4.3.1	Antioxidantes	17
4.3.2	Compostos Fenólicos.....	18
4.3.3	Antocianinas	19
4.3.4	Saponinas.....	19
5.	CAPÍTULO 1: CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM FRUTOS VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE	25
	RESUMO	26
	ABSTRACT.....	27
	INTRODUÇÃO	28
	MATERIAL E MÉTODOS	29
	Caracterização dos frutos	31
	Cinética de extração de compostos fenólicos totais	32
	Teor de compostos fenólicos totais	32
	Análise estatística	34
	Modelos cinéticos de extração	33
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
	Caracterização dos frutos	35
	Cinética de extração de compostos fenólicos totais	36
	CONCLUSÃO	38
	REFERÊNCIAS.....	39

6.	CAPÍTULO 2 – EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS APÓS SECAGEM EM FRUTOS VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE	42
	42
	RESUMO	43
	ABSTRACT	44
	INTRODUÇÃO	45
	MATERIAL E MÉTODOS	46
	Análise estatística	53
	Secagem	48
	Teor de compostos fenólicos totais	50
	Teor de antocianinas monoméricas totais	50
	Teor de saponinas totais	51
	Avaliação da atividade antioxidante	52
	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
	Secagem	54
	Teor de compostos fenólicos totais, antocianinas monoméricas totais e saponinas totais	56
	Capacidade de sequestro de radical livre: DPPH, ABTS e FRAP	60
	CONCLUSÃO	60
	REFERÊNCIAS	62
7.	CONCLUSÕES GERAIS DO TRABALHO	66
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
9.	REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO GERAL

Inicialmente, será apresentada uma revisão de literatura geral e aprofundada com o objetivo de permitir o uso do trabalho como referência de trabalhos de pesquisa futuros e fornecer subsídios para a discussão dos resultados à luz do conhecimento tecnológico e científico atual.

Pelo fato deste trabalho apresentar metodologias distintas, com consequentes resultados, discussões e públicos-alvo distintos, optou-se por dividir a apresentação da metodologia, resultados e discussão em dois capítulos, sendo apresentados no formato definitivo de artigos científicos. Dessa forma, pretende-se facilitar a leitura e o entendimento pelo leitor, além de favorecer o processo de publicação dos resultados na forma de artigos científicos qualificados.

O primeiro capítulo apresenta a caracterização dos frutos de erva mate e o estudo da cinética de extração de compostos fenólicos de frutos verdes e maduros da *Ilex paraguariensis* A. St. Hil.

O segundo capítulo apresenta a influência dos parâmetros de processamento na preservação de compostos bioativos, de modo a conhecer quais as melhores condições para a conservação dos diferentes compostos bioativos presentes no fruto de erva-mate.

Ao final, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros, que não fizeram parte do escopo da dissertação, mas que são relevantes para que os resultados possam ser utilizados no desenvolvimento de novos produtos.

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo estudar a cinética de extração de compostos bioativos e o efeito da secagem em frutos de erva-mate em dois estádios de maturação.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar frutos de erva-mate – verde e maduro – quanto sua acidez titulável, pH, sólidos solúveis (°Brix), atividade de água, umidade, e teor de cinzas;
- Avaliar o comportamento cinético de extração de compostos fenólicos em frutos de erva-mate – verde e maduro – com método de extração por agitador magnético e assistida por ultrassom;
- Avaliar o comportamento cinético da secagem dos frutos de erva-mate em dois estádios de maturação – verde e maduro – e diferentes temperaturas (60, 80 e 110 °C);
- Quantificar o teor de saponinas totais, compostos fenólicos totais, antocianinas monoméricas totais e a atividade antioxidante de extratos de fruto de erva-mate em dois estádios de maturação – verde e maduro – em diferentes temperaturas de secagem (60, 80 e 110 °C).

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1 SECAGEM

A secagem é uma operação unitária complexa com transferência de calor e massa, tendo por objetivo principal reduzir a umidade do produto, que pode ser sólido ou líquido. Quando o alimento passa por esse processo se torna mais estável em relação à contaminação de microrganismos e outras reações químicas que podem deteriorar o produto (ZAREIN *et al.*, 2015).

Sem o processamento industrial, a comercialização de frutas estaria restrita à sua época de safra, visto que a perecibilidade em geral é alta. Nesse sentido, a secagem inibe processos enzimáticos e conserva o fruto por mais tempo quando tem sua umidade e atividade de água reduzidas. Em consequência, nos períodos de entressafra, pode-se abastecer o mercado consumidor (WELSH *et al.*, 2021). Adicionalmente, a secagem também pode ocasionar alterações no valor nutricional e na qualidade dos alimentos, tendo em

vista que as condições de secagem influenciam em parâmetros como a degradação de compostos bioativos (ZAREIN *et al.*, 2015).

Alguns fatores importantes devem ser considerados no processo, sendo eles: temperatura, umidade relativa e velocidade do ar. Além disso, a variedade do material, o teor de água livre, os tratamentos recebidos antes da desidratação, o tamanho e a porosidade da matéria-prima. Durante a secagem, a redução de umidade se dá com a movimentação da água, decorrente de uma diferença de pressão de vapor da água entre a superfície do produto a ser secado e o ar no seu entorno. A condição para que o produto perca umidade é que a pressão de vapor sobre a superfície do produto seja maior que a pressão de vapor de água no ar de secagem (PRAWIRANTO; CARMELIET; DEFRAEYE, 2020).

O processo de desidratação se divide em duas etapas: na primeira, a velocidade é constante, na segunda, ocorre uma queda na velocidade de secagem. De início, a velocidade de secagem se dá pela rapidez com que o ar transfere calor à água da película superficial do alimento e a eliminação do vapor de água produzido. A água migra para a superfície na velocidade de sua evaporação (DADMOHAMMADI; DATTA, 2020). Durante o processo de secagem, alcança-se um ponto em que a água não se difunde mais para a superfície na mesma velocidade que é evaporada; a partir deste momento, a secagem é regida pela velocidade de difusão da água. À medida que o teor de umidade diminui, também se reduz a velocidade de difusão e, conseqüentemente, a velocidade de secagem (PRAWIRANTO; CARMELIET; DEFRAEYE, 2020).

Ainda que a secagem seja um dos métodos mais utilizados para o processamento e a preservação frutas e vegetais, este processo causa muitas alterações e perda de nutrientes. A intensidade das mudanças, no entanto, depende dos tipos e condições do processo de secagem utilizado, bem como dos tipos de frutas e vegetais submetidos a esse processo (SENADEERA *et al.*, 2020; SRIKANTH *et al.*, 2019).

A secagem com ar quente é o método mais comum de secagem de frutas e vegetais (ONWUDE *et al.*, 2022). A maioria das frutas e hortaliças submetidas à secagem com ar quente sofrem perdas significativas de compostos fenólicos. No entanto, os níveis de degradação dos compostos fenólicos dependem das condições de secagem, bem como da existência de uma etapa de pré-tratamento

antes da secagem. Uma temperatura de secagem mais elevada tende a causar um aumento da probabilidade de degradação dos compostos fenólicos, devido tanto à degradação térmica quanto à oxidativa. A degradação oxidativa é devida à ação de enzimas hidrolíticas, incluindo polifenol oxidase, peroxidase e fenolase (VEGA-GÁLVEZ *et al.* 2012; MRAD *et al.* 2012). Por esta razão, pré-tratamentos térmicos e/ou químicos são geralmente realizados para inativar essas enzimas deletérias antes da secagem (NOMURA *et al.*, 2022). Segundo Kuljarachanan *et al.* (2009), embora o branqueamento com água quente – efetuado para inativar as enzimas hidrolíticas – tenha causado algumas perdas de compostos fenólicos, os resíduos secos de limão ainda exibiram maior valor de compostos fenólicos totais do que os resíduos secos não branqueados.

Os compostos fenólicos são substâncias químicas que contêm anéis aromáticos com um ou mais grupos hidroxila. Eles podem ser classificados em ácidos fenólicos, cumarinas, flavonoides e estilbenoides, lignanas e ligninas, suberinas e cutinas, tocoferóis e tocotrienóis, bem como taninos (ONWUDE *et al.*, 2022). As alterações desses compostos em frutas e vegetais durante a secagem podem ser representadas em termos do teor total de fenólicos, que pode ser avaliado por método espectrofotométrico – expresso como equivalente de ácido gálico – ou em termos de fenólicos individuais, por método cromatográfico.

Alguns estudos revelaram que frutas e hortaliças secas com ar quente, especialmente em temperaturas mais altas, apresentaram maior teor de compostos fenólicos do que as frescas. Nesse caso, temperaturas do ar de secagem mais altas – entre 110 e 150 °C – podem causar a liberação de fenólicos ligados às paredes celulares das plantas, resultando em teores mais altos de fenólicos (LOU *et al.*, 2015). Além disso, pelo fato de o aumento da temperatura de secagem acarretar na diminuição do tempo necessário à retirada de umidade do produto, dependendo da composição de compostos bioativos e das condições de secagem, é possível em determinadas situações se observar uma redução das perdas de compostos bioativos com o aumento da temperatura de secagem (MACHADO *et al.*, 2022).

Outra técnica comum para secar frutas e vegetais é a liofilização, que é reconhecida por sua elevada capacidade de preservar compostos bioativos sensíveis ao calor em frutas e vegetais submetidos a secagem, tendo em vista

que a água é retirada do produto por sublimação, após o seu congelamento, em condições de temperatura e pressão abaixo do ponto triplo da água (RUDY *et al.*, 2015). A porosidade de um produto liofilizado é maior do que a de um produto seco por ar quente, pois durante a liofilização, a água é retirada do produto congelado, preservando a estrutura do produto, preservando poros vazios anteriormente ocupados pela água no produto. Essa porosidade aumenta a liberação de compostos fenólicos no processo de extração, tendo sido relatado que o teor de compostos fenólicos em um pericarpo liofilizado de pimentas, que foram extraídos da amostra pelo uso de uma mistura etanol-água, aumentou aproximadamente 55% em comparação com o pericarpo fresco (MATTERSKA, 2014). Isso provavelmente se deve à maior eficiência de extração de compostos fenólicos em decorrência do aumento da porosidade tecidual. Apesar de suas vantagens, a liofilização é um processo de alto custo e pode não ser aplicável a todos os tipos de frutas e vegetais (VASHISTH *et al.*, 2011).

Além dos processos citados, várias outras alternativas têm sido testadas quanto à capacidade de atenuar as perdas de compostos fenólicos. O uso de micro-ondas, seja como fonte autônoma de energia para secagem ou em combinação com outros processos mais convencionais, como secagem a vácuo, secagem em bandeja de ar quente, secagem em leite fluidizado, secagem em leite de jorro, ajuda a reduzir as perdas de compostos fenólicos em frutas e vegetais (IGUAL *et al.*, 2012; FUJITA *et al.*, 2013). Já os processos mais tradicionais como secagem solar, geralmente resultam em maiores perdas de compostos fenólicos devido ao maior tempo de exposição necessário para esses processos (SUN *et al.* 2015). Para sucos ou extratos de frutas e vegetais, a secagem por pulverização é uma escolha normalmente preferida. A secagem por spray-dryer (180 °C), devido a um tempo de processo bastante curto, mantém os compostos fenólicos nos sucos ou extratos em um nível satisfatório (MACHADO *et al.*, 2022).

4.2 EXTRAÇÃO

Em geral, as técnicas de extração mais empregadas para compostos bioativos são as tecnologias convencionais, sendo elas maceração, Soxhlet,

extração por refluxo e hidrodestilação (HENG *et al.*, 2013). Elas são baseadas na solubilidade do soluto de materiais vegetais em solvente. Portanto, muitas vezes se utiliza uma grande quantidade de solvente para extrair o soluto desejado, geralmente com aquecimento e agitação mecânica (AZMIR *et al.*, 2013).

O método por maceração é uma extração sólido-líquido onde o composto bioativo (soluto) dentro do material vegetal é extraído por imersão do material vegetal em um solvente específico por um período de tempo (TAKEUCHI *et al.*, 2009). A eficácia do processo é determinada por dois fatores principais: solubilidade e difusão efetiva. A solubilidade é governada pela semelhança de polaridade e forças intermoleculares, o que indica que os compostos polares se dissolvem em solventes polares e os compostos apolares se dissolvem em solventes apolares (BITWELL *et al.*, 2023). A taxa de dissolução de um soluto no solvente de extração é determinada pela taxa de transferência de massa de um soluto do material vegetal para o solvente. Devido ao gradiente de concentração na interface sólido-líquido, ocorre a transferência do soluto dentro do material vegetal mostrando que ocorre uma difusão efetiva (TAKEUCHI *et al.*, 2009). Os equipamentos para a instalação de um sistema de extração por maceração são simples, o que o torna este processo uma escolha rotineira entre os pesquisadores. O fator principal a ser considerado no aumento da extrairabilidade é a similaridade do composto bioativo de interesse e da polaridade do solvente. Etanol e metanol são os solventes de extração mais usados para extrair compostos de material vegetal, e a duração do tempo de extração é longa e às vezes leva até semanas usando este método, portanto, é frequentemente auxiliada agitação para encurtar o tempo de extração (LEE *et al.*, 2009; VERZA *et al.*, 2012).

O princípio de funcionamento das extrações por extrator Soxhlet e por refluxo são semelhantes, apresentando diferença apenas no equipamento utilizado. A extração por refluxo e extrator Soxhlet envolvem um processo de destilação que é amplamente utilizado em laboratórios e indústrias. O processo envolve aquecer uma solução até a ebulição e em seguida retornar os vapores condensados ao frasco original (DAUD *et al.*, 2022).

Na hidrodestilação, é usada exclusivamente água como solvente. Neste método, os materiais vegetais são embalados em um compartimento então

adiciona-se água em quantidade suficiente e depois leva-se à fervura. O vapor passa pela amostra e arrasta os compostos voláteis consigo, inclusive o óleo. O resfriamento indireto condensa a mistura de vapor de água e óleo, e esta mistura condensada flui do condensador para um separador, onde o óleo e os compostos bioativos se separam da água devido à diferença de solubilidade (SILVA *et al.*, 2005). A hidrodestilação envolve três processos físico-químicos principais: hidrodifusão, hidrólise e decomposição por calor. Adicionalmente, a temperatura de extração utilizada é muito elevada, e alguns componentes voláteis podem ser perdidos, fato este, que limita seu uso para extração de compostos termolábeis (AZMIR *et al.*, 2013).

A eficiência de extração de qualquer método convencional depende principalmente da escolha dos solventes, já que a polaridade do composto alvo é o fator mais importante para a escolha do solvente (COWAN, 1999). A afinidade molecular entre solvente e soluto, a transferência de massa, o uso de cossolvente, a segurança ambiental, a toxicidade em humanos e a viabilidade financeira são fatores que devem ser consideradas na escolha do solvente para extração de compostos bioativos (AZMIR *et al.*, 2013).

Para além dos métodos de extração tradicionais, a extração assistida por ultrassom é uma técnica que aplica conceitos além do de extração química, solubilidade do soluto e afinidade do soluto com o solvente. Ao aplicar ultrassom no processo de extração de substâncias bioativas de um vegetal, a energia fornecida ao sistema favorece a transferência de massa, ou seja, a extração do soluto, pela destruição da parede celular do vegetal que libera o mesmo (KARBUZ; TUGRUL, 2021). Além disso, sua aplicação também tem a vantagem de utilizar menos solvente e energia, com um alto rendimento na extração (CHEN *et al.*, 2015; KARBUZ; TUGRUL, 2021). Assim, esta técnica tem sido empregada na extração de compostos fenólicos, carotenoides, aromas e polissacarídeos de plantas (KUMAR; SRIVASTAV; SHARANAGAT, 2021).

4.3 COMPOSTOS BIOATIVOS

Muitos compostos bioativos de frutas e vegetais têm sido isolados, tendo mostrado propriedades diversas. Eles podem ser divididos em diversas classes, e algumas delas estão abordadas nos tópicos seguintes.

4.3.1 Antioxidantes

Antioxidantes são produzidos no corpo humano para combater radicais livres, mas também podem ser obtidos a partir da ingestão de alimentos. Eles são definidos como substâncias presentes em baixa concentração quando comparadas a um substrato oxidável, o qual tem sua oxidação inibida ou atrasada de maneira eficaz a partir da atividade do antioxidante.

A forma de atuação dos antioxidantes pode acontecer de várias maneiras distintas: (I) inibição de reações de oxidação de radicais livres oxidantes – inibição da formação de radicais livres de lipídeos –; (II) interrupção da propagação da reação em cadeia da auto-oxidação; (III) supressão de oxigênio atômico; (IV) sinergismo com outros antioxidantes; (V) como agentes de hidroperóxidos – convertidos em compostos estáveis –; (VI) como quelantes de metais, convertendo os pró-oxidantes metálicos em produtos estáveis; (VII) como inibidores de enzimas pró-oxidativas (DARMANYAN *et al.*, 1998; HEIM *et al.*, 2002; MIN; BOFF, 2002; POKORNÝ, 2007; KANCHEVA, 2009).

O desativamento de radicais livres pode ser realizado por dois mecanismos principais: transferência de um átomo de hidrogênio (*Hydrogen Atom Transfer, HAT*) ou por transferência de um elétron (*Single Electron Transfer, SET*). O primeiro mede a capacidade que o antioxidante tem para eliminar radicais livres doando hidrogênio. O segundo detecta a capacidade do antioxidante reduzir um composto – incluindo metais, radicais livres e grupos carbonila – por meio da transferência de um elétron. O método de eliminação de radicais DPPH está entre os ensaios mais realizados para avaliar a atividade antioxidante, já que os dois mecanismos – HAT e SET – acontecem. Todavia, é importante ressaltar que nenhum método, de forma isolada, pode expressar

precisamente a atividade antioxidante total de uma amostra (PRIOR; CAO, 1999; RATNAM *et al.*, 2006).

4.3.2 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos são classificados pela presença de um ou mais anéis aromáticos ligados a um ou mais grupamentos hidroxila. Estes compostos são encontrados em diversos alimentos vegetais, por representarem o maior grupo de compostos secundários de plantas (ALARA; ABDURAHMAN; UKAEGBU, 2021). Entre estes compostos estão sub grupos como os flavonoides e antocianinas, que são muito presentes no fruto da erva mate (FERNANDES *et al.*, 2016).

Na porção de compostos fenólicos distribuídos em larga escala na natureza, encontram-se os flavonoides, ácidos fenólicos e cumarinas. Os flavonoides são substâncias aromáticas com 15 átomos de carbono, com estrutura básica C6-C3-C6, em que os anéis C6 são aromáticos, conectados por três carbonos que geralmente contêm um átomo de oxigênio (RICE-EVANS, 2004, MANACH *et al.*, 2004).

Quanto às antocianinas, são pigmentos hidrofílicos polifenólicos pertencentes aos flavonoides e são responsáveis por diferentes cores - principalmente a azul- presentes em órgãos de plantas como folhas, flores e frutos (WALLACE; GIUSTI, 2015).

Em análises de Fernandes *et al.*, (2016), foram preparados extratos de frutos maduros de erva-mate com etanol acidificado para realizar uma análise bioquímica em ratos, proporcionando uma quantidade de compostos fenólicos totais de 62,25 mg GAE / 100 g amostra seca. Outro estudo de compostos fenólicos totais em maçã de polpa vermelha submetida a secagem convectiva obteve 3,35 mg GAE / g fruto seco (maduro) (KIDÓN; GRABOWSKA, 2021).

4.3.3 Antocianinas

As antocianinas são um grupo de pigmentos que apresenta tonalidades de vermelho e azul no reino vegetal, apresentando um alto potencial para a utilização na elaboração de corantes naturais. Além disso, apresentam propriedades antioxidantes e anti-inflamatórias, podendo ser aplicadas na indústria farmacêutica e de cosméticos (BRIDLE; TIMBERLAKE, 1997).

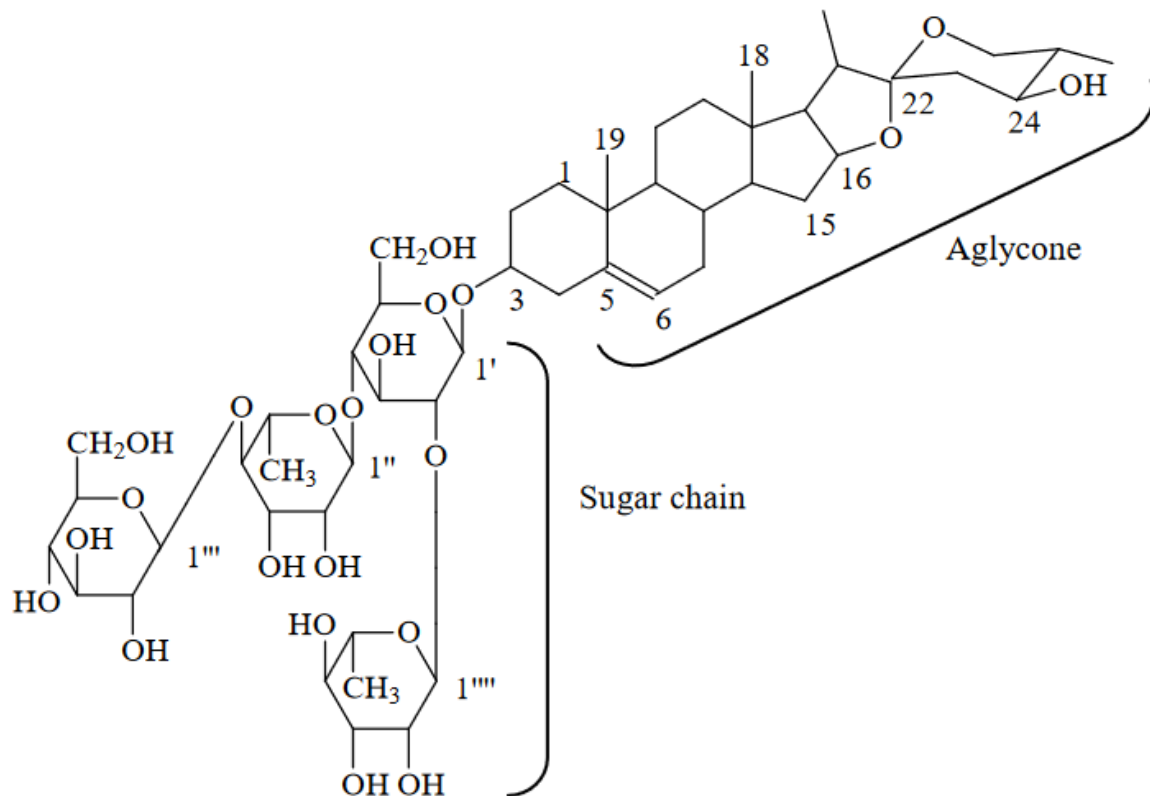
Os métodos diferenciais são os mais utilizados em sua quantificação. Esses métodos fundamentam-se nas mudanças de absorvância resultantes da variação do pH das soluções, sabendo-se que as características espectrais dos produtos de degradação não são alteradas por mudanças no pH (GIUSTI; WROLSTAD, 2001).

Como forma de comparação para os resultados de antocianinas monoméricas totais dos extratos de frutos de erva-mate, pode-se considerar estudo com frutos de mirtilo, que possuem altos teores destes compostos, em que a secagem a 50 °C proporcionou um conteúdo de 404 ± 23 (mg C3G / 100g fruto fresco) (ZIA; ALIBAS, 2021). Outro estudo abordando secagem e micro encapsulamento por spray dryer em repolho roxo, para produção de corante a partir das antocianinas, apresentou teor de extratos entre $53,27 \pm 1,16$ e $71,55 \pm 2,57$ (mg C3G / 100g massa seca) (MACHADO *et al.*, 2022).

4.3.4 Saponinas

As saponinas são metabólitos secundários de natureza glicosídica, muito presentes em plantas (CHEOK; SALMAN; SULAIMAN, 2014). A sua estrutura consiste na junção de uma porção açúcares (glicose, galactose, ácido glicurônico, xilose, ramnose ou metilpentose) unida a um triterpeno ou esteroide por meio de uma ligação glicosídica (FRANCIS *et al.*, 2002).

Figura 1 - Exemplo de saponina esteroide com 4 cadeias de açúcar



Fonte: Chaieb (2010).

A palavra saponina deriva de *soap* – sabão, em inglês - em referência ao seu caráter anfifílico que dá sua propriedade tensoativa de formar espumas estáveis em soluções aquosas (FRANCIS *et al.*, 2002). As espumas têm muitas aplicações em processos químicos, alimentícios, cosméticos e farmacêuticos, portanto, a obtenção de saponinas é o foco de diversos estudos explorando as propriedades tensoativas e outras propriedades funcionais destes compostos como um agente antimicrobiano, antiinflamatório, antiviral e moluscicida (CHEOK; SALMAN; SULAIMAN, 2014).

Estudos sugerem que saponinas produzem efeitos positivos quando consumidos dentro de limites seguros. Por exemplo, 1–1,2% de saponinas na dieta reduz colesterol hepático em coelhos. Além disso, dieta contendo 40 mg saponinas/kg de peso corporal resultaram em ganho de peso de coelhos. Também foi observado que a interação da saponina com outros antinutrientes, como taninos resultaram na redução da toxicidade individual dos antinutrientes (Ehsen *et al.*, 2016). Além disso, devido aos efeitos benéficos das saponinas na saúde e à sua presença em alimentos como chás, grãos, legumes e plantas em geral, há um interesse crescente nesses compostos (SHARMA *et al.*, 2023). No

entanto, vários fatores como origem, espécie de planta, fatores ambientais, condições agronômicas e tratamentos pós-colheita, condições de processamento, cozimento, armazenamento, etc. são responsáveis pelo o tipo de saponina e o conteúdo final da saponina nos alimentos (PERSIC; JAKOPIC; HUDINA, 2019). A nutrição de humanos e animais depende de saponinas, que são um componente comum de muitas plantas e produtos à base de plantas. Além disso, muitos alimentos ricos em saponinas são sugeridos como suplementos dietéticos para pacientes que sofrem de diabetes ou outros distúrbios. Saponinas são bem conhecidas por sua interessante capacidade de, quando adicionadas em alimentos, aumentar o seu valor nutricional ou medicinal. Elas são fortemente comercializadas como suplementos dietéticos e alimentos funcionais pela indústria alimentícia, no entanto, a quantidade e fonte que podem ser usadas em alimentos são especificados por leis em cada país. (WENG *et al.*, 2014).

Dentre as aplicações na farmacologia, foi observado que saponinas de extratos de *Aralia taibaiensis* reduziram a polidipsia, poliúria, polifagia e perda de peso em ratos diabéticos, aumentando os níveis séricos de insulina, superóxido dismutase e reduzindo a glutatona (KAYUKAWA *et al.*, 2020). Gong *et al.*, (2020) afirmaram que as saponinas atuam aumentando a concentração de insulina juntamente com a inibição do transporte de glicose, o que resulta na reparação de células danificadas das ilhotas de Langerhans, no pâncreas. Alguns estudos apontam que as saponinas desempenham um papel importante no campo dos distúrbios neurológicos. Zameer *et al.*, (2018) observaram que as saponinas derivadas do feno-grego possuem impacto positivo na saúde neurológica, especialmente no Alzheimer. Devido ao efeito anticonvulsivante das saponinas derivadas das raízes de *Ficus religiosa*, elas são utilizadas na cura da epilepsia há muito tempo, que é uma das doenças neurológicas mais comuns existentes no mundo atualmente. Por isso, a suplementação com saponinas se torna uma opção viável ao otimizar sua concentração nos alimentos para atingir o efeito desejado. Por terem potencial para melhorar a nutrição e o bem-estar, o desenvolvimento de alimentos funcionais e nutracêuticos à base de saponinas deve ser incentivado. Além disso, são necessários estudos adicionais para melhorar e otimizar as condições agrícolas e culinárias para que o fornecimento de fitoquímicos bioativos possa ser mais explorado.

- Toxicidade e segurança

Quanto à toxicidade e segurança da ingestão de saponinas, os limites seguros de consumo e sua toxicidade dependem de vários fatores como a fonte e o tipo de saponina. Estudo recente feito por Zhang *et al.* (2022) sobre saponinas de quinoa mostra que não houve efeito adverso abaixo de 50 mg de saponinas de quinoa por kg de peso corporal por dia. Além disso, para as saponinas quilaja, os limites de ingestão diária aceitáveis, conforme sugerido pelo comitê conjunto da FAO e da OMS, podem variar entre 0 e 1 mg/kg de peso corporal por dia. Mesmo com o aumento da concentração para 1200 mg/kg de peso corporal/dia, nenhum efeito adverso foi observado no estudo (Younes *et al.*, 2019). Para o crescimento de sementes em plantas como milho, feijão e repolho chinês, as saponinas do chá são consideradas seguras até 0,1% (YU; HE, 2018). Em casos graves, podem ocorrer lesões ou irritações gastrointestinais ou lesões, permitindo assim que as saponinas entrem na corrente sanguínea. Neste momento, a dose letal da injeção intravenosa pode atingir 1/1000 da dose letal da injeção oral. O resultado da infiltração de saponinas no sangue pode ser problemas hepáticos, convulsões, coma, insuficiência respiratória e hemólise. Além disso, as saponinas às vezes podem alterar a permeabilidade das células da mucosa intestinal e, portanto, podem alterar o processo de absorção e excreção no intestino delgado, o que resulta em maior absorção de alérgenos e distúrbio de absorção de microelementos essenciais (OWOEYE *et al.*, 2018). Outrossim, as saponinas são principalmente tóxicas para animais de sangue frio, enquanto a sua toxicidade oral é muito baixa ou quase insignificante no caso dos mamíferos (SNEHA; PRIYANKA, 2020). Por serem tóxicos para diversos organismos, são empregados como fungicidas, inseticidas, antibióticos e no setor farmacológico (OWOEYE *et al.*, 2018; SNEHA; PRIYANKA, 2020). Assim, mais pesquisas precisam ser feitas para explorar a toxicidade do composto, no entanto, até o momento, nenhum efeito adverso drástico foi observado pelo consumo oral de saponinas em qualquer ser humano.

- Aplicações na indústria de alimentos, indústria farmacêutica e agricultura

Devido às potentes capacidades bioativas e farmacológicas, como atividades hipolipidêmicas, antiúlcera, expectorantes e antiinflamatórias, as saponinas têm sido amplamente utilizadas nas indústrias alimentícia e

farmacêutica. Elas foram investigadas para uma variedade de usos, seja como surfactante, pelas suas qualidades físico-químicas, ou como biocida por suas qualidades biológicas. A aplicação de agentes emulsificantes e formadores de espuma na indústria alimentícia e cosmética ocorre, geralmente, misturando formulações obtidas de extratos vegetais a outros surfactantes – sintéticos ou naturais – e polímeros. Nas aplicações em alimentos, tais misturas podem incluir proteínas do leite e do ovo, como a β -caseína, β -lactoglobulina e a lisozima (KEZWON; WOJCIECHOWSKI, 2014). Algumas das principais aplicações de saponinas incluem encapsulamento e estabilidade de produtos químicos bioativos, bem como agentes espumantes em bebidas e emulsificantes em alimentos processados. Um exemplo é o uso da saponina glicirrizina, que é 50 vezes mais doce que a sacarose e é usada como adoçante nas indústrias de alimentos (KAO; WU; YEN, 2014). Outros usos nesta indústria incluem substituição de ovos, aeração de alimentos, aumento da fermentação da massa de pão, remoção de turbidez causada por proteínas e colesterol e como agentes solubilizantes (REICHERT; SALMINEN; WEISS, 2019). Adjuvantes de saponina são extensivamente produzidos a partir de saponinas de quilaja e o mesmo é relatado para saponinas de saponaria, soja e quinoa para diversas funções. Há também alguns estudos que indicam as saponinas como compostos semelhantes aos pré-bióticos (DEL HIERRO *et al.*, 2018). Além do setor alimentício, as saponinas de *Sapindus mukorossi* e *Camellia oleifera* são utilizadas em cosméticos como agente umectante, agente de limpeza, xampus, condicionadores, sabonetes líquidos e outros detergentes devido à sua capacidade antidermatófitas, detergentes moderada e excelentes propriedades de formação de espuma (SHARMA *et al.*, 2023).

Na agricultura, pecuária e indústrias pet, as saponinas são empregadas na nutrição animal e como agentes naturais de biocontrole. Os terpenos presentes na sua estrutura apresentam uma série de características que as tornam interessantes substitutos naturais de pesticidas que não prejudicam o ambiente, bem como adjuvantes naturais para melhorar a alimentação animal. As saponinas têm papel central no campo do biocontrole por atuarem como agentes moluscicidas, inseticidas e antimicrobianos para curar e prevenir uma série de doenças de plantas (HUSSAIN *et al.*, 2019). A avenacina é uma saponina crucial na resistência de *Avena spp.* contra *Gaeumannomyces*

graminis var. *tritici* (fungo que infecta raízes) (GONZÁLEZ-CASTILLO *et al.*, 2018). Este fungo é responsável por causar a doença “mal-do-pé” em arroz, trigo e na maioria dos cereais. No setor agrícola, a aplicação exógena de saponinas tem processos biológicos variáveis. Em sementes de milho e ervilha, por exemplo, observa-se uma germinação mais rápida devido à absorção de maior teor de água. O mesmo foi observado para as saponinas do chá (YU; HE, 2018). Além disso, extratos de saponina de saponaria, *Sapindus sp.* e quilaja têm a capacidade de aumentar em duas vezes o crescimento de embriões isolados de ervilha e trigo (MOSES *et al.*, 2014). As saponinas de ervilha têm capacidade de regular a síntese de celulose e o gravitropismo em várias espécies de plantas (RAHMAN *et al.*, 2001). A cromosaponina I estimula o alongamento e a divisão das células corticais, resultando no aumento do crescimento radicular de *Astragalus sinicus*, *Lactuca sativa*, *Medicago sativa*, *Lolium multiflorum*, *A. thaliana*, *Phleum pratense*, *Cryptotaenia japonica*, *Chrysanthemum coronarium*, *Brassica campestris*, *Trifolium repens*, e *Brassica juncea*. Todavia, no caso de *L. sativa* e *A. thaliana* foi observada redução no diâmetro das raízes (RAHMAN *et al.*, 2000). As saponinas do chá têm aplicação em diversas remediações de solo, como remediação de lixiviação, fitorremediação e remediação microbiana (YU; HE, 2018). Além disso, elas têm potencial significativo na remoção de íons de metais pesados, como cádmio, cobre e chumbo, em 71,17%, 81,13% e 89,95%, respectivamente (MULLIGAN, 2021).

- Saponinas em erva-mate

Em folhas de erva-mate, foram caracterizadas 27 saponinas, incluindo isômeros nas porções aglicona e/ou glicosila, dentre elas as matesaponinas 1-5 (DE SOUZA *et al.*, 2011). Em frutos verdes de erva-mate, a extração por ultrassom e campo elétrico resultou em rendimentos de 6,42% e 6,83% de equivalente de saponina por grama de extrato, respectivamente. A extração líquida pressurizada apresentou baixos rendimentos de extratos brutos, porém foi altamente seletiva para saponinas, rendendo até 10,09% (gramas de ilexosídeo II por grama de extrato) (DA SILVA *et al.*, 2018).

5. CAPÍTULO 1: CINÉTICA DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM FRUTOS VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE

Yuri. E. M. Gandin^{1*}; David F. dos Santos¹; Gustavo H. F. dos Santos¹; Vânia. Z. Pinto¹; Ernesto Quast¹

¹ Universidade Federal da Fronteira Sul - Campus Laranjeiras do Sul Rodovia BR 158 - KM 405. Caixa Postal 106, CEP 85319-899, Laranjeiras do Sul, PR, BRASIL.

*Autor para correspondência: yurigandin@gmail.com

RESUMO

A *Ilex paraguariensis* A. St. Hil, popularmente conhecida como erva-mate, é uma árvore oriunda da América do Sul que produz folhas, flores e frutos. O consumo das folhas e caules tem significado cultural, feito geralmente por meio de bebida estimulante chamada “mate” ou “chimarrão”. Os frutos, todavia, são considerados subprodutos, mas sua demanda pode crescer de acordo com as futuras descobertas relacionadas à sua composição e propriedades funcionais. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de extração de compostos fenólicos do fruto de erva-mate verde e maduro por meio de agitação magnética e assistida por ultrassom. Foram escolhidos dois modelos cinéticos para representar o processo de extração: não linear de pseudo-primeira ordem e não linear de pseudo-segunda ordem. Os frutos maduros apresentaram maior concentração de compostos fenólicos a extração sob agitação resultou em maiores concentrações (máximo de 379 μg ácido gálico g^{-1} fruto seco). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se adequou melhor em todas as extrações, com $R^2 > 0,97$. O tempo ótimo de extração ficou situado numa faixa entre 25 e 40 minutos.

Palavras-chave: *Ilex paraguariensis* A. St. Hil; polifenóis; caracterização físico-química; antocianinas; extratos hidroalcoólicos.

ABSTRACT

Ilex paraguariensis A. St. Hil, popularly known as yerba mate, is a tree from South America that produces leaves, flowers and fruits. The consumption of leaves and stems has cultural meaning, usually prepared through a stimulating drink called such as “mate” or “chimarrão”. The fruits, however, are considered by-products, but their demand may grow according to future discoveries related to their composition and functional properties. In view of the above, the present study aimed to evaluate the extraction kinetics of phenolic compounds from ripe and unripe yerba mate fruits through magnetic and ultrasound-assisted stirring. Two kinetic models were chosen to represent the extraction process: non-linear pseudo-first order and non-linear pseudo-second order. Ripe fruits showed higher concentrations of phenolic compounds and the magnetic stirring method resulted in higher concentrations (maximum of 379 μg gallic acid g^{-1} dry mass). The pseudo-second order kinetic model showed the best adjust in all extractions, with $R^2 > 0.97$. The optimal extraction time was situated in a range between 25 and 40 minutes.

Keywords: *Ilex paraguariensis* A. St. Hil; physicochemical characterization. polyphenols; anthocyanins; hydroalcoholic extracts.

INTRODUÇÃO

A *Ilex paraguariensis* A. St. Hil, popularmente conhecida como erva-mate, é uma árvore que produz folhas, flores e frutos (angiosperma) oriunda da América do Sul (HECK; DE MEJIA, 2007). As suas folhas são amplamente produzidas e consumidas nos estados do sul do Brasil (PINTO *et al.*, 2021). Em 2016 a produção mundial de folhas de erva-mate foi de 937.310 toneladas, com a maior parte sendo produzida no Brasil, Argentina e Paraguai (CROGE; CUQUEL; PINTRO, 2020). Uma planta adulta de erva-mate produz cerca de 150 kg de folhas e até 20 kg de frutos (FERNANDES *et al.*, 2016).

O fruto desta árvore é pequeno e esférico com diâmetro que atinge até 7mm (COGOI *et al.*, 2013). Os frutos imaturos são de cor verde, enquanto os frutos maduros são de cor vermelha/vinho (BRACESCO *et al.*, 2011). Levando em conta as bebidas tradicionais consumidas a partir da folha de erva-mate, quando os frutos são processados juntamente com as folhas, modifica-se a composição química das bebidas e se altera o sabor, causando um efeito negativo na aceitação do consumidor (SCHUBERT *et al.*, 2007). Em virtude disso, a maior parte dos frutos é descartada, pois eles não possuem valor comercial (BRITO *et al.*, 2018).

Com a crescente busca por frutos com diferentes propriedades, pesquisadores passaram a investigar este fruto, que está altamente difundido em propriedades produtoras, sendo necessário somente o interesse comercial para a produção deste na forma de um subproduto da erva-mate. Na literatura, já é apresentado o alto teor de compostos bioativos nestes frutos, especialmente metilxantinas, compostos fenólicos (flavonoides e antocianinas), e altos teores de saponinas, principalmente nos frutos verdes (BORRÉ *et al.*, 2010; BRITO *et al.*, 2018; FERNANDES *et al.*, 2016).

Para a inserção de produtos com fruto de erva-mate no mercado, uma das possibilidades é a produção de extratos, que ampliam as oportunidades de aplicação do fruto como um ingrediente e maximizam suas propriedades devido à maior concentração de compostos bioativos. Diante disso, vale explorar diferentes técnicas de extração, como a extração assistida por ultrassom, uma

técnica de extração verde, que é energeticamente mais eficiente e consome menos solvente, gerando menos resíduos (CHEN *et al.*, 2015; KARBUZ; TUGRUL, 2021).

Embora a literatura sobre a extração de substâncias bioativas de folhas de erva-mate seja vasta, há poucos relatos disponíveis sobre a extração dessas substâncias em seus frutos (BORRÉ *et al.*, 2010; BRITO *et al.*, 2018; PAVEI *et al.*, 2007; TAKETA *et al.*, 2004). Assim, a aplicação de ultrassom na elaboração de extratos do fruto de erva-mate se mostra uma importante possibilidade a ser explorada, com potencial para gerar extratos concentrados de maneira eficiente e com baixo custo energético. Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho foi identificar as melhores condições de extração de compostos bioativos utilizando frutos em dois estádios diferentes de maturação.

MATERIAL E MÉTODOS

Os frutos de erva-mate foram coletados na propriedade da Indústria Mate Laranjeiras LTDA, em Laranjeiras do Sul, Paraná (25°23'04.7"S 52°24'48.3"W). Os frutos foram colhidos de forma manual, em árvores de aproximadamente 20 anos de idade, espaçamento 3,5m x 1,5m, de acordo com o estágio de maturação, entre verdes e maduros (Figura 1). Posteriormente à coleta, os frutos foram higienizados, armazenados em sacos plásticos e congelados em freezer comum (-19 °C).

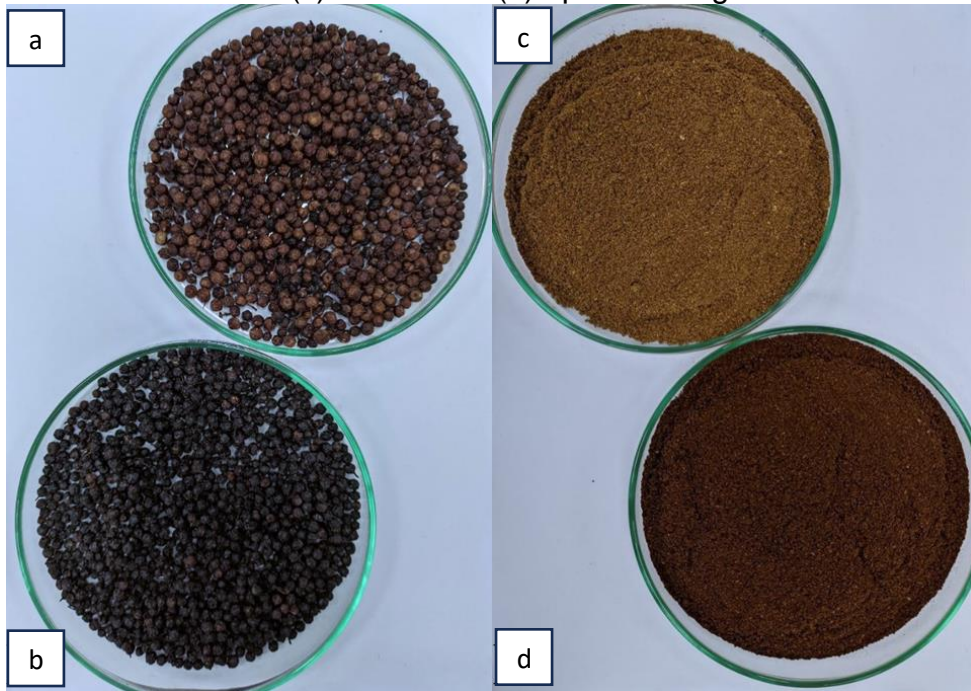
Figura 2 - Frutos de erva-mate, verdes (a) e maduros (b), recém coletados e verdes (c) e maduros (d) após o congelamento



Fonte: elaborado pelos autores (2022).

Os frutos foram descongelados (após tempo de armazenagem de 6 semanas) em temperatura ambiente, em dessecador a vácuo, até atingir 25 °C e em seguida secos em estufa de circulação de ar (Tecnal®, TE-394/2, Piracicaba, Brasil) a 105 °C por 24 h (atingindo massa constante) e, posteriormente moídos em moinho de bolas – sem peneiramento – (Marconi Equipamentos Para Laboratórios Ltda, MA 350, Piracicaba, Brasil), resultando nas amostras da Figura 3.

Figura 3 - Frutos de erva-mate verdes (a) e maduros (b) após a secagem; verdes (c) e maduros (d) após a moagem



Fonte: elaborado pelos autores (2022).

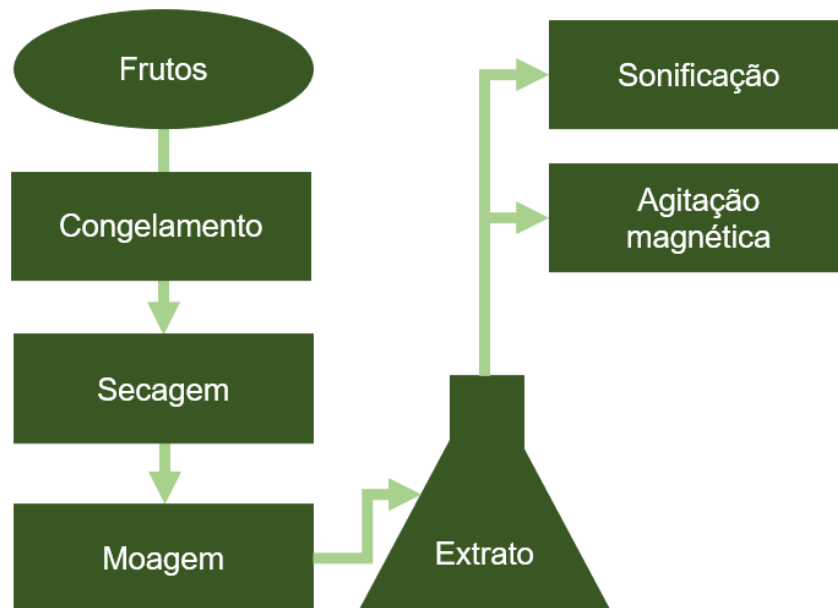
Caracterização dos frutos

Os frutos verdes e maduros *in natura*, após descongelados, foram caracterizados quanto à acidez titulável, pH, sólidos solúveis (°Brix), atividade de água (A_w), umidade, e teor de cinzas e acidez titulável seguindo as metodologias oficiais da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC 2016). O pH foi obtido pela medida em peagômetro digital. O teor de sólidos solúveis (°Brix) foi determinado pela leitura em refratômetro de bancada. A atividade de água (A_w) foi determinada em analisador de atividade de água. A umidade foi determinada pela secagem em estufa a 105 °C até massa constante. O teor de cinzas foi determinado pela incineração em mufla a 550 °C (AOAC, 2016). Todas as análises foram reproduzidas em triplicatas.

Cinética de extração de compostos fenólicos totais

Os extratos foram produzidos como estabelecido por Resende *et al.*, (2012), com adaptações. Inicialmente, adicionou-se 4 g dos frutos verdes e maduros previamente moídos (sem peneiramento) a 400 mL de etanol:água (50:50 v/v) sob agitação em agitador magnético e assistida por ultrassom convencional em temperatura de 20 °C. Para avaliar a cinética de extração dos compostos bioativos foram coletadas alíquotas de 2 mL de extrato nos tempos 10, 20, 30, 60, 90, 120, e 180 minutos. A Figura 4 apresenta um diagrama de blocos com as etapas realizadas em laboratório.

Figura 4 – Sequência de procedimentos para obtenção dos extratos de frutos de erva-mate



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Teor de compostos fenólicos totais

O teor de compostos fenólicos totais (CFT) foi determinado nos diferentes tempos de extração pelo método de Folin-Ciocalteu como descrito por (BUCIĆ-KOJIĆ *et al.*, 2007). Em uma microplaca de 96 poços 10 µL de amostra foram

adicionados em 204 μL de água destilada, 44 μL de uma solução de Folin 0,25 mol L⁻¹, então a placa foi agitada durante 5 segundos e depois de 5 minutos foram adicionados 22 μL de uma solução de carbonato de sódio (7,5 %) e a placa foi novamente agitada durante 5 segundos. Então, depois de 2 horas, foi realizada a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 750 nm. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico por mL de amostra, baseado em uma curva de ácido gálico.

Modelos cinéticos de extração

No estudo cinético da extração dos compostos bioativos, foram considerados os modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que podem ser explicitados de acordo com as equações 1 e 2, respectivamente.

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

Em que:

t: tempo de extração (min);

b: constante cinética de pseudo-primeira ordem (min⁻¹);

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

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

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

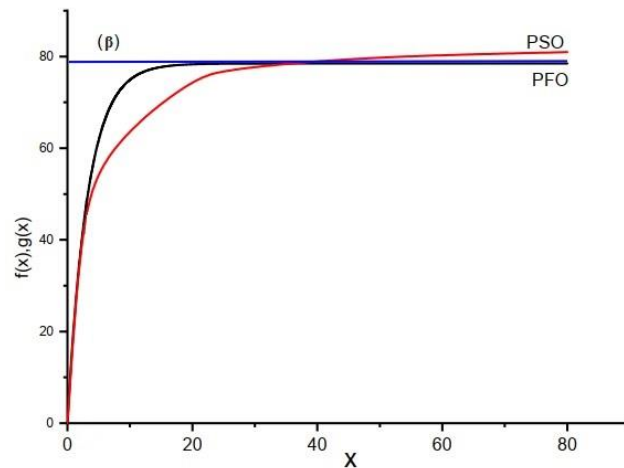
Em que:

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

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

A visualização gráfica das funções da equação 1 e equação 2 está representada na Figura 5. Conforme o valor de x aumenta, a curva de pseudo-primeira ordem se estabiliza na assíntota β , enquanto que a curva de pseudo-segunda ordem segue em crescimento lento.

Figura 5 - Representação gráfica das equações (1) e (2)



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Estes modelos são frequentemente ajustados em experimentos de adsorção (KOSTOGLU & KARAPANTSIOS, 2022), porém, podem também apresentar resultados satisfatórios em processos de extração.

Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e expressos como médias \pm erro padrão da média de três experimentos independentes do mesmo lote realizado em triplicata. Para comparação dos resultados, foi utilizado o teste t de Student para detectar diferenças significativas ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos frutos

Os resultados da caracterização dos frutos de erva-mate verde e maduro estão dispostos na Tabela 1.

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

Estágio de maturação	pH	Acidez titulável (m _{eq} /kg)	Sólidos solúveis (° Brix)	Umidade % (m/m)	Atividade de água (a _w)	Cinzas totais % (m/m)
Frutos verdes	5,65 ± 0,01*	110,8 ± 0,2*	12,3 ± 0,3 ^b	65,9 ± 3,6*	0,933 ± 0,000 ^a	5,04 ± 0,05 ^a
Frutos maduros	5,57 ± 0,02*	109,2 ± 0,1*	22,8 ± 0,8 ^a	62,3 ± 0,8*	0,925 ± 0,000 ^b	4,12 ± 0,15 ^b

Fonte: elaborado pelos autores (2022).

Nota: Dados expressos em média ± desvio padrão. *Valores sem diferença significativa pelo teste de t (p<0,05).

Durante o amadurecimento de um fruto ocorrem alterações importantes na sua composição, como a hidrólise de polissacarídeos, redução da acidez, acúmulo de açúcares e ácidos orgânicos, além da alteração da permeabilidade dos tecidos do fruto, resultando na perda de água (PRASANNA *et al.*, 2007). Com isso, são esperadas mudanças entre os frutos verdes e maduros. Porém, os frutos maduros e verdes não apresentam diferenças significativas quanto aos seus resultados de pH e acidez titulável. Isso pode ser um indicativo de que as mudanças de pH e acidez titulável deste fruto não são expressivas durante o amadurecimento do fruto de erva-mate.

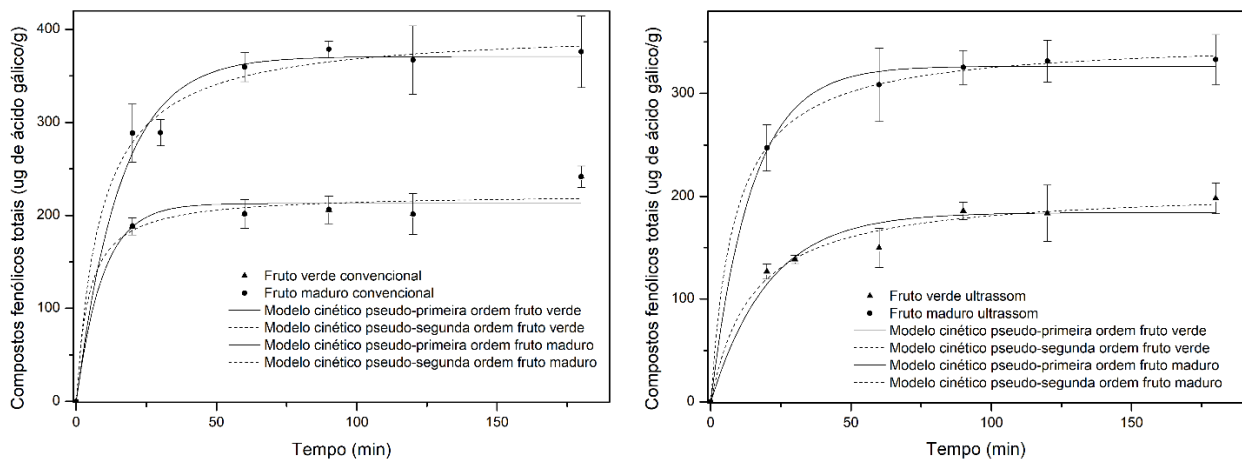
Quanto ao teor de sólidos solúveis dos frutos maduros (22,8 ± 0,8 °Brix), apresentou o dobro dos frutos verdes (12,3 ± 0,3 °Brix), demonstrando o efeito da hidrólise de polissacarídeos pécnicos e o acúmulo de açúcares. Tal fato colaborou para a redução na atividade de água dos frutos verdes (0,933 ± 0,000) para os frutos maduros (0,925 ± 0,000). Os teores de cinzas dos frutos verdes (5,04 ± 0,05 %) se apresentaram superiores aos encontrados nos frutos maduros (4,12 ± 0,15 %), ambos os valores são maiores do que a porcentagem de cinzas (3,8 ± 0,2 %) em frutos maduros de erva-mate avaliados por Cogoi *et al.*, (2013).

Cinética de extração de compostos fenólicos totais

Na Figura 6 são apresentados os dados de cinética de extração de compostos fenólicos totais dos frutos de erva-mate verdes e maduros, com agitação magnética e assistida por ultrassom. O conhecimento da cinética de extração de substâncias bioativas é muito importante para o avanço na exploração de novas matérias-primas e o planejamento de processos de aplicação, uma vez que, com as informações cinéticas é possível estabelecer um tempo ótimo para a extração das substâncias de interesse (AMENDOLA *et al.*, 2010).

É clara a maior extração destes compostos nos extratos obtidos com o fruto maduro, independentemente do processo de extração, indicando a maior concentração de compostos fenólicos nestes frutos. Isso pode ser explicado pelo processo de amadurecimento, onde as antocianinas são sintetizadas gerando a alteração de diversos frutos como o fruto da erva-mate, outros compostos fenólicos podem ser sintetizados também e/ou liberados a partir da hidrólise de polissacarídeos, já que compostos como o ácido ferúlico podem agir de modo a facilitar ligações entre polissacarídeos na parede celular (PRASANNA *et al.*, 2007).

Figura 6 - Cinética de extração de compostos fenólicos e ajustes dos frutos de erva-mate, verdes e maduros, com e sem aplicação de ultrassom



Fonte: elaborado pelos autores (2022).

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ajustes cinéticos aplicados aos valores obtidos a partir da análise de compostos fenólicos obtidos na extração.

Tabela 2 - Resultados dos ajustes aplicados aos dados de extração

Maturação e extração	Parâmetros dos modelos cinéticos	R ²
Fruto verde convencional	a = 212,9; b = 0,107	0,9627
	A = 223,3; k1 = 0,001	0,9711
Fruto maduro convencional	a = 370,8; b = 0,064	0,9856
	A = 400,7; k1 = 2,84E-04	0,9902
Fruto verde ultrassom	a = 184,1; b = 0,048	0,9575
	A = 207,9; k1 = 3,25E-04	0,9809
Fruto maduro ultrassom	a = 326,5; b = 0,069	0,9965
	A = 352,6; k1 = 3,34E-04	0,9996

Fonte: elaborado pelos autores (2023).

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

Ao avaliar a aplicação ou não de ultrassom no processo, observa-se que há um comportamento semelhante na cinética de extração. A literatura descreve que os métodos de extração assistidos por ultrassom como muito superior à extração convencional de maceração, com e sem agitação (BITWELL *et al.*, 2023).

Dentre as causas da ineficácia da extração com ultrassom neste trabalho, destaca-se o equipamento utilizado, que possui baixa potência. Assim, a energia dissipada pelo equipamento não foi suficiente para o volume de extrato produzido. Isso é evidenciado pelo comportamento da cinética de extração que é notadamente muito similar à extração convencional e apresentou concentrações menores no equilíbrio.

Os resultados dos ajustes cinéticos, apresentados na Tabela 2, revelam que o ajuste de pseudo-segunda ordem representou o processo de extração de forma mais satisfatória, com valores de R² mais próximos de 1 em relação aos resultados de R² nos ajustes cinéticos de pseudo-primeira ordem em todas as condições de extração (fruto verde ou maduro, com ou sem ultrassom).

Os parâmetros das equações ajustadas, expostos na Tabela 2, permitem uma comparação entre as diferentes condições de extração e estádios de

maturação dos frutos. As constantes “a” (pseudo-primeira ordem) e “A” (pseudo-segunda ordem) são os parâmetros que representam a concentração de equilíbrio. Assim, quanto maior o valor do parâmetro, maior a concentração de soluto presente no extrato no equilíbrio. Sob a ótica da extração, nota-se que a extração do fruto maduro de forma convencional (agitação magnética) atingiu a maior concentração de compostos fenólicos no final do processo ($a = 370,841 \mu\text{g g}^{-1}$; $A = 400,771 \mu\text{g g}^{-1}$). As constantes “b” (pseudo-primeira ordem) e “k1” (pseudo-segunda ordem) são os parâmetros que representam a velocidade da extração. Dessa forma, quanto maior o valor do parâmetro cinético, maior a velocidade da extração. Com isso, é possível notar que o fruto verde em extração convencional teve a maior velocidade, ou seja, maior inclinação da curva de extração antes do equilíbrio ($b = 0,1070 \text{ min}^{-1}$; $k1 = 0,0010 \text{ g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

CONCLUSÃO

As análises realizadas neste estudo permitiram uma comparação da caracterização e da cinética de extração de compostos fenólicos totais entre frutos verdes e maduros de erva-mate. A utilização de ultrassom no processo de extração não apresentou a efetividade esperada, portanto, para o caso em estudo, o uso de ondas em frequência ultrassônica não melhorou a eficiência de extração dos analitos estudados considerando as características da amostra. A extração de forma convencional com fruto maduro apresentou o maior valor de compostos fenólicos totais no equilíbrio ($A = 400,771 \mu\text{g g}^{-1}$; $a = 371,841 \mu\text{g g}^{-1}$). O ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um encaixe mais satisfatório, com valores de R^2 maiores que 0,97 e maiores que aqueles obtidos nos ajustes de pseudo-primeira ordem em todas as condições de extração experimentadas. O ajuste cinético é uma ferramenta importante para prever o comportamento da extração e escolher o melhor momento para encerrar o processo, que neste caso, está na faixa entre 25 e 40 minutos, visto que após este período, não há aumento significativo na concentração de compostos fenólicos totais.

REFERÊNCIAS

AMENDOLA, D.; DE FAVERI, D. M.; SPIGNO, G. Grape marc phenolics: Extraction kinetics, quality and stability of extracts. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 97, n. 3, p. 384–392, 2010.

Association of Official Analytical – AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (20th ed.) Gaithersburg: **AOAC International**, 2016.

BITWELL, C., INDRA, S. S., LUKE, C., KAKOMA, M. K. A review of modern and conventional extraction techniques and their applications for extracting phytochemicals from plants. **Scientific African**, [s. l.], v. 19, 2023.

BRACESCO, N. *et al.* Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: Minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, [s. l.], v. 136, n. 3, p. 378–384, 2011.

BRITO, F. C. de; GOSMANN, G.; OLIVEIRA, G. T. Extracts of the unripe fruit of *Ilex paraguariensis* as a potential chemical control against the golden apple snail *Pomacea canaliculata* (Gastropoda, Ampullariidae). **Natural Product Research**, [s. l.], v. 33, n. 16, p. 2379–2382, 2018.

BORRÉ, G. L. *et al.* Comparison of methylxanthine, phenolics and saponin contents in leaves, branches and unripe fruits from *Ilex paraguariensis* a. st.-hil (mate). **Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 362–374, 2010.

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S.; BILIĆ, M.; VELIĆ, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 236–242, 2007.

CHEN, C. *et al.* Optimization for ultrasound extraction of polysaccharides from mulberry fruits with antioxidant and hyperglycemic activity in vitro. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 130, p. 122–132, 2015.

COGOI, L. *et al.* Nutritional and phytochemical study of *Ilex paraguariensis* fruits. **Journal of Chemistry**, [s. l.], 2013.

CROGE, C. P.; CUQUEL, F. L.; PINTRO, P. T. M. Yerba mate: cultivation systems, processing and chemical composition. A review. **Scientia Agricola**, [s. l.], v. 78, n. 5, p. 1–11, 2020.

FERNANDES, C. E. F. *et al.* Phytochemical profile, antioxidant and hypolipemiant potential of *Ilex paraguariensis* fruit extracts. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 81, p. 139–146, 2016.

HECK, C. I.; DE MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 72, n. 9, p. R138–R151, 2007.

KARBUZ, P.; TUGRUL, N. Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin from various fruits peel. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 641–650, 2021.

KOSTOGLU, M.; KARAPANTSIOS, T. D. Why Is the Linearized Form of Pseudo-Second Order Adsorption Kinetic Model So Successful in Fitting Batch Adsorption Experimental Data?. **Colloids and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 4, 2022.

PAVEI, C.; GUZZATO, P.; ROS PETROVICK, P.; GOSMANN, G.; GONZÁLEZ-ORTEGA, G. Development and validation of an HPLC method for the characterization and assay of the saponins from *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil (mate) fruits. **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 87–95, 2007.

PINTO, V. Z. *et al.* Phytochemical composition of extracts from yerba mate chimarrão. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 3, 2021.

PRASANNA, V.; PRABHA, T. N.; THARANATHAN, R. N. Fruit ripening phenomena-an overview. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 1–19, 2007.

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

TAKETA, A. T. C.; BREITMAIER, E.; SCHENKEL, E. P. Triterpenes and Triterpenoidal Glycosides from the Fruits of *Ilex paraguariensis* (Mate). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 205–211, 2004.

6. CAPÍTULO 2 – EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS APÓS SECAGEM EM FRUTOS VERDES E MADUROS DE ERVA-MATE

Yuri. E. M. Gandin^{1*}; Diene de B. Ferreira¹; Leda B. Quast¹; Vânia. Z. Pinto¹;
Ernesto Quast¹

¹ Universidade Federal da Fronteira Sul - Campus Laranjeiras do Sul Rodovia BR
158 - KM 405. Caixa Postal 106, CEP 85319-899, Laranjeiras do Sul, PR,
BRASIL.

*Autor para correspondência: yurigandin@gmail.com

RESUMO

Frutos de erva-mate verdes e maduros foram submetidos ao processo de secagem em três temperaturas (60, 80, e 110 °C) em estufa com circulação e renovação forçada de ar. A cinética de secagem apresentou a taxa de secagem mais alta na temperatura de 110 °C, com valor máximo de 0,0253 (g H₂O/g massa seca)/min para os frutos verdes e 0,0134 (g H₂O/g massa seca)/min para os frutos maduros. Quanto aos compostos fenólicos totais, os frutos verdes submetidos à secagem a 110 °C apresentaram os maiores valores entre as amostras, equivalente a 11,24 mg GAE/g fruto seco. Nos frutos maduros submetidos a secagem à 60 °C foi observado a presença de pigmentos (65,5 mg cianidina-3-glicosídeo/100g fruto seco), o que caracteriza sua preservação. Já nos frutos verdes não foi observado a presença de antocianinas. A análise de saponinas revelou maior concentração nos frutos verdes, sem diferença significativa entre as temperaturas de secagem, apresentando um total de 394,2 mg diosgenina/g fruto seco nos frutos submetidos ao processo de secagem a 110 °C. Com respeito à capacidade de sequestro de radicais livres, os frutos verdes secos a 60 °C demonstraram maior eficácia em relação aos demais. Os resultados das análises de compostos bioativos mostraram que o estágio de maturação de frutos de erva mate e a temperatura de secagem influenciam de diferentes maneiras a preservação e o teor final de saponinas, antocianinas e compostos fenólicos. Tais resultados podem ser aplicados na indústria química e de alimentos.

Palavras-chave: *Ilex paraguariensis*; saponinas; antocianinas; compostos fenólicos; taxa de secagem.

ABSTRACT

Unripe and ripe yerba mate fruits were subjected to the drying process at three temperatures (60, 80 and 110 °C) in an oven with forced air circulation and renewal. The drying kinetics showed the highest drying rate at a temperature of 110 °C, with a maximum value of 0.0253 (g H₂O/g dry mass)/min for green fruits and 0.0134 (g H₂O/g dry mass) /min for ripe fruits. As for total phenolic compounds, unripe fruits subjected to drying at 110 °C showed the highest values among the samples, equivalent to 11.24 mg GAE/g dry fruit. In ripe fruits subjected to drying at 60 °C, the presence of pigments (65.5 mg cyanidin-3-glucoside/100g dried fruit) was observed, which characterizes their preservation. In unripe fruits, the presence of anthocyanins was not observed. Saponin analysis revealed a higher content of these compounds in green fruits, with no significant difference between drying temperatures, presenting a total of 394.2 mg diosgenin/g dry fruit in fruits subjected to the drying process at 110 °C. Regarding the ability to scavenge free radicals, unripe fruits dried at 60 °C demonstrated greater effectiveness compared to the others. The results of bioactive compounds showed that maturation stage of yerba mate fruits and drying temperatures affect in different ways the preservation and final concentration of saponin, anthocyanins or phenolic compounds. Such results can be applied to the chemical and food industry.

Keywords: *Ilex paraguariensis*; saponins; anthocyanins; phenolic compounds; drying rate.

INTRODUÇÃO

A erva-mate tem origem de uma árvore nativa (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil) de determinada área no sul da América Latina, envolvendo principalmente a região sul do Brasil, sudeste do Paraguai e parte do nordeste da Argentina. Há uma grande importância cultural nesta espécie, já que é consumida como bebida preparada em forma de infusão, com origens nos costumes indígenas, podendo ser chamada – a depender do tipo de preparo – de tereré, chimarrão ou mate (KALTBACH *et al.*, 2022).

As plantas de erva-mate produzem entre janeiro e março pequenos frutos maduros, de cor roxa e sabor amargo, o que indica a presença de compostos fenólicos como as antocianinas. No processo de fabricação da erva-mate, esses frutos não são aproveitados e geralmente se tornam resíduos. Tendo isso em conta, faz-se necessário um estudo de aproveitamento deste material, já que ele possui potencial de uso na indústria alimentícia e farmacêutica por conter quantidades significativas de compostos bioativos como saponinas – com propriedades espumantes e emulsificantes – e compostos fenólicos (CHEOK; SALMAN; SULAIMAN, 2014; MIRÓ *et al.*, 1998).

Para melhor preservação dos frutos de erva-mate, convém um processo de secagem. Dentro das operações unitárias, a secagem é um processo bastante complexo que envolve transferência de massa e de calor e tem o intuito de diminuir a umidade de um produto. Ao passar pela secagem, o produto fica menos suscetível à contaminação por microrganismos e às reações químicas que degradam o alimento (ZAREIN *et al.*, 2015).

Os principais agentes no processo de secagem são a velocidade do ar; umidade, temperatura, porosidade, tipo e tamanho do material; tratamentos anteriores e conteúdo de água livre. A diferença entre a pressão de vapor do ar de secagem e a pressão de vapor da água na superfície do produto promove a redução da sua umidade. A movimentação de água para fora do produto acontece quando a pressão de vapor sobre sua superfície é maior que a pressão de vapor de água do ar de secagem (PRAWIRANTO; CARMELIET; DEFRAEYE, 2020).

Os compostos bioativos em vegetais são bastante vulneráveis e são degradados com facilidade por uma gama de fatores, como: tratamento térmico, alterações de pH, exposição ao oxigênio e a radiação eletromagnética e também por meio de reações como as de hidrólise. Assim, é importante analisar formas de secagem para prevenir a degradação destas moléculas para que os alimentos mantenham ao máximo suas propriedades. Em especial, o tratamento térmico é um processo que causa degradação de compostos bioativos, porém é fundamental para aumentar a vida de prateleira dos produtos; assim, são necessários mais estudos que visem uma melhor compreensão dos mecanismos de degradação (EYARKAI NAMBI *et al.*, 2016).

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção de amostra

Os frutos de erva-mate foram coletados na propriedade da Indústria Mate Laranjeiras LTDA, em Laranjeiras do Sul, Paraná (25°23'04.7"S 52°24'48.3"W). Durante a coleta manual, os frutos foram retirados de árvores de aproximadamente 25 anos de idade, espaçamento 3,5m x 1,5m, de acordo com o estágio de maturação, entre verdes e maduros, como ilustra a Figura 7.

Figura 7 - Frutos verdes (a) e maduros (b) de erva-mate



(a)

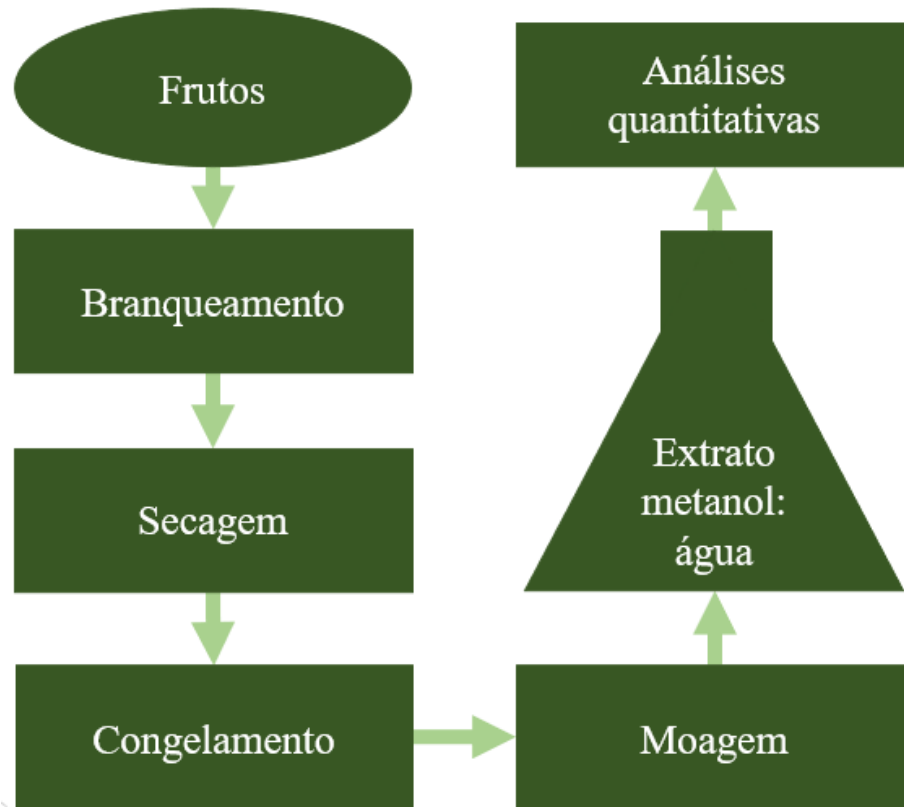
(b)

Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Os frutos verdes foram colhidos, separados e higienizados em novembro de 2022 no período da manhã e os frutos maduros em janeiro de 2023, em ambos os casos isso ocorreu em três dias seguidos de uma mesma semana. Em cada dia, posteriormente à higienização, os frutos foram branqueados por imersão em água a 95°C por 90 segundos. Em seguida, os frutos foram submetidos a um choque térmico em água a 25 °C e movidos para bandejas com papel toalha até a remoção de todo o excesso de água antes da secagem em temperatura específica (60 °C, 80 °C e 110 °C). A temperatura de 110 °C foi escolhida considerando estudo que avaliou a preservação de compostos fenólicos em folhas de erva-mate; as folhas foram submetidas ao processo de secagem nas temperaturas de 90, 100 e 110 °C e não houve diferença significativa nos resultados de compostos fenólicos totais entre as folhas secas (NOMURA *et al.*, 2022).

A Figura 8 apresenta as etapas procedidas em laboratório para a obtenção dos extratos e realização das análises quantitativas.

Figura 8 - Sequência de procedimentos para obtenção dos extratos de frutos de erva-mate.



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Secagem

Os frutos foram organizados em amostras quadruplicatas, dispostas em camadas de 7 mm de espessura em placas de Petri de diâmetro 20 cm e submetidas ao processo de secagem em estufa SOLAB - SL-102/150 com circulação e renovação forçada de ar até atingir massa constante. As temperaturas de secagem foram 60, 80 e 110 °C. Após a secagem, os frutos ficaram em repouso até atingir a temperatura ambiente e então foram armazenados em saco plástico e congelados em ultra freezer (-75 °C). Para as análises, os frutos inteiros e secos foram retirados do ultra freezer e mantidos em dessecador até atingir a temperatura ambiente; em seguida eles foram moídos em moinho de bolas – sem peneiramento – (Marconi Equipamentos Para Laboratórios Ltda, MA 350, Piracicaba, Brasil), convertendo-se em pó. Na Figura 9 estão representados os frutos após a secagem.

Figura 9 - Frutos de erva-mate após secagem, verdes (a) e maduros (b)



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Para avaliar o processo de secagem, calculou-se a umidade relativa, que é a razão entre o teor de umidade dos frutos – em base seca – em um determinado momento e a umidade inicial em base seca da amostra para prever o comportamento de secagem (FELLOWS, 2017). O cálculo é feito de acordo com a Equação 3:

$$MR = \frac{M - M_e}{M_0 - M_e} \quad (3)$$

Onde MR: umidade relativa, M umidade (b.s) no tempo t (kg H₂O/kg massa seca), M₀: umidade inicial (b.s), M_e: umidade no equilíbrio de secagem (b.s). Com os dados de umidade relativa e tempo de secagem, obtém-se a curva de cinética de secagem.

Foi também avaliada a taxa de secagem, medida por meio da quantidade de umidade evaporada por unidade de tempo, como na Equação 4:

$$TS = - \frac{dM}{dt} = - \frac{\Delta M}{\Delta t} \quad (4)$$

Com os valores de umidade em base seca por taxa de secagem, obteve-se uma curva que representa como a variação da secagem se relaciona com a umidade presente no fruto. Por meio dessa curva, foi possível identificar a região de velocidade constante em que há água livre no fruto e também uma inclinação de velocidade decrescente, chegando finalmente ao ponto de equilíbrio entre umidade do fruto e do ar de secagem, em que a velocidade de secagem se torna nula.

Teor de compostos fenólicos totais

O teor de compostos fenólicos totais (CFT) foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu como descrito por (BUCIĆ-KOJIĆ *et al.*, 2007). Em uma microplaca de 96 poços 10 µL de amostra (extrato) foram adicionados em 204 µL de água destilada, 44 µL de uma solução de Folin 0,25 mol L⁻¹, sendo então a placa agitada durante 5 segundos e depois de 5 minutos foram adicionados 22 µL de uma solução de carbonato de sódio (7,5 %) e a placa foi novamente agitada durante 5 segundos. Então depois de 2 horas foi realizada a leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 750 nm. Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico por grama de fruto seco, baseado em uma curva padrão de ácido gálico. Os extratos utilizados nesta análise foram preparados a partir de solução aquosa com 70% (v/v) de metanol. Todas as amostras passaram por 1 min de agitação em ultrassom com frequência de 37 kHz a 25 °C e tempo total de extração de 15 min.

Teor de antocianinas monoméricas totais

A análise de antocianinas monoméricas totais seguiu a metodologia de (GIUSTI; WROLSTAD, 2001). Foram pesadas amostras de 0,5g em tubos tipo falcon protegidos com papel alumínio, com 3 replicatas para cada solução tampão (cloreto de potássio 0,025 mol L⁻¹ em pH 1,0 e acetato de sódio 0,4 mol L⁻¹ com pH 4,5). Separadamente, foram adicionados 5,0 mL de cada tampão nos tubos contendo amostra e agitou-se vigorosamente em ultraturrax por 1 min.

Depois disso, as amostras foram centrifugadas por 5 minutos a 5000 G. Após 30 minutos da adição dos tampões, foi feita a leitura de absorvância em espectrofotômetro nos comprimentos de onda 520 nm e 700 nm.

A absorvância foi calculada de acordo com a Equação 5:

$$A = (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}=1,0} - (A_{510} - A_{700})_{\text{pH}=4,5} \quad (5)$$

A concentração de antocianinas monoméricas totais final é expressa por meio da Equação 6:

$$\text{AMT} = \frac{A \cdot M \cdot \text{FD} \cdot 1000}{E \cdot L} \quad (6)$$

Onde: A é a absorvância calculada pela Equação 5, "M" é a massa molar da cianidina-3-glucosídeo (449,2 g/mol), "FD" é o fator de diluição, "E" é o coeficiente de absorvância molar da cianidina-3-glucosídeo.

O fator de diluição foi 4 e os resultados foram expressos em miligramas de antocianinas monoméricas totais (AMT) por 100 gramas de fruto seco.

Teor de saponinas totais

O teor total de saponinas nos extratos foi determinado de acordo com Chan *et al.* (2014). Em tubo de ensaio em banho de gelo, adicionou-se 0,1 mL de extrato e 0,1 mL de uma solução de vanilina (8 g /100 mL); logo depois, adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico diluído (72 %). Em seguida, esta mistura foi incubada a 60 °C por 10 min e, por fim, submetida a banho de gelo novamente por 5 min. Posteriormente, realizou-se leitura em espectrofotômetro no comprimento de onda de 544 nm. Os resultados foram expressos em mg de diosgenina por grama de fruto seco, baseado em uma curva padrão de diosgenina. Todos os extratos foram elaborados com uma mistura 80% (v/v) metanol/água e passaram por 1 min de agitação assistida por ultrassom com frequência de 37 kHz a 25 °C. Após a agitação em ultrassom, os extratos foram submetidos a agitação magnética por 15 min. Para auxiliar na dissolução do

padrão diosgenina, foi utilizado ultrassom na frequência de 37 kHz a 25 °C por 1 min.

Avaliação da capacidade de sequestro de radical livre

A avaliação da atividade antioxidante foi realizada por três métodos.

- Capacidade de sequestro do radical DPPH

A determinação da capacidade de sequestro do radical DPPH foi realizada de acordo com metodologia descrita por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com algumas modificações. Em microplaca de 96 poços, foram adicionados 35 µL de extrato de frutos de erva-mate em metanol 63,6%, em seguida adicionou-se 265 µL da solução metanólica de DPPH recém preparada com absorbância ajustada no valor de 1,1. Logo após, a placa foi agitada no aparelho espectrofotômetro de microplacas por 5 s e foi realizada a leitura da absorbância a cada 10 min até a estabilização do valor no comprimento de onda de 515 nm. No valor branco, foi realizado o mesmo procedimento, porém o extrato foi substituído por metanol. Os valores foram expressos em µmol de trolox equivalente por g de fruto seco, calculado a partir de uma curva padrão com a concentração variando de 0 a 65,33 µmol L⁻¹ de trolox.

- Capacidade de sequestro do radical ABTS:

A determinação da capacidade de sequestro do radical ABTS⁺ foi procedida conforme Re *et al.* (1999), com modificações. O radical ABTS⁺ foi formado pela reação de 5 mL de solução 7 mM de 2,2´azino-bis-(3-etilbenzotiazolin 6-ácido sulfônico) com 88 µL de de persulfato de potássio 140 mmol L⁻¹, por 16 h em ambiente escuro à temperatura ambiente (25 °C).

O procedimento foi realizado em microplaca de 96 poços, adicionando 35 µL de extrato de fruto de erva-mate e 265 µL de radical ABTS recentemente preparado com absorbância ajustada para 0,7 na leitura em comprimento de onda 734 nm. A mistura permaneceu em repouso no escuro, durante 6 minutos à temperatura ambiente. Logo após, realizou-se a leitura em 734 nm. O valor “branco” foi obtido por meio do mesmo procedimento, utilizando somente o solvente da extração em vez do extrato. A capacidade antioxidante dos extratos

foi apresentada como valor de μmol de trolox equivalente por grama de fruto seco, calculado a partir de uma curva padrão em que a concentração variou de 0 a $900 \mu\text{mol L}^{-1}$ de trolox.

- Capacidade de redução do íon ferro II (FRAP)

A determinação da capacidade de redução do ferro (II) foi sucedida conforme a metodologia de Benzie e Strain (1996), com modificações. A solução do reagente FRAP foi obtida a partir de uma combinação de 25 mL de tampão acetato $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, 2,5 mL de uma solução de TPTZ 10 mmol L^{-1} e 2,5 mL de solução aquosa de cloreto férrico 20 mmol L^{-1} .

Em ambiente escuro, transferiu-se uma alíquota de $90 \mu\text{L}$ de extrato de fruto de erva-mate para tubos de ensaio. Acrescentou-se $270 \mu\text{L}$ de água destilada e $2,7 \text{ mL}$ de solução do reagente FRAP. Após homogeneização em agitador de tubos, os tubos foram mantidos em banho-maria a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. O valor “branco” foi obtido por meio do mesmo procedimento, utilizando somente o solvente da extração em vez do extrato.

A capacidade antioxidante dos extratos foi apresentada em μmol de sulfato ferroso equivalente por g de fruto seco, calculado a partir de uma curva padrão em que a concentração variou de 0 a $2000 \mu\text{mol L}^{-1}$ de sulfato ferroso por meio do mesmo procedimento feito nos extratos, porém com concentrações específicas de solução de sulfato ferroso.

Análise estatística

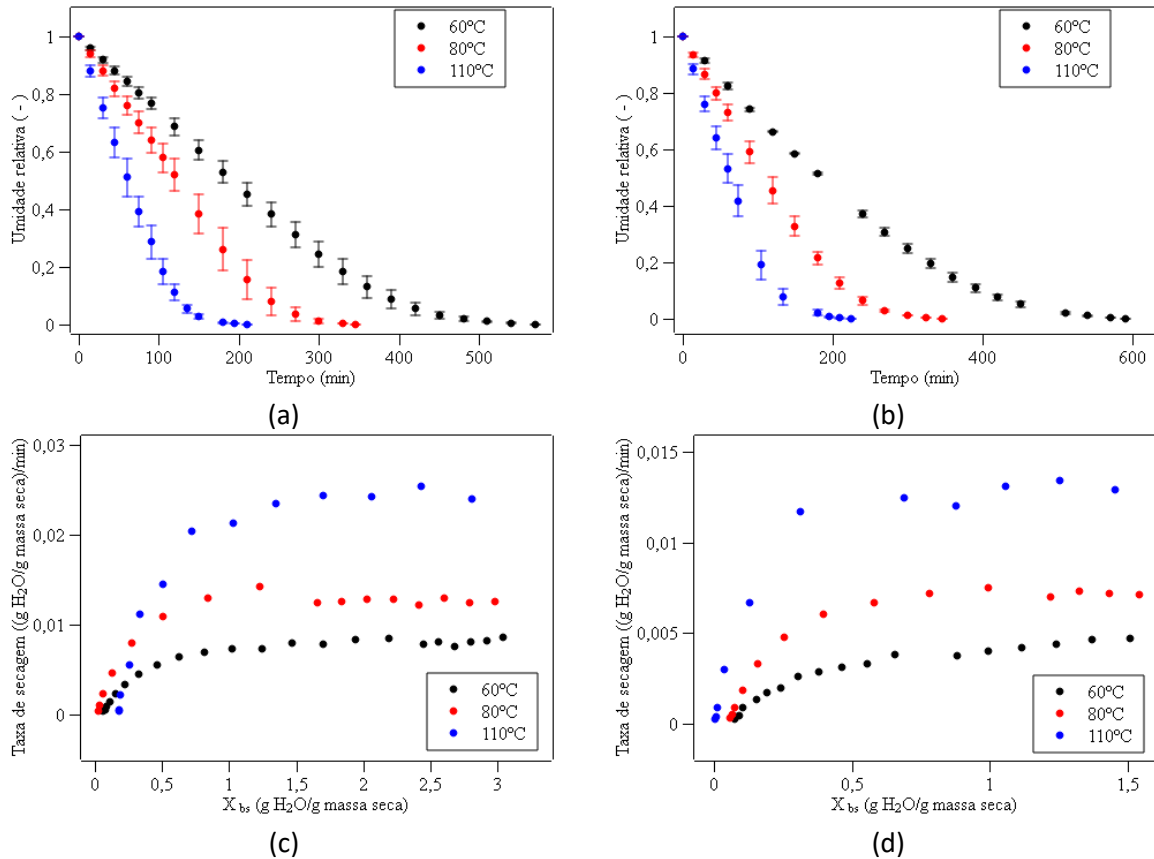
Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e expressos como médias \pm desvio padrão da média de três experimentos independentes do mesmo lote realizado em triplicata. Para comparação dos resultados, foi utilizado o teste de Tukey para detectar diferenças significativas ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Secagem

A movimentação da umidade presente no interior das amostras se dá através da difusão interna, tendo como força motriz a diferença de atividade de água no interior do produto. Dessa forma, a atividade de água tende ao equilíbrio, fazendo com que a água se difunda da região com maior atividade de água (interior dos frutos) para a região com menor atividade de água (superfície do fruto, em contato com o ambiente do secador (PRASETYANINGRUM; DJAENI, 2012). O tempo de secagem (Figura 10a e 10b), como esperado, apresentou diferença significativa entre as diferentes temperaturas utilizadas e um comportamento similar ao se comparar os processos na mesma temperatura com estádios de maturação distintos. Quanto maior a temperatura do processo, menor foi o tempo de secagem necessário para estabilizar a massa de amostras. Dessa forma, a secagem em temperatura a 110 °C demonstrou o menor tempo de secagem dos frutos (entre 210 a 225 min). A secagem a 80 °C levou aproximadamente 300 minutos para atingir o equilíbrio, enquanto que a secagem a 60 °C requereu 570 minutos.

Figura 10 - Cinética e taxa de secagem do fruto verde e maduro de erva-mate



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Para o melhor entendimento das condições de secagem de um material, é importante observar o comportamento da secagem por meio dos dados da taxa de secagem, que são obtidos através da derivada matemática dos valores que descrevem a cinética de secagem. As Figuras 10c e 10d ilustram as taxas de secagem de acordo com a umidade em base seca do fruto verde e maduro, respectivamente.

As taxas de secagem foram maiores nos frutos verdes e para os processos de secagem com temperaturas mais altas. Elas demonstraram um comportamento decrescente, indicando que o processo ocorre em regime transiente. A evaporação da umidade é relativamente constante para os maiores teores de umidade nos frutos – entre 3 e 0,75 g H₂O/ g massa seca –, quando há um teor crítico de água devido à maior umidade na superfície das amostras. Em seguida, a taxa de umidade diminui acentuadamente, indicando maior resistência à remoção de umidade e formando uma inclinação evidente até

atingir o equilíbrio da umidade do fruto com o ar de secagem. Durante esta etapa final da secagem, a temperatura do produto sobe acima da temperatura de bulbo úmido e o mecanismo de controle é a difusão de água no interior do produto (SALAH; MOHEBBI; TAGHIZADEH, 2015).

Assim como nos frutos verdes (Figura 10c), os frutos maduros (Figura 10d) apresentaram taxas de secagem maiores para os processos de secagem com temperaturas mais elevadas. Isso ocorre porque quanto maior a temperatura do ar, menor sua umidade relativa, sendo que a diferença da atividade de água entre o produto e o ar é a força motriz para o fenômeno de transferência de massa. A evaporação da umidade é relativamente constante para os maiores teores de umidade nos frutos – entre 1,5 e 0,7 g H₂O/ g massa seca –. Em seguida, velocidade de secagem diminui continuamente até atingir o equilíbrio da umidade do fruto com o ar de secagem.

A diferença da taxa de secagem foi significativa entre os frutos verdes e maduros. A taxa máxima de secagem dos frutos verdes (0,0253 (g H₂O / g massa seca) / min) foi aproximadamente o dobro da taxa máxima de secagem nos frutos maduros (0,0134 (g H₂O / g massa seca) / min). Isso ocorre em parte porque os frutos verdes possuem maior umidade. Para tal conclusão, leva-se em conta que a altura da camada do produto, temperatura, vazão e umidade do ar de secagem foram os mesmos, portanto, a diferença entre as umidades dos frutos resultou em uma diferença significativa no valor máximo da taxa de secagem em cada estágio de maturação. Vale considerar que os frutos verdes possuem composição e estruturas diferentes dos frutos maduros, como a característica da parede celular, fator que pode também causar alterações nos valores de taxa de secagem.

Teor de compostos fenólicos totais, antocianinas monoméricas totais e saponinas totais

Na Tabela 3 estão expressos os resultados das análises de compostos fenólicos totais (mg GAE / g fruto seco), antocianinas monoméricas totais (mg cianidina-3-glicosídeo / 100g fruto seco) e saponinas totais (mg diosgenina / g

fruto seco), representados pelo valor médio seguido pelo desvio padrão em cada tipo de amostra e tratamento realizado. Os conjuntos de amostras estão representados de acordo com o estágio de maturação (verde ou maduro) e em seguida um valor correspondente à temperatura – em °C – em que as amostras foram secas.

Tabela 3 – Compostos bioativos extraídos do fruto de erva-mate

Maturação	Temperatura de secagem (°C)	Fenólicos totais (mg GAE / g fruto seco)	Antocianinas monoméricas (mg C3G / 100g fruto seco)	Saponinas (mg diosgenina / g fruto seco)
Verde	60	8,5 ± 0,4 ^b	0,0 ± 0,0 ^d	434 ± 04 ^a
	80	10,6 ± 0,2 ^a	0,0 ± 0,0 ^d	468 ± 41 ^a
	110	11,2 ± 0,3 ^a	0,0 ± 0,0 ^d	394 ± 10 ^a
Maduro	60	4,3 ± 0,3 ^c	65,5 ± 0,7 ^a	243 ± 15 ^b
	80	4,3 ± 0,1 ^c	53,7 ± 1,5 ^b	251 ± 16 ^b
	110	4,5 ± 0,1 ^c	7,2 ± 0,7 ^c	291 ± 37 ^b

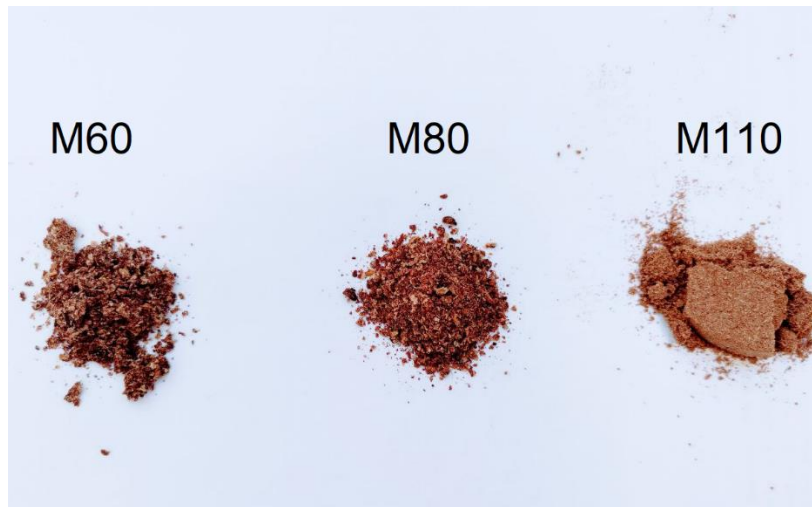
Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Os compostos fenólicos totais se mostraram mais presentes nos frutos verdes com secagem a 80 °C (10,64 ± 0,17 mg GAE / g fruto seco) e 110 °C (11,24 ± 0,33 mg GAE / g fruto seco). Em geral, a maior retenção de compostos bioativos em produtos secos é relatada em temperaturas de secagem mais baixas, porém nem todos seguem essa regra; a razão para esse fenômeno pode ser o tempo de secagem mais curto em temperatura alta, resultando em menor tempo de exposição ao oxigênio durante o processo (ELGAMAL *et al.*, 2023). A concentração dos compostos fenólicos nos frutos maduros não apresentou diferença significativa quanto ao uso de temperaturas diferentes e seus valores foram menores do que os encontrados para os frutos verdes. Apesar disso, os resultados foram maiores do que aqueles encontrados em Fernandes *et al.*, (2016), que obteve 0,62 mg GAE / g fruto seco (maduro). Apesar dos valores de CFT não apresentarem diferenças significativas entre as temperaturas de secagem nos frutos maduros, podemos apontar a temperatura de secagem mais favorável ao processo com base em parâmetros energéticos e cinéticos. Para esta análise considera-se o estudo de Zanoelo, Di Celso e Kaskantzis (2007), onde se mostra que o aumento da temperatura de secagem aumenta o coeficiente efetivo de transferência de massa e a eficiência térmica. Assim, do

ponto de vista energético, a melhor condição é a maior temperatura de secagem (110°C). Comparativamente, em análise de compostos fenólicos totais em maçã de polpa vermelha submetida a secagem convectiva (60 °C por 18 horas), obteve-se 3,35 mg GAE / g fruto seco (maduro) (KIDÓN; GRABOWSKA, 2021). Portanto, os frutos verdes de erva-mate produziram aproximadamente três vezes mais compostos fenólicos que as maçãs de polpa vermelha do estudo conferido.

Estudos de análise transcriptômica revelam altos níveis de expressão de genes da via de biossíntese de antocianinas durante o amadurecimento de frutos (IKEGAMI *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2017). Isso explica a ausência de antocianinas nos frutos verdes, já que os pigmentos ainda não foram sintetizados. Nos frutos maduros, as diferentes temperaturas de secagem apresentaram diferenças significativas no teor do pigmento analisado, sendo que nos frutos secos a 60 °C obteve-se o maior conteúdo (65,5 ± 0,7 mg C3G / 100g fruto seco) e quanto maior a temperatura de secagem, menor o teor de AMT (7,2 ± 0,7 mg C3G / 100g fruto seco). Esta relação também ficou evidente na coloração do pó de frutos resultante de cada secagem, uma vez que os frutos maduros secos a 60 °C demonstraram alta pigmentação, já os frutos secos a 110 °C demonstraram uma coloração mais clara com menor pigmentação e, conseqüentemente, menos antocianinas (7,2 ± 0,7 mg C3G / 100g fruto seco). Em estudo com frutos de mirtilo, a secagem a 50 °C proporcionou um conteúdo de 404,00 ± 23,00 (mg C3G / 100g fruto fresco) (ZIA; ALIBAS, 2021), significativamente superior aos 65,5 ± 0,7 mg C3G / 100g fruto seco dos frutos de erva-mate, porém, considerando que eles são subprodutos de valor comercial baixo, o conteúdo de antocianinas obtido se torna bastante atrativo. Outro estudo abordando secagem e micro encapsulamento por spray dryer em repolho roxo, para produção de corante a partir das antocianinas, apresentou teor de antocianinas nos extratos entre 53,27 ± 1,16 e 71,55 ± 2.57 (mg C3G / 100g massa seca) (MACHADO *et al.*, 2022). A Figura 11 apresenta a diferença nítida de pigmentação de antocianinas nos frutos submetidos a diferentes temperaturas de secagem, em que o fruto seco a 60 °C tem coloração mais forte, enquanto que o fruto seco a 110 °C demonstra um produto mais esbranquiçado e menos pigmentado.

Figura 11 – Frutos maduros de erva-mate após secagem, em pó.



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Nota: M60, M80 e M110 representam os frutos secos a 60, 80 e 110 °C, respectivamente.

As temperaturas de secagem não apresentaram diferença significativa no teor de saponinas totais, já os estádios de maturação indicaram uma discrepância expressiva, sendo os menores valores para os frutos maduros. Por isso, de acordo com os parâmetros energéticos e cinéticos abordados anteriormente, a melhor condição e estágio de maturação para se obter saponinas de frutos de erva-mate é a temperatura de secagem de 110 °C em frutos verdes, que resultaram em $394,2 \pm 10,2$ mg diosgenina / g fruto seco, enquanto que os frutos maduros apresentaram uma média de $262,1 \pm 23,2$ mg diosgenina / g fruto seco.

Comparativamente, em estudos com farinha de sementes de kenaf desengorduradas, obteve-se um total de 128.66 ± 4.08 mg diosgenina / g sementes a partir de extrato etanólico. A fração rica em saponinas fenólicas de sementes de kenaf, obtida por um simples procedimento de fracionamento alcoólico, tem potencial para ser utilizada como ingrediente antioxidante dietético na fabricação de conservantes naturais de alimentos, alimentos funcionais e nutracêuticos (CHAN *et al.*, 2014). Dessa forma, os frutos de erva-mate também apresentam potencial de mercado a partir das saponinas presentes em sua composição.

Capacidade de sequestro de radical livre: DPPH, ABTS e FRAP

A Tabela 4 expõe os resultados das análises de atividade antioxidante por diferentes métodos.

Tabela 4 - Capacidade de sequestro de radical livre DPPH, ABTS e FRAP em frutos de erva-mate secos em diferentes temperaturas

Maturação	Temperatura de secagem (°C)	DPPH (μmol trolox / g fruto seco)	ABTS (μmol trolox / g fruto seco)	FRAP (μmol sulfato ferroso / g fruto seco)
Verde	60	38,5 \pm 0,2 ^a	27,9 \pm 2,1 ^a	581 \pm 26 ^a
	80	33,7 \pm 0,5 ^b	22,9 \pm 0,4 ^b	433 \pm 8 ^b
	110	34,1 \pm 0,4 ^b	23,7 \pm 0,1 ^b	565 \pm 13 ^a
Maduro	60	10,6 \pm 0,4 ^c	10,2 \pm 0,6 ^c	162 \pm 6 ^d
	80	10,9 \pm 0,5 ^c	9,7 \pm 0,8 ^c	149 \pm 7 ^d
	110	11,8 \pm 0,4 ^c	11,7 \pm 0,9 ^c	197 \pm 11 ^c

Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Através do método DPPH e ABTS é possível observar que a temperatura de 60 °C apresentou diferença significativa sobre as demais temperaturas para o fruto verde. Já para o método FRAP foi possível observar que as temperaturas de 60 e 110 °C foram as que obtiveram os melhores valores, sem diferença significativa entre elas, mas com diferença para temperatura de 80 °C. Assim, embora o método FRAP tenha apresentado um resultado ligeiramente diferente dos demais, é possível estabelecer que, para os frutos verdes, a secagem a 60 °C é o processo mais favorável para a preservação da capacidade de sequestro de radicais livres.

Para os frutos maduros não foi observada diferença significativa para as três temperaturas utilizadas, tanto para método DPPH, quanto ABTS. Já para o método FRAP, essa diferença foi observada da temperatura de 110 °C para as demais.

CONCLUSÃO

No processo de secagem, verificou-se que a taxa de secagem apresentou valores maiores para as temperaturas de secagem mais altas. Com os resultados de quantificação de compostos bioativos, foi possível comparar a presença dessas substâncias nos dois estádios de maturação avaliados no fruto e nas diferentes temperaturas que os frutos foram secos. Os resultados sugerem que a depender do composto bioativo de maior interesse, deve-se priorizar determinada temperatura de secagem e estágio de maturação, já que há diferentes condições para a obtenção da quantidade máxima de cada componente. Quanto aos compostos fenólicos totais, os frutos verdes provenientes da secagem a 110 °C apresentaram maior vantagem quantitativa e energética. As antocianinas não estão presentes nos frutos verdes; já nos maduros, a secagem a 60 °C se mostrou mais vantajosa pela alta preservação de pigmentos. A análise de saponinas revelou preferência pelos frutos verdes, sem diferença significativa entre as temperaturas de secagem, portanto a melhor opção entre os tratamentos térmicos para a obtenção desses compostos é a secagem a 110 °C pela vantagem energética deste processo em temperatura mais alta. Quanto à capacidade de sequestro de radicais livres, os frutos verdes com secagem a 60 °C demonstraram maior vantagem em relação aos demais. Tais resultados podem ser aplicados na indústria química e de alimentos para decidir a melhor forma de extrair os compostos desejados.

REFERÊNCIAS

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. **ANALYTICAL BIOCHEMISTRY**. [239, 70-76.], 1996.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 25-30, 1995.

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S.; BILIĆ, M.; VELIĆ, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 236–242, 2007.

CHAN, K. W. *et al.* Antioxidant activity of phenolics-saponins rich fraction prepared from defatted kenaf seed meal. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 56, n. 1, p. 181–186, 2014.

CHEOK, C. Y.; SALMAN, H. A. K.; SULAIMAN, R. Extraction and quantification of saponins: A review. **Food Research International**, [s. l.], v. 59, p. 16–40, 2014.

CHEN, C. *et al.* Optimization for ultrasound extraction of polysaccharides from mulberry fruits with antioxidant and hyperglycemic activity in vitro. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 130, p. 122–132, 2015.

COGOI, L. *et al.* Nutritional and phytochemical study of *ilex paraguariensis* fruits. **Journal of Chemistry**, [s. l.], 2013.

CROGE, C. P.; CUQUEL, F. L.; PINTRO, P. T. M. Yerba mate: cultivation systems, processing and chemical composition. A review. **Scientia Agricola**, [s. l.], v. 78, n. 5, p. 1–11, 2020.

ELGAMAL, R. *et al.* Thermal Degradation of Bioactive Compounds during Drying Process of Horticultural and Agronomic Products: A Comprehensive Overview. **Agronomy**, [s. l.], v. 13, n. 6, p. 1580, 2023.

EYARKAI NAMBI, V. *et al.* Degradation kinetics of bioactive components, antioxidant activity, colour and textural properties of selected vegetables during blanching. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 53, n. 7, p. 3073–3082, 2016.

FELLOWS, P. J. Dehydration. *Food Processing Technology: principles and practice*, 661–716. **CRC Press**, 2017.

FERNANDES, C. E. F. *et al.* Phytochemical profile, antioxidant and hypolipemiant potential of *Ilex paraguariensis* fruit extracts. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 81, p. 139–146, 2016.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**; Ed. John Wiley & Sons: New York, 2001.

IKEGAMI, H. *et al.* De novo sequencing and comparative analysis of expressed sequence tags from gynodioecious fig (*Ficus carica* L.) fruits: Caprifig and common fig. **Tree Genetics and Genomes**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 1075–1088, 2013.

KALTBACH, P. *et al.* Mate (*Ilex paraguariensis*) tea preparations: Understanding the extraction of volatile and non-volatile compounds upon variations of the traditional consecutive infusions. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 374, 2022.

KIDÓN, M.; GRABOWSKA, J. Bioactive compounds, antioxidant activity, and sensory qualities of red-fleshed apples dried by different methods. **LWT**, [s. l.], v. 136, 2021.

MACHADO, M. H. *et al.* Microencapsulation by spray drying of red cabbage anthocyanin-rich extract for the production of a natural food colorant. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [s. l.], v. 39, 2022.

MIRÓ, P. C.; FERREIRA, A.; AQUILA, M. E. Alelopatia de frutos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) no desenvolvimento do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília 33, 1261–1270, 1998.

NOMURA, V. H. *et al.* Effects of an alternative bleaching method for yerba mate leaves on total phenolic content: evaluation and prediction with soft-computing approaches. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s. l.], v. 102, n. 15, p. 6942–6949, 2022.

PRASETYANINGRUM, A.; DJAENI, M. Drying Spirulina with Foam Mat Drying at Medium Temperature. **International Journal of Science and Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 2, 2012.

PRAWIRANTO, K.; CARMELIET, J.; DEFRAEYE, T. Identifying: In silico how microstructural changes in cellular fruit affect the drying kinetics. **Soft Matter**, [s. l.], v. 16, n. 43, p. 9929–9945, 2020.

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

SALAH, M. R.; MOHEBBI, M.; TAGHIZADEH, M. Foam-Mat Drying of Cantaloupe (*Cucumis melo*): Optimization of Foaming Parameters and Investigating Drying Characteristics. **Journal of Food Processing and Preservation**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 1798–1808, 2015.

WANG, Z. *et al.* Regulation of fig (*Ficus carica* L.) fruit color: Metabolomic and transcriptomic analyses of the flavonoid biosynthetic pathway. **Frontiers in Plant Science**, [s. l.], v. 8, 2017.

ZAREIN, M.; SAMADI, S. H.; GHOBADIAN, B. Investigation of microwave dryer effect on energy efficiency during drying of apple slices. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 41–47, 2015.

ZIA, M. P.; ALIBAS, I. Influence of the drying methods on color, vitamin C, anthocyanin, phenolic compounds, antioxidant activity, and in vitro bioaccessibility of blueberry fruits. **Food Bioscience**, [s. l.], v. 42, 2021.

7. CONCLUSÕES GERAIS DO TRABALHO

Os resultados deste trabalho permitiram compreender a cinética de extração e a secagem de frutos de erva-mate. Para compostos fenólicos, extração de forma convencional com fruto maduro apresentou o maior valor de compostos fenólicos totais no equilíbrio ($A = 400,771 \mu\text{g g}^{-1}$; $a = 371,841 \mu\text{g g}^{-1}$). O ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um encaixe mais satisfatório que os ajustes de pseudo-primeira ordem em todas as condições de extração experimentadas. O ajuste cinético é uma ferramenta importante para prever o comportamento da extração e escolher o melhor momento para encerrar o processo, que neste caso, está na faixa entre 25 e 40 minutos, visto que após este período, não há aumento significativo na concentração de compostos fenólicos totais.

A temperatura de secagem e estágio de maturação ideal dependem da aplicação de interesse, uma vez que cada composto apresenta propriedades distintas. Para propriedades emulsificantes, deve-se priorizar pela utilização do fruto verde, geralmente encontrados nos meses de dezembro e janeiro e optar pela secagem a 110°C . Caso o interesse seja voltado à produção de pigmentos, a melhor opção será colher os frutos entre meados de janeiro e março, quando estão maduros, e secá-los em temperatura de 60°C para obtenção de maior quantidade de antocianinas. Caso o interesse seja as propriedades antioxidantes, a melhor opção é obter frutos verdes e secá-los a 110°C .

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora os resultados sugiram um potencial importante para utilização comercial de frutos de erva-mate, existem análises complementares mais avançadas de laboratório que podem elucidar sobre fatores práticos importantes do produto de interesse, como:

- Estabilidade, permanência, tensão superficial e concentração micelar crítica de espumas de saponinas;
- Perfil das saponinas e perfil fenólico por cromatografia para compreender quais estão presentes nos frutos, para além do valor total.
- Avaliação dos efeitos fisiológicos do alimento no corpo humano.

Além disso, há também a possibilidade de desenvolvimento de novos produtos a partir da matéria-prima estudada.

9. REFERÊNCIAS

ALARA, O. R.; ABDURAHMAN, N. H.; UKAEGBU, C. I. Extraction of phenolic compounds: A review. **Current Research in Food Science**, [s. l.], v. 4, p. 200–214, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.crfs.2021.03.011>

AMENDOLA, D.; DE FAVERI, D. M.; SPIGNO, G. Grape marc phenolics: Extraction kinetics, quality and stability of extracts. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 97, n. 3, p. 384–392, 2010.

Association of Official Analytical – AOAC. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (20th ed.) Gaithersburg: **AOAC International**, 2016.

AZMIR, J. *et al.* Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 117, n. 4, p. 426–436, 2013.

BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”: The FRAP Assay. **ANALYTICAL BIOCHEMISTRY**. [239, 70-76.], 1996.

BITWELL, C., INDRA, S. S., LUKE, C., KAKOMA, M. K. A review of modern and conventional extraction techniques and their applications for extracting phytochemicals from plants. **Scientific African**, [s. l.], v. 19, 2023.

BRACESCO, N. *et al.* Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: Minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, [s. l.], v. 136, n. 3, p. 378–384, 2011.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Food Science and Technology**, v. 28, p. 25-30, 1995.

BRITO, F. C. de; GOSMANN, G.; OLIVEIRA, G. T. Extracts of the unripe fruit of *Ilex paraguariensis* as a potential chemical control against the golden apple snail *Pomacea canaliculata* (Gastropoda, Ampullariidae). **Natural Product Research**, [s. l.], v. 33, n. 16, p. 2379–2382, 2018.

BORRÉ, G. L. *et al.* Comparison of methylxanthine, phenolics and saponin contents in leaves, branches and unripe fruits from *Ilex paraguariensis* a. st.-hil (mate). **Die Pharmazie - An International Journal of Pharmaceutical Sciences**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 362–374, 2010.

BRIDLE, P.; TIMBERLAKE, C. F. Anthocyanins as natural food colours-selected aspects. **Food Chemistry**, v. 58, p. 103-109, 1997.

BUCIĆ-KOJIĆ, A.; PLANINIĆ, M.; TOMAS, S.; BILIĆ, M.; VELIĆ, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 236–242, 2007.

CAROCHO, M.; FERREIRA, I. C. F. R. A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 15–25, 2013.

CHAIEB, I. Saponins as Insecticides: a Review. **Tunisian Journal of Plant Protection**, [s. l.], v. 39, n. 1, 2010.

CHAN, K. W. *et al.* Antioxidant activity of phenolics-saponins rich fraction prepared from defatted kenaf seed meal. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 56, n. 1, p. 181–186, 2014.

CHEOK, C. Y.; SALMAN, H. A. K.; SULAIMAN, R. Extraction and quantification of saponins: A review. **Food Research International**, [s. l.], v. 59, p. 16–40, 2014.

CHEN, C. *et al.* Optimization for ultrasound extraction of polysaccharides from mulberry fruits with antioxidant and hyperglycemic activity in vitro. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 130, p. 122–132, 2015.

COGOI, L. *et al.* Nutritional and phytochemical study of *ilex paraguariensis* fruits. **Journal of Chemistry**, [s. l.], 2013.

CROGE, C. P.; CUQUEL, F. L.; PINTRO, P. T. M. Yerba mate: cultivation systems, processing and chemical composition. A review. **Scientia Agricola**, [s. l.], v. 78, n. 5, p. 1–11, 2020.

COWAN, M. M. Plant products as antimicrobial agents. **Clinical Microbiology Reviews**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 564–582, 1999.

DADMOHAMMADI, Y.; DATTA, A. K. Prediction of effective moisture diffusivity in plant tissue food materials over extended moisture range. **Drying Technology**, [s. l.], v. 38, n. 16, p. 2202–2216, 2020.

DARMANYAN, A. P.; GREGORY, D. D.; GUO, Y.; JENKS, W. S.; BUREL, L.; ELOY, D.; JARDON, P. Quenching of singlet oxygen by oxygen- and sulfur-centered radicals: evidence for energy transfer to peroxy radicals in solution. **Journal of the American Chemical Society**, v.120, p.396–403, 1998.

DA SILVA, C. G. F. *et al.* Selective extraction of saponins from *Ilex paraguariensis* St.-Hil. unripe fruits. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 111, p. 72–82, 2018.

DAUD, N. M. *et al.* Valorisation of plant seed as natural bioactive compounds by various extraction methods: A review. **Trends in Food Science and Technology**, [s. l.], v. 119, p. 201–214, 2022.

DEL HIERRO, J. N.; HERRERA, T.; FORNARI, T.; REGLERO, G.; MARTIN, D. The gastrointestinal behavior of saponins and its significance for their

bioavailability and bioactivities. **Journal of Functional Foods**, [s. l.], v. 40, p. 484–497, 2018.

DE SOUZA, L. M. *et al.* Comprehensive analysis of maté (*Ilex paraguariensis*) compounds: Development of chemical strategies for matesaponin analysis by mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1218, n. 41, p. 7307–7315, 2011.

DINI, I.; TENORE, G. C.; DINI, A. Saponins in *Ipomoea batatas* tubers: Isolation, characterization, quantification and antioxidant properties. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 113, n. 2, p. 411–419, 2009.

EHSEN, S. *et al.* **Secondary metabolites as anti-nutritional factors in locally used halophytic forage/fodder**. *The Pakistan Journal of Botany*. [s. l.], v. 48, n. 2, p. 629-636, 2016.

ELGAMAL, R. *et al.* Thermal Degradation of Bioactive Compounds during Drying Process of Horticultural and Agronomic Products: A Comprehensive Overview. **Agronomy**, [s. l.], v. 13, n. 6, p. 1580, 2023.

EYARKAI NAMBI, V. *et al.* Degradation kinetics of bioactive components, antioxidant activity, colour and textural properties of selected vegetables during blanching. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 53, n. 7, p. 3073–3082, 2016.

FELLOWS, P. J. Dehydration. **Food Processing Technology: principles and practice**, 661–716. CRC Press, 2017.

FERNANDES, C. E. F. *et al.* Phytochemical profile, antioxidant and hypolipemiant potential of *Ilex paraguariensis* fruit extracts. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 81, p. 139–146, 2016.

FRANCIS, G. *et al.* The biological action of saponins in animal systems: a review. **British Journal of Nutrition**, [s. l.], v. 88, n. 6, p. 587–605, 2002.

FUJITA, A.; BORGES, K.; CORREIA, R.; DE MELO FRANCO, B. D. G.; GENOVESE, M. I. Impact of spouted bed drying on bioactive compounds, antimicrobial and antioxidant activities of commercial frozen pulp of camu-camu (*Myrciaria dubia* Mc. Vaugh). **Food Research International**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 495–500, 2013.

GIUSTI, M. M.; WROLSTAD, R. E. ANTHOCYANINS. Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy. **Current Protocols in Food Analytical Chemistry**; Ed. John Wiley & Sons: New York, 2001.

GONG, X.; JI, M.; XU, J.; ZHANG, C.; LI, M. Hypoglycemic effects of bioactive ingredients from medicine food homology and medicinal health food species used in China. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 60(14), 2303–2326, 2020.

GONZÁLEZ-CASTILLO, J. A. *et al.* Effect of saponins of *Quillaja saponaria* extracts in combination with *Pseudomonas protegens* to control *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici* in wheat. *Chilean Journal of Agricultural Research*, [s. l.], v. 78, n. 3, p. 378–390, 2018.

HAMINIUK, C.; PLATA-OVIEDO, M. S.; MATTOS, G.; CARPES, S. T.; BRANCO, I. G. Extraction and quantification of phenolic acids and flavonols from *Eugenia pyriformis* using different solvents. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, p. 2862- 2866, 2014.

HECK, C. I.; DE MEJIA, E. G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal of Food Science**, [s. l.], v. 72, n. 9, p. R138–R151, 2007.

HEIM, K.E., TAGLIAFERRO, A.R., BOBILYA, D.J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure–activity relationships. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, v. 13, p. 572–584, 2002.

HENG, M. Y. *et al.* Emerging green technologies for the chemical standardization of botanicals and herbal preparations. **Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 50, p. 1–10, 2013.

HUSSAIN, M.; DEBNATH, B.; QASIM, M.; BAMISILE, B.S.; ISLAM, W.; HAMEED, M.S.; WANG, L.; QIU, D. Role of Saponins in Plant Defense Against Specialist Herbivores. **Molecules**, v. 24, 2019.

IGUAL, M.; GARCÍA-MARTÍNEZ, E.; MARTÍN-ESPARZA, M. E.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. Effect of processing on the drying kinetics and functional value of dried apricot. **Food Research International**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 284–290, 2012.

IKEGAMI, H. *et al.* De novo sequencing and comparative analysis of expressed sequence tags from gynodioecious fig (*Ficus carica* L.) fruits: Caprifig and common fig. **Tree Genetics and Genomes**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 1075–1088, 2013.

KALTBACH, P. *et al.* Mate (*Ilex paraguariensis*) tea preparations: Understanding the extraction of volatile and non-volatile compounds upon variations of the traditional consecutive infusions. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 374, 2022.

KAO, T. C.; WU, C. H.; YEN, G. C. Bioactivity and potential health benefits of licorice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 542–553, 2014.

KANCHEVA, V.D. Phenolic antioxidants – radical-scavenging and chainbreaking activity: a comparative study. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s. l.], v. 111, p. 1072–1089, 2009.

KARBUZ, P.; TUGRUL, N. Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin from various fruits peel. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 641–650, 2021.

KAYUKAWA, C. T. M. *et al.* Quillaja bark saponin effects on *Kluyveromyces lactis* β -galactosidase activity and structure. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 303, 2020.

KEZWON A.; WOJCIECHOWSKI K. Interaction of Quillaja bark saponins with food-relevant proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s. l.], v. 209, p. 185-195, 2014.

KIDÓN, M.; GRABOWSKA, J. Bioactive compounds, antioxidant activity, and sensory qualities of red-fleshed apples dried by different methods. **LWT**, [s. l.], v. 136, 2021.

KOSTOGLU, M., & KARAPANTSIOS, T. D. Why Is the Linearized Form of Pseudo-Second Order Adsorption Kinetic Model So Successful in Fitting Batch Adsorption Experimental Data?. **Colloids and Interfaces**, [s. l.], v. 6, n. 4, 2022.

KULJARACHANAN, T.; DEVAHASTIN S.; CHIEWCHAN, N. Evolution of antioxidant compounds in lime residues during drying. **Food Chem** 113:944–949, 2009.

KUMAR, K.; SRIVASTAV, S.; SHARANAGAT, V. S. Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 70, 2021.

LOU, S. N.; LAI, Y. C.; HUANG, J. D.; HO, C. T.; FERNG, L. H. A.; CHANG, Y. C. Drying effect on flavonoid composition and antioxidant activity of immature kumquat. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 171, p. 356–363, 2015.

LEE, S. T. *et al.* Isolation, characterization, and quantification of steroidal saponins in switchgrass (*Panicum virgatum* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 57, n. 6, p. 2599–2604, 2009.

MACHADO, M. H. *et al.* Microencapsulation by spray drying of red cabbage anthocyanin-rich extract for the production of a natural food colorant. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [s. l.], v. 39, 2022.

MANACH, C.; SCALBERT, A.; MORAND, C.; RÉMÉSY, C.; JIMÉNEZ, L. Polyphenols: food sources and bioavailability. **American Journal of Clinical Nutrition**, Bethesda, v.79, n. 5, p.727-747, 2004.

MATERSKA, M. Bioactive phenolics of fresh and freeze-dried sweet and semi-spicy pepper fruits (*Capsicum annuum* L.). **J Funct Foods** 7:269–277, 2014.

MIN, D.B., BOFF, J.M. Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 1, p. 58–72, 2002.

MIRÓ, P. C.; FERREIRA, A.; AQUILA, M. E. Alelopatia de frutos de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) no desenvolvimento do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília 33, 1261–1270, 1998.

MOSES, T.; PAPADOPOULOU, K. K.; OSBOURN, A. Metabolic and functional diversity of saponins, biosynthetic intermediates and semi-synthetic derivatives. **Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology**, [s. l.], v. 49, n. 6, p. 439–462, 2014.

MRAD, N. D.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F.; BONAZZI, C. Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. **Food Bioprod Process** 90:433–441, 2012.

MULLIGAN, C. N. Sustainable Remediation of Contaminated Soil Using Biosurfactants. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, [s. l.], v. 9, 2021.

ONWUDE, D. I. *et al.* How much do process parameters affect the residual quality attributes of dried fruits and vegetables for convective drying?. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 131, p. 176–190, 2022.

OWOEYE, E. A.; OGBORU, R. O.; BAKPOLOR, V. R.; OMOBUDE, D. E. Phytochemical screening and proximate analysis of the bark of *Piptadeniastrum africanum* Hook (Fabaceae). **World News of Natural Sciences**, [s. l.], 2018.

PAVEI, C.; GUZZATO, P.; ROS PETROVICK, P.; GOSMANN, G.; GONZÁLEZ-ORTEGA, G. Development and validation of an HPLC method for the characterization and assay of the saponins from *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil (mate) fruits. **Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 87–95, 2007.

PERSIC, M.; JAKOPIC, J.; HUDINA, M. The effect of post-harvest technologies on selected metabolites in persimmon (*Diospyros kaki* Thunb.) fruit. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s. l.], v. 99, n. 2, p. 854–860, 2019.

PINTO, V. Z. *et al.* Phytochemical composition of extracts from yerba mate chimarrão. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 3, n. 3, 2021.

POKORNY', J. Are natural antioxidants better – and safer – than synthetic antioxidants? **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 629–642, 2007.

PRASANNA, V.; PRABHA, T. N.; THARANATHAN, R. N. Fruit ripening phenomena-an overview. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, [s. l.], v. 47, n. 1, p. 1–19, 2007.

PRASETYANINGRUM, A.; DJAENI, M. Drying *Spirulina* with Foam Mat Drying at Medium Temperature. **International Journal of Science and Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 2, 2012.

PRAWIRANTO, K.; CARMELIET, J.; DEFRAEYE, T. Identifying: In silico how microstructural changes in cellular fruit affect the drying kinetics. **Soft Matter**, [s. l.], v. 16, n. 43, p. 9929–9945, 2020.

PRIOR, R. L, CAO, G. In vivo total antioxidant capacity: comparison of different analytical methods. **Free Radical Biology & Medicine**, v.27, p.1173-1181, 1999.

RATNAM, D.; ANKOLA, D.; BHARDWAJ, V.; SAHANA, D; KUMAR M. Role of antioxidants in prophylaxis and therapy: a pharmaceutical perspective. **Journal of Controlled Release**, v. 113, p. 189-207, 2006.

RATTI, C. Freeze and vacuum drying of foods. In: Chen XD, Mujumdar AS (eds) **Drying technologies in food processing**. Blackwell, West Sussex, 2008.

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

REICHERT, C. L.; SALMINEN, H.; WEISS, J. The Annual Review of Food Science and Technology is online at food.annualreviews.org. **Annual Review of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 10, p. 43–73, 2019.

RESENDE, P. E. De *et al.* The activity of mate saponins (*Ilex paraguariensis*) in intra-abdominal and epididymal fat, and glucose oxidation in male Wistar rats. **Journal of Ethnopharmacology**, [s. l.], v. 144, n. 3, p. 735–740, 2012.

RAHMAN, A. *et al.* Involvement of Ethylene and Gibberellin Signalings in Chromosaponin I-Induced Cell Division and Cell Elongation in the Roots of *Arabidopsis* Seedlings. **Plant Cell Physiology**, [s. l.], v. 41, n. 1, p. 1–9, 2000.

RAHMAN, A. *et al.* Chromosaponin I Specifically Interacts with AUX1 Protein in Regulating the Gravitropic Response of Arabidopsis Roots. **Plant Physiology**, [s. l.], v. 125, n. 2, p. 990–1000, 2001.

ROSÁRIO, F. M. *et al.* Red Araçá Pulp Microencapsulation by Hydrolyzed Pinhão Starch, Tara, and Arabic Gums. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, [s. l.], v. 101, p. 2052-2062, 2020.

RICE-EVANS, C. Flavonoids and isoflavones (Phytoestrogens): Absorption, Metabolism and Bioactivity. **Free Radical Biology and Medicine**, v.36, n.7, p. 827-828, 2004.

RUDY, S.; DZIKI, D.; KRZYKOWSKI, A.; GAWLIK-DZIKI, U.; POLAK, R.; RÓŻYŁO, R.; KULIG, R. Influence of pre-treatments and freeze-drying temperature on the process kinetics and selected physico-chemical properties of cranberries (*Vaccinium macrocarpon* Ait.). **LWT**, [s. l.], v. 63, n. 1, p. 497–503, 2015.

SALAH, M. R.; MOHEBBI, M.; TAGHIZADEH, M. Foam-Mat Drying of Cantaloupe (*Cucumis melo*): Optimization of Foaming Parameters and Investigating Drying Characteristics. **Journal of Food Processing and Preservation**, [s. l.], v. 39, n. 6, p. 1798–1808, 2015.

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

SENADEERA, W. *et al.* Influence of different hot air drying temperatures on drying kinetics, shrinkage, and colour of persimmon slices. **Foods**, [s. l.], v. 9, n. 1, 2020.

SHARMA, K. *et al.* Saponins: A concise review on food related aspects, applications and health implications. **Food Chemistry Advances**, [s. l.], v. 2, 2023.

SILVA, L. V.; NELSON, D. L.; DRUMMOND, M. F. B.; DUFOSSÉ, L.; GLÓRIA, M. B. A. Comparison of hydrodistillation methods for the deodorization of turmeric. **Food Research International**, [s. l.] v. 38 (8–9), p. 1087–1096, 2005.

SHOFINITA, D.; LANGRISH, T. A. G. Spray drying of orange peel extracts: yield, total phenolic content, and economic evaluation. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 139, p. 31–42, 2014.

SNEHA, V. R.; PRIYANKA, W. A review of saponine rich herbal drugs on covid–19 wSr to their muco-adhesive action. **International Journal of Research in Pharmaceutical Sciences**, [s. l.] v. 11, p. 183–186, 2020.

SONKAR, N. *et al.* Effect of cultivars, pretreatment and drying on physicochemical properties of Amla (*Emblica officinalis*) gratings. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 57, n. 3, p. 980–992, 2020.

SRIKANTH, K. S. *et al.* Convective drying and quality attributes of elephant foot yam (*Amorphophallus paeoniifolius*). **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 99, p. 8–16, 2019.

SUN, Y.; SHEN, Y.; LIU, D.; YE, X. Effects of drying methods on phytochemical compounds and antioxidant activity of physiologically dropped un-matured citrus fruits. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.] v. 60, p. 1269–1275, 2015.

TAKETA, A. T. C.; BREITMAIER, E.; SCHENKEL, E. P. Triterpenes and Triterpenoidal Glycosides from the Fruits of *Ilex paraguariensis* (Maté). **J. Braz. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 205–211, 2004.

TAKEUCHI, T. M., PEREIRA, C. G., BRAGA, M. E. M., MARÓSTICA, M. R., LEAL, P. F., MEIRELES, M. A. A. Low-pressure solvent extraction (solid–liquid extraction, microwave assisted, and ultrasound assisted) from condimentary plants. **CRC Press**, [s. l.], p. 140–142, 2009.

VASHISTH, T.; SINGH, R. K.; PEGG, R. B. Effects of drying on the phenolics content and antioxidant activity of muscadine pomace. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 44, p. 1649–1657, 2011.

VEGA-GÁLVEZ, A.; AH-HEN, K.; CHACANA, M.; VERGARA, J.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; GARCÍA-SEGOVIA, P.; LEMUS-MONDACA, R.; DI SCALA, K. Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. Granny Smith) slices. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 132, n. 1, p. 51–59, 2012.

VERZA, S. G. *et al.* Immunoadjuvant activity, toxicity assays, and determination by UPLC/Q-TOF-MS of triterpenic saponins from *Chenopodium quinoa* seeds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 60, n. 12, p. 3113–3118, 2012.

WALLACE, T. C.; GIUSTI, M. M. Anthocyanins. **Advances in Nutrition**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 619–622, 2015.

WANG, Z. *et al.* Regulation of fig (*Ficus carica* L.) fruit color: Metabolomic and transcriptomic analyses of the flavonoid biosynthetic pathway. **Frontiers in Plant Science**, [s. l.], v. 8, 2017.

YOUNES, M. *et al.* Re-evaluation of Quillaia extract (E 999) as a food additive and safety of the proposed extension of use. **EFSA Journal**, [s. l.], v. 17, n. 3, 2019.

YU, X. L.; HE, Y. Tea saponins: Effective natural surfactants beneficial for soil remediation, from preparation to application. **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 43, p. 24312–24321, 2018.

WELSH, Z. G. *et al.* A multiscale approach to estimate the cellular diffusivity during food drying. **Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 212, p. 273–289, 2021.

WENG, Y. *et al.* Antihyperglycemic, hypolipidemic and antioxidant activities of total saponins extracted from *Aralia taibaiensis* in experimental type 2 diabetic rats. **Journal of Ethnopharmacology**, [s. l.], v. 152, n. 3, p. 553–560, 2014.

ZAMEER, S.; NAJMI, A. K.; VOHORA, D.; AKHTAR, M. A review on therapeutic potentials of *Trigonella foenum graecum* (fenugreek) and its chemical constituents in neurological disorders: Complementary roles to its hypolipidemic, hypoglycemic, and antioxidant potential. **Nutritional Neuroscience**, [s. l.], v. 21, n. 8, p. 539–545, 2018.

ZANOELO, E. F.; DI CELSO, G. M.; KASKANTZIS, G. Drying Kinetics of Mate Leaves in a Packed Bed Dryer. **Biosystems Engineering**, [s. l.], v. 96, n. 4, p. 487–494, 2007.

ZAREIN, M.; SAMADI, S. H.; GHOBADIAN, B. Investigation of microwave dryer effect on energy efficiency during drying of apple slices. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 41–47, 2015.

ZHANG, R.; ZHAI, Q.; YU, Y.; LI, X.; ZHANG, F.; HOU, Z.; CAO, Y.; FENG, J.; XUE, P. Safety assessment of crude saponins from *Chenopodium quinoa* willd. husks: 90-day oral toxicity and gut microbiota & metabonomics study in rats. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 375, 2022.

ZIA, M. P.; ALIBAS, I. Influence of the drying methods on color, vitamin C, anthocyanin, phenolic compounds, antioxidant activity, and in vitro bioaccessibility of blueberry fruits. **Food Bioscience**, [s. l.], v. 42, 2021.