Caracterização, teor de polifenóis totais e atividade antioxidante em diferentes tipos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) para chimarrão

Characterization and determination of the total polyphenols contents and the antioxidant activity in four types of yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) for preparing *chimarrão*

RIALA6/1591

Clarissa Obem dos SANTOS¹*, Simone Cézar TRINDADE¹, Márcia Liliane Rippel SILVEIRA¹, Roberta Oliveira SANTOS¹, Cláudia Kaehler SAUTTER²

*Endereço para correspondência: ¹Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brasil. E-mail: clazinha.obem@gmail.com

²Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brasil. Recebido: 06.09.2013 - Aceito para publicação: 18.03.2014

RESUMO

Considerando-se a ampla utilização das folhas da erva-mate, bem como os benefícios advindos de seu emprego, neste estudo foi avaliada a qualidade de quatro tipos de ervas-mate nativas de espécime chimarrão: tradicional, com adição de 5 % e 10 % de açúcar, e a moída grossa, bem como a homogeneidade em três lotes dos produtos, correspondentes a diferentes semanas de processamento. Foram avaliadas as propriedades físico-químicas, o teor de polifenóis totais e a atividade antioxidante. Os extratos aquosos de erva-mate foram elaborados a 85 °C, mantidos em decocção em sistema fechado durante 10 e 30 minutos. As ervas-mate com adição de açúcar apresentaram menores teores de material mineral e de fibra bruta quando comparadas aos tipos tradicional e moída grossa. A erva-mate moída grossa acondicionada em embalagem laminada apresentou os menores valores de atividade de água em relação aos outros tipos de ervas acondicionados em embalagem de papel. A embalagem laminada também contribuiu para a menor absorção de oxigênio, que retarda a oxidação da clorofila e mantém a coloração verde do produto. Os extratos elaborados a partir da erva-mate moída grossa e os que permaneceram por maior tempo em decocção apresentaram maiores teores de polifenóis totais.

Palavras-chave. Illex paraguariensis St Hill, caracterização, extratos aquosos, polifenóis totais, atividade antioxidante.

ABSTRACT

Considering the wide use of the yerba mate leaves, and the benefits derived from them, the present study aimed at evaluating the quality of four kinds of native yerba-mate of chimarrão-type: traditional; specimens with addition of 5 % and 10 % of sugar; and thick ground sample. The homogeneity aspect was analyzed in three batches of products, corresponding to different weeks of processing. Also, the physicochemical properties, the total polyphenols contents and the antioxidant activity were evaluated. The aqueous extracts of yerba mate were prepared at 85 °C kept in decoction in a closed system, for 10 and 30 minutes. The yerba mate with sugar addition showed lower levels of mineral material and crude fiber, when compared with the traditional and the thick ground types. The thick ground kind of yerba mate wrapped in laminated package showed the lowest values of water activity in relation to other types of herbs wrapped in paper package. The laminated package also contributed to the low oxygen absorption delaying the oxidation of chlorophyll, maintaining the green coloration of the product. The extracts prepared from the thick ground kind of yerba mate, and those exposed to the longer decoction showed higher levels of total polyphenols.

Keywords. *Illex paraguariensis* St Hill, characterization, aqueous extracts, total polyphenols, antioxidant activity.

INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) pertence à família Aquifoliaceae¹ e ocorre naturalmente em países da América do Sul, como Argentina, Paraguai e Brasil. A produção nacional de erva-mate está concentrada principalmente nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, e em menor proporção, nos estados de Mato Grosso do Sul, São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro². O estado do Rio Grande do Sul foi o maior produtor nacional de folha verde de erva-mate, entre os anos de 2009 a 2011, com produção média de 263.928 toneladas/ano o que corresponde a 60 % da produção nacional, seguido do Paraná, Santa Catarina e Mato Grosso do Sul³. Os municípios de Ilópolis, Arvorezinha, Palmeira das Missões, Venâncio Aires e Fontoura Xavier são os maiores produtores de folha verde de erva-mate do Rio Grande do Sul³.

De acordo com a legislação brasileira⁴, a erva-mate é definida como o produto constituído exclusivamente pelas folhas e ramos de *Ilex paraguariensis* St. Hill., obtido por processo de secagem e fragmentação destinado ao preparo de "chimarrão" ou "tererê" podendo ser adicionado de açúcar. A colheita da erva-mate pode ser do tipo nativa ou cultivada, segundo Borges et al⁵. O erval nativo caracteriza-se pela presença de árvores de erva-mate que ocorrem naturalmente consorciadas com outras árvores em remanescentes de mata nativa. Outra característica do erval nativo é o sombreamento parcial que ocorre devido à cobertura proporcionada por outras espécies arbóreas.

O processamento da erva-mate destinada ao chimarrão pode ser caracterizado por duas fases, a produção e a indústria. A primeira fase também denominada transformação primária abrange as seguintes etapas: colheita, a alimentação e o sapeco, a desidratação e a fragmentação. Na indústria, que corresponde à segunda fase são realizadas as operações de classificação, armazenamento, moagem, homogeneização e empacotamento⁶.

A erva-mate possui inúmeras aplicações, sendo o chimarrão e a fabricação de chás os produtos que consomem a maior quantidade de folhas². Além disso, é ingrediente para outros tipos de bebidas como, por exemplo, chá-mate e tererê, consumidos sob a forma de infusão quente ou fria, enquanto que o extrato de folhas diluído é utilizado na elaboração de refrigerantes, sucos, cerveja e vinho. A erva-mate pode ser utilizada

ainda em insumos de alimentos como corante natural e conservante de alimentos e em sorvetes, balas, bombons, caramelos, chicletes e gomas. Nestes produtos, são utilizados o pigmento clorofila e o óleo essencial⁷. As folhas de erva-mate constituem-se também em matéria-prima para antioxidante, cosméticos e medicamentos⁸.

No beneficiamento da erva-mate destinada ao preparo de chimarrão, a indústria pode adicionar açúcar, especiarias e outras espécies vegetais, como camomila, funcho, erva-doce, cidreira, entre outros, podendo ser adicionado ainda, aroma. Porém, esse produto, de acordo com o Regulamento Técnico⁴, passa a ser definido como composto de erva-mate. A ervamate disponível para comercialização, cuja finalidade é o chimarrão, é comumente armazenada em embalagem de papel ou laminada, mas pode também ser embalada a vácuo garantindo assim as propriedades sensoriais de cor e odor características do produto e apreciadas pelos consumidores.

A Europa, Estados Unidos, Síria e Japão importam folhas de erva-mate e as transformam em extrato vegetal, para utilização em formulações fitoterápicas em função do teor de vitaminas e minerais, bem como pelo conteúdo de cafeína e teobromina presentes nessa matéria-prima^{9,10}. As bebidas à base de erva-mate, como chimarrão e chá-mate, apresentam propriedades antioxidantes devido aos ácidos fenólicos, presentes em altas concentrações nessas bebidas10. Segundo Filip et al11, no chimarrão, 500 mL da infusão a 75 °C apresenta efeitos fisiológicos relacionados à presença de cafeína e polifenóis, além de seu sabor e aroma típicos. De acordo com Cabral-Malheiros¹², diversos estudos comprovam os benefícios à saúde proporcionados pelo consumo de bebidas à base de erva-mate. Conforme Schinella et al¹³, a ingestão de um extrato aquoso de Illex paraguariensis poderia ser um meio efetivo e econômico de suprir quantidades significativas de antioxidantes, aumentando as defesas do organismo humano contra o ataque de radicais livres.

Neste contexto, considerando a ampla utilização das folhas de erva-mate, bem como os benefícios advindos da sua utilização, é importante realizar a caracterização deste material visando a obtenção de informações técnico-científicas que contribuam para o seu uso em produtos alimentícios. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar as características de quatro tipos de erva-mate nativa tipo chimarrão e a homogeneidade em blocos de três lotes de cada produto, correspondentes a

diferentes semanas de processamento. Adicionalmente, avaliou-se o teor de polifenóis totais e a atividade antioxidante a partir da elaboração de extratos aquosos de erva-mate.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostra

As amostras foram cedidas pela Indústria e Comércio de Erva-mate Santiago Ltda (Santiago, RS). A matéria-prima para a produção de erva-mate nativa tipo chimarrão foi proveniente do município de Cruz Machado, PR, localizado ao Sul do estado e que possuí características eminentemente agrícolas tendo a ervamate como parte da sua base econômica.

O produto cedido estava acondicionado em embalagens utilizadas comercialmente, com capacidade de 500 g cada. Para a erva-mate tradicional e com adição de 5 % e 10 % de açúcar, a embalagem, era de papel de dupla camada (papel opaline e papel monolúcido) e para erva-mate moída grossa era do tipo filme laminado (polipropileno biorientado metalizado/polipropileno de baixa densidade).

Delineamento experimental e análise estatística dos dados

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro tipos de erva-mate: erva-mate tradicional (controle), erva-mate com adição de 5 % e 10 % de açúcar e erva-mate moída grossa (adição de 30 % de material foliar com maior granulometria); e com blocos de três lotes de cada produto, correspondentes ao intervalo de tempo de duas semanas de processamento, onde o lote 3 corresponde a data do empacotamento, o lote 2 a duas semanas e o lote 1 a quatro semanas de armazenamento. Todas as análises foram realizadas em triplicata e os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), seguido do teste de Tukey (p < 0,05), com auxílio do programa Statistic versão 9.0.

Análises físico-químicas

A caracterização físico-química dos diferentes tipos de erva-mate foi realizada por meio de análises do teor de umidade, matéria mineral, proteína bruta, fibra bruta, extrato etéreo e carboidrato. Para as análises da caracterização, as amostras foram previamente trituradas em micromoinho e classificadas quanto à granulometria. Realizou-se ainda, a determinação de cor

e atividade de água em alíquotas das amostras retiradas diretamente da embalagem. As amostras de ervas-mate permaneceram nas embalagens originais, armazenadas a temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Os resultados das determinações foram expressos em % da amostra integral (AI).

Umidade

O método empregado para determinar a umidade foi realizado de acordo com as Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz¹⁴, onde 3 g de amostra foram mantidas em estufa a 105 °C até peso constante.

Matéria mineral

O teor de cinzas foi determinado a partir da incineração de 3g de amostra em mufla regulada a 500-550 °C, por aproximadamente 8 horas¹⁴.

Proteína bruta

A proteína bruta foi obtida pela determinação da porcentagem de nitrogênio total da amostra, realizada pelo método micro Kjeldahl e o resultado foi multiplicado pelo fator de conversão 6,25¹⁴.

Fibra bruta

Para a determinação do teor de fibra bruta utilizou-se o digestor de fibras Ankom 220 Fiber Analizer conforme as recomendações do fabricante. Pesou-se 1 g de amostra previamente desengordurada em Filter Bag Technique da Ankom®, que foi selado e depositado no digestor de fibras (Ankom 220 Fiber Analizer). Para a digestão, adicionou-se aproximadamente 2000 mL de ácido sulfúrico 1,25 % e manteve-se em ebulição por 40 minutos. Após efetuou-se duas lavagens com água destilada a temperatura entre 50-90 °C; então, adicionou-se 2000 mL de hidróxido de sódio 1,25 % mantendo-se em fervura por 40 minutos. Ao fim desta etapa efetuaram-se três lavagens com água quente. Os Filter Bag foram retirados do aparelho, lavados com acetona e dessecados em estufa a 105 °C por uma hora, resfriados em dessecador e pesados. Por fim, os Filter Bag foram levados à mufla a 500-550 °C até obtenção de peso constante, para correção do teor de minerais.

Extrato etéreo

A determinação do extrato etéreo foi realizada a partir da extração direta em Soxhlet empregando-se

aproximadamente 3 g de material foliar e éter de petróleo como solvente de extração¹⁴.

Carboidrato

A fração de carboidratos foi estimada por diferenca:

% CNF = 100-(% umidade + % cinzas + % extrato etéreo + proteína bruta + fibra bruta).

Atividade de água

A atividade de água foi medida diretamente, por meio de um analisador de atividade de água da marca AquaLab, modelo 4TEV, à temperatura constante (25 °C), conforme recomendações do fabricante. Seu princípio baseia-se na condensação da água em superfície espelhada e fria, e detecção por sensor infravermelho. As amostras são colocadas em cubetas plásticas apropriadas e inseridas no aparelho, a determinação da umidade relativa de equilíbrio é identificada quando transcorrido o tempo necessário para o equilíbrio da mesma.

Cor

A cor foi determinada por reflectância no espaço de cor CIELAB, usando colorímetro Konica Minolta® CR-300, com iluminante padrão D65 e ângulo de observação de 2°. Os parâmetros de cor indicam a luminosidade (L*), que varia do preto (0) ao branco (100) e a cromaticidade da amostra (+a* direção para o vermelho, -a* direção para o verde, +b* direção para o amarelo e -b* direção para o azul). O croma (C*) expressa a saturação ou intensidade da cor, enquanto o ângulo de matiz (H) indica a cor observável e é definido como iniciando no eixo +a*, em graus, em que 0° é +a* (vermelho), 90° é +b* (amarelo), 180° é -a* (verde), e 270° é -b* (azul). As amostras utilizadas para as leituras de cor foram retiradas diretamente das embalagens, colocadas em placas de Petri de 40 mL (01 cm de espessura) sob um fundo branco padrão, onde foram efetuadas três leituras sequenciais com homogeneização manual da amostra entre as leituras.

Elaboração dos extratos aquosos

Foram elaborados dois extratos aquosos de ervamate diferenciando-se por dois tempos de maceração utilizados: 10 e 30 minutos. Posteriormente, avaliou-se o teor de polifenóis totais e a atividade antioxidante nesses extratos.

O primeiro extrato foi elaborado de acordo com o método descrito por Burgardt¹⁵, onde se utilizou ervamate e água na proporção de 10:100 (p/v), mantendo em decocção com sistema fechado, a uma temperatura de 85 °C durante 30 minutos.

O segundo extrato foi elaborado da mesma forma que o primeiro, porém foi mantido em decocção por 10 minutos. Após o período de decocção, os extratos foram filtrados e acondicionados em vidros âmbar de 50 mL e armazenados em temperatura de refrigeração (4 °C) até o momento das análises.

Polifenóis totais

A determinação da concentração de polifenóis totais nos extratos aquosos de erva-mate elaborados foi realizada por meio da reação de oxirredução com reagente de Folin Ciocalteu o qual reage com as hidroxilas presentes nos polifenóis. As leituras em triplicata da absorbância foram realizadas em espectrofotômetro (FEMTO 600 plus®) em comprimento de onda de 765 nm, conforme o método de Singleton e Rossi¹6. Utilizou-se como padrão o ácido gálico, nas concentrações de 0; 10; 20; 30; 40 e 50 mg.L¹¹ para construir a curva de calibração e os resultados obtidos foram expressos em equivalentes de ácido gálico (g.L¹¹ EAG).

Atividade antioxidante

Para avaliar o potencial antioxidante dos extratos de erva-mate foi utilizado o método DPPH (2,2-difenil1-picrilhidrazila), segundo Brand-Williams et al¹⁷.

O método DPPH baseia-se na desativação do radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) por antioxidantes produzindo um decréscimo da absorbância a 517 nm que pode ser detectado por espectrofotometria.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados médios obtidos nas análises de matéria mineral, proteína bruta, fibra bruta, extrato etéreo e carboidratos dos quatro tipos de erva-mate analisados, com os seus respectivos lotes.

As ervas-mate com adição de 5 % e 10 % de açúcar apresentaram menor teor de material mineral quando comparadas com as ervas-mate tradicional e moída grossa para todos os lotes analisados. Diferenças significativas no teor de proteína bruta foram observadas

Tabela 1. Caracterização físico-química de quatro tipos e três lotes de erva-mate, armazenados à temperatura ambiente e em embalagens comerciais

Tipo de erva-mate	LOTES			
	1	2	3	
	MATÉRIA MINERAL (% AI*)			
Tradicional	5,99±0,02 ^{aB}	6,31±0,03 ^{aA}	$5,92\pm0,17^{aB}$	
5 % de açúcar	$5,36\pm0,18^{bA}$	$5,52\pm0,03^{\mathrm{bA}}$	$5,59\pm0,04^{\mathrm{bA}}$	
10 % de açúcar	$5,43\pm0,05^{bB}$	$5,74\pm0,01^{bA}$	$5,58\pm0,09^{bB}$	
Moída Grossa	$6,22\pm0,09^{aB}$	$6,49\pm0,04^{aA}$	$5,83\pm0,03^{abC}$	
	PROTEÍNA BRUTA (% AI*)			
Tradicional	11,83±0,04 ^{abA}	12,10±0,37 ^{aA}	12,36±0,14 ^{aA}	
5 % de açúcar	$11,90\pm0,72^{abA}$	$11,44\pm0,19^{aA}$	$11,27\pm0,37^{aA}$	
10 % de açúcar	$11,45\pm0,75^{bA}$	$11,69\pm0,62^{aA}$	$11,66\pm0,40^{aA}$	
Moída Grossa	12,98±0,42 ^{aA}	$11,97\pm0,22^{aA}$	$12,41\pm0,22^{aA}$	
	FIBRA BRUTA (% AI*)			
Tradicional	21,15±0,11 ^{aA}	$20,05\pm0,11^{abA}$	20,98±0,34 ^{aA}	
5 % de açúcar	$19,91\pm0,47^{aA}$	$17,78\pm0,13^{bA}$	$19,11\pm0,97^{abA}$	
10 % de açúcar	$19,84\pm0,20^{aA}$	$18,59\pm0,04^{\mathrm{bA}}$	$17,83\pm0,56^{bA}$	
Moída Grossa	21,57±0,15 ^a A	$22,77\pm2,98^{aA}$	$21,80\pm0,27^{aA}$	
	EXTRATO ETÉREO (% AI*)			
Tradicional	5,32±0,38 ^{aA}	$5,56\pm0,69^{aA}$	5,31±0,39 ^{aA}	
5 % de açúcar	$5,02\pm0,34^{aA}$	$5,35\pm0,28^{aA}$	$5,23\pm0,54^{aA}$	
10 % de açúcar	$4,92\pm0,03^{aA}$	$5,67\pm0,04^{aA}$	$5,43\pm0,26^{aA}$	
Moída Grossa	$6,10\pm0,14^{aA}$	$5,83\pm1,29^{aA}$	$5,61\pm0,22^{aA}$	
	CARBOIDRATOS (% AI*)			
Tradicional	45,85±0,51 ^{bA}	$47,03\pm0,78^{\mathrm{bA}}$	47,52±0,84 ^{bA}	
5 % de açúcar	$51,66\pm0,80^{aA}$	$52,08\pm0,38^{aA}$	$51,68\pm1,07^{aA}$	
10 % de açúcar	$52,37\pm1,12^{aAB}$	$49,91\pm0,62^{aB}$	$52,93\pm0,18^{aA}$	
Moída Grossa	45,67±0,63 ^{bA}	45,46±1,54 ^{bA}	47,47±0,25 ^{bA}	

^{*%} AI: amostra integral. Lote 1: corresponde a quatro semanas de armazenamento; lote 2: a duas semanas e o lote 3: a data do empacotamento. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna correspondem a diferenças significativas entre os quatros tipos de erva-mate e letras maiúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferenças significativas entre os lotes analisados, pelo teste de Tukey (p<0,05) n. = 3

apenas no primeiro lote. Os maiores teores de proteína foram observados na erva-mate moída grossa (lotes 1 e 3) e erva-mate tradicional (lote 2), e os menores na erva-mate com adição de 5 % de açúcar (lotes 2 e 3) e com adição de 10 % de açúcar (lote 1). Em relação ao conteúdo de fibra bruta, as erva-mate do lote 1 não apresentaram diferença significativa, porém as com adição de açúcar apresentaram os menores teores de fibra(lotes 2 e 3). Os maiores teores de carboidratos, entre os tipos de ervas analisadas foram encontrados para as que são adicionadas

de açúcar. Quanto ao teor de extrato etéreo não houve diferença significativa entre os tipos de erva-mate e os lotes analisados.

Burgstaller (apud Esmelindro)¹⁸ observou teores máximos e mínimos de cinzas, proteína, fibra bruta e gordura na erva-mate processada pronta para consumo, no entanto não foi especificado o tipo de processamento da erva-mate utilizada. Nesse trabalho foram observados teores de cinzas entre 5,07-6,60 %_{base seca}, proteína 8,30-13,45 %_{base seca}, fibra bruta 14,96-19,95 %_{base seca} e gordura

5,57-9,10 %_{base seca}. Esmelindro¹⁸ avaliou a composição físico-química da erva-mate em função de duas etapas de processamento industrial quanto ao tipo de secador utilizado, rotativo ou esteira. Para o secador rotativo, mesmo equipamento empregado na elaboração da erva-mate utilizada neste experimento, a média do teor de cinzas ficou entre 5,58 e 6,08 %, o teor de proteínas apresentou média de 12,04 a 14,49 %, a fibra bruta de 18,70 a 24,32 % e o de gordura entre 5,50 e 7,01 %.

Comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com a literatura, pode-se verificar que os teores de cinzas e proteínas ficaram dentro das faixas apresentadas por Burgstaller (apud Esmelindro)¹⁸, porém, os teores de gordura verificados nas ervas-mate com adição de 5 % e 10 % de açúcar (com exceção do lote 2) e a tradicional ficaram abaixo das médias apresentadas pelo autor. A diferença no decréscimo de gordura pode estar relacionada justamente à substituição de 5 % e 10 % de açúcar na formulação, sendo este desengordurado. No entanto, os teores de gordura do presente trabalho são semelhantes aos obtidos por Esmelindro¹⁸. Valores superiores aos obtidos por Burgstaller (apud Esmelindro)¹⁸ para fibra bruta foram encontrados para as ervas-mate do tipo tradicional e moída grossa.

Os teores médios de cinzas obtidos nos lotes 1 e 2 da erva-mate com 5 % de açúcar e no lote 1 da erva-mate com 10 % de açúcar ficaram abaixo das médias apresentadas por Esmelindro¹⁸. Porém, os

tipos tradicional no lote 2 e moída grossa nos lotes 1 e 2 apresentam maiores concentrações de minerais. Os principais minerais presentes em plantas são o potássio, fósforo e manganês. O potássio é necessário para retenção hídrica, o fósforo está relacionado ao metabolismo primário e secundário e o manganês à estabilização do anel porfirínico da clorofila¹⁹. Portanto, a variabilidade no teor desses minerais, especialmente o potássio, pode estar relacionada às condições edafoclimáticas.

Em relação aos teores de proteína obtidos, as ervas-mate dos tipos tradicional nos lotes 2 e 3 e moída grossa nos lotes 1 e 3 ficaram dentro das faixas apresentadas por Esmelindro¹⁸, mas o conteúdo de proteína nos demais tipos de ervas investigadas ficaram abaixo do valor apresentado por este autor.

Apenas as ervas-mate com 5 % e 10 % de açúcar do lote 2 e com 10 % de açúcar do lote 3 apresentaram valores de fibra bruta inferiores ao encontrado por Esmelindro¹⁸.

A variação média da atividade de água e do teor de umidade, nos quatro tipos e nos três lotes de amostras de erva-mate armazenadas à temperatura ambiente em embalagens comerciais é apresentada na Tabela 2.

A erva-mate moída grossa acondicionada em embalagem laminada apresentou a menor atividade de água entre as ervas analisadas. Este resultado comprova que o material utilizado na embalagem laminada protege melhor o produto quanto à absorção de umidade

Tabela 2. A atividade de água e o teor de umidade em quatro tipos e três lotes de amostras de erva-mate
armazenados à temperatura ambiente em embalagens comerciais

Tipo de erva-mate	LOTES				
	1	2	3		
_	ATIVIDADE DE ÁGUA**				
Tradicional	$0,59^{bA}$	$0,56^{aB}$	$0,56^{aB}$		
5 % de açúcar	0.60^{aA}	$0,56^{aB}$	$0,55^{bC}$		
10 % de açúcar	0,61 ^{aA}	0.55^{bB}	0,53°C		
Moída Grossa	$0,40^{\mathrm{cA}}$	0.36^{cC}	0.37^{dB}		
	UMIDADE (%AI*)				
Tradicional	9,69±0,20 ^{aA}	8,95±0,17 ^{aB}	7,90±0,12 ^{aC}		
5 % de açúcar	6,14±0,21°C	7,93±0,11 ^{cA}	$7,12\pm0,07^{\mathrm{bB}}$		
10 % de açúcar	$6,08\pm0,18^{cC}$	6,08±0,18 ^{cC} 8,50±0,14 ^{bA} 6,58			
Moída Grossa	$7,46\pm0,22^{\mathrm{bB}}$	$8,83\pm0,05^{aA}$	$6,88\pm0,04^{bC}$		

^{*%} AI: amostra integral. **desvio padrão inferior a 0,0041. Lote 1: corresponde a quatro semanas de armazenamento; lote 2: a duas semanas e o lote 3 a data do empacotamento. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna correspondem a diferenças significativas entre os quatros tipos de ervamate e letras maiúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferenças significativas entre os lotes analisados, pelo teste de Tukey (p<0,05), n = 3

do ambiente. De acordo com Valduga et al²⁰, com o aumento da atividade de água (Aa) há a probabilidade de crescimento de bolores e leveduras. Este autor constatou que teores de Aa inferiores a 0,62 não apresentaram um aumento considerável na contagem de bolores e leveduras (UFC/g). No presente trabalho, os valores de atividade de água encontrados foram inferiores ao descrito por Valduga et al²⁰, garantindo assim a qualidade do produto.

Cabral-Malheiros et al²¹ avaliaram o teor de umidade e de atividade de água em ervas-mate armazenadas à temperatura ambiente durante 12 semanas, acondicionadas em dois diferentes tipos de embalagens, laminada e de papel; os autores verificaram que no produto acondicionado em embalagem laminada não houve variação significativa de umidade e a atividade de água manteve-se estável, enquanto que para a embalagem de papel houve variação nas primeiras quatro semanas de armazenamento, mantendo-se estável após este período. Os valores médios de umidade e atividade de água registrados antes do empacotamento, na segunda e quarta semana, foram respectivamente de 4,82; 7,48; 10,31 para umidade e 0,41; 0,62; 0,71 para a

atividade de água na embalagem de papel e 4,84; 4,90; 4,95 de umidade e 0,39; 0,41; 0,40 de atividade água na embalagem laminada. No presente trabalho, os valores médios de umidade verificados nas ervas-mate acondicionadas em embalagem de papel são similares às faixas apresentadas por Cabral-Malheiros et al²¹ para o mesmo tipo de embalagem.

Os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que a erva-mate do tipo tradicional apresentou os maiores valores de umidade em todos os lotes analisados, quando comparada com as outras duas ervas (adição de 5 e 10 % de açúcar) que também estavam armazenadas em embalagem de papel. Em relação à embalagem laminada, os teores médios de umidade observados para a erva-mate moída grossa foram superiores aos verificados por Cabral-Malheiros et al²¹ para esta mesma embalagem. A diferença entre os dois trabalhos para os resultados obtidos na embalagem de papel laminado pode estar relacionada ao tipo de processamento, pois a erva-mate moída grossa apresenta adição de material foliar de maior granulometria e conseqüentemente, maior teor de umidade.

Tabela 3. Parâmetros de cor em quatro tipos e três lotes de amostras de erva-mate armazenados à temperatura ambiente em embalagens comerciais

Tipo de erva-mate	LOTES				
	1	2	3		
	Luminosidade (L*)				
Tradicional	$44,20\pm1,23^{\mathrm{bA}}$	$44,24\pm0,79^{aA}$	45,53±1,63 ^{aA}		
5 % de açúcar	$47,65\pm1,25^{aA}$	$45,72\pm0,70^{\mathrm{aA}}$	$46,05\pm1,10^{aA}$		
10 % de açúcar	$46,28\pm0,42a^{bA}$	$44,68\pm1,18^{aA}$	45,54±0,75 ^{aA}		
Moída Grossa	$41,44\pm0,58^{cA}$	$44,17\pm1,33^{aA}$	$43,39\pm0,88^{aA}$		
	Parâmetro de cor a*				
Tradicional	-9,63±0,20 ^{bB}	$-12,19\pm0,10^{aA}$	-11,67±0,3 ^{6bA}		
5 % de açúcar	$-9,80\pm0,31^{bC}$	$-10,76\pm0,14^{\mathrm{bB}}$	$-13,84\pm0,28^{aA}$		
10 % de açúcar	-9,65±0,21 ^{bC}	$-10,95\pm0,19^{\mathrm{bB}}$	$-13,68\pm0,18^{aA}$		
Moída Grossa	$-10,53\pm0,09^{aB}$	$-11,87\pm0,06^{aA}$	$-12,39\pm0,35^{bA}$		
	Parâmetro de cor b*				
Tradicional	$24,30\pm0,48^{abA}$	25,07±0,31 ^{aA}	$25,49\pm0,77^{abA}$		
5 % de açúcar	25,17±0,81 ^{aAB}	$23,98\pm0,33^{aB}$	$26,42\pm0,54^{aA}$		
10 % de açúcar	$24,39\pm0,33^{abB}$	$24,22\pm0,51^{aB}$	$26,22\pm0,36^{abA}$		
Moída Grossa	$22,36\pm0,40^{bB}$	$24,00\pm0,30^{\mathrm{aA}}$	$24,12\pm0,33^{\mathrm{bA}}$		

Lote 1: corresponde a quatro semanas de armazenamento; lote 2 a duas semanas e o lote 3: a data do empacotamento. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna correspondem a diferenças significativas entre os quatros tipos de erva-mate e letras maiúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferenças significativas entre os lotes analisados, pelo teste de Tukey (p<0,05) n=3

Valduga et al²⁰ relatam que estão disponíveis no mercado inúmeras opções de embalagens de papel, plásticas flexíveis, laminadas e/ou cartonadas, com diferentes características de barreiras a gases, vapor de água e à luz, bem como a possibilidade de incorporar métodos que controlem e/ou modifiquem a atmosfera interna do produto, como vácuo e/ou adição de gases (N₂, CO₂, entre outros), permitindo dessa forma a implantação de novas técnicas de preservação do produto, facilitando a distribuição e a comercialização. Entretanto, na literatura são escassas as informações referentes às aplicações dessas técnicas e seus impactos nas características de qualidade da erva-mate tipo chimarrão.

Os valores de L*, a* e b* obtidos pela análise instrumental de cor são mostrados na Tabela 3. Observa-se que os valores encontrados para o parâmetro a* foram negativos, correspondendo à cor verde, e do parâmetro b* positivos (amarelo) em todas as análises realizadas.

Durante o armazenamento pode-se observar que não houve diferença significativa entre os lotes analisados de erva-mate quanto à luminosidade. Porém, as ervasmate com adição de açúcar do lote 1, referente a quatro semanas de armazenamento, apresentaram tendência ao aumento da luminosidade quando comparado com a data do empacotamento (lote 3). Possivelmente, esta tendência seja devido a presença do açúcar refinado que reflete em maior intensidade do que os tecidos vegetais.

Quanto ao parâmetro de cor a*, os maiores valores predominaram nas ervas-mate moída grossa e tradicional, nos lotes 1 e 2. O parâmetro b* corresponde à coloração amarela, isto sugere a degradação da clorofila no tecido vegetal. Observa-se na Tabela 3, que a erva moída grossa apresentou, nos lotes 1 e 3, o menor valor de b* entre as ervas analisadas, possivelmente devido à proteção desta erva pela embalagem de papel laminado utilizada, que impediu a absorção do oxigênio e posterior oxidação da clorofila.

Cabral-Malheiros et al²¹ também analisaram os parâmetros de cor e os valores médios de L* registrados antes do empacotamento, na segunda e quarta semana, foram, respectivamente, de 49,26; 48,09 e 47,60 na embalagem de papel e 49,28; 48,72 e 49,01 na embalagem

laminada. Para o parâmetro de cor a*, os valores obtidos foram de -13,20; -11,98 e -10,51 na embalagem de papel e -13,27; -12,50 e -11,06 na embalagem laminada, e para o parâmetro de cor b* foram de 29,33; 28,69; 28,86 na embalagem de papel e 29,54; 28,86 e 28,20 na embalagem laminada.

No presente trabalho, em todas as ervas-mate, a luminosidade e o parâmetro de cor b* ficaram abaixo dos valores descritos por Cabral-Malheiros et al²¹. Isto significa que as ervas-mate analisadas são mais escuras e apresentaram uma menor degradação da clorofila.

Os resultados encontrados para os polifenóis totais e a atividade antioxidante nos diferentes extratos aquosos de erva-mate elaborados podem ser observados na Tabela 4. Na maceração por 10 minutos, os extratos preparados com a erva-mate moída grossa apresentaram os maiores teores de polifenóis totais. A maior atividade antioxidante entre os tipos de ervas analisadas foi observada naquelas com adição de açúcar, este ingrediente pode ter interferido no método, apresentando resultados superestimados, pois o DPPH tem como princípio o mecanismo de desativação baseado na transferência de elétrons. Os açúcares possuem hidroxilas que podem doar prótons desativando o DPPH, portanto nas altas concentrações apresentadas (5 e 10 %) tal ingrediente é um grande interferente neste método. O maior conteúdo de polifenois para a erva-mate moída grossa também foi observado entre os extratos com 30 minutos de maceração, porém sem apresentar maior poder antioxidante. Este resultado pode ser decorrente da adição de material foliar de maior granulometria, assim como pedúnculos que possuem alto teor de fenólicos nos vasos. Um segundo fator que pode contribuir para o elevado teor fenólico é a embalagem que diminui a permeabilidade de oxigênio, reduzindo, portanto a oxidação fenólica durante o armazenamento.

Verificou-se também que os extratos aquosos que permaneceram em decocção por pouco tempo apresentaram um menor teor de polifenóis totais quando comparados com os extratos com tempo de decocção de 30 minutos. Isto sugere que, quanto maior o tempo de exposição dos extratos aquosos de erva-mate a 85 °C, maior será o teor de polifenóis totais. No entanto, essa

Tabela 4. Teores de polifenóis totais e da atividade antioxidante nos extratos aquosos de erva-mate

Tempo de maceração e tipo de erva-mate	Polifenóis totais (g L- EAG)		DPPH* (EC50 mL _{extrato})			
	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3	LOTE 1	LOTE 2	LOTE 3
10 minutos						
Tradicional	6,83±0,35 ^{abB}	7,84±0,47 ^{aA}	7,09±0,28 ^{bAB}	1,87±0,30 ^{aA}	2,18±0,45 ^{aA}	1,66±0,14a ^A
5 % de açúcar	$5,92\pm0,37^{\rm bA}$	$6,95\pm1,47^{aA}$	$8,03\pm1,98^{abA}$	1,60±0,41 ^{aA}	$1,74\pm0,33^{aA}$	$1,07\pm0,11^{aA}$
10 % de açúcar	$5,65\pm0,44^{\mathrm{bA}}$	$7,37\pm0,69^{aA}$	$7,30\pm1,48^{bA}$	$1,41\pm0,06^{aA}$	$1,72\pm0,04^{aA}$	$1,72\pm0,19^{aA}$
Moída Grossa	$8,89\pm0,09^{aB}$	$8,84\pm0,98^{aB}$	10,69±0,17 ^{aA}	1,73±0,35 ^{aA}	3,48±3,22a ^A	2,05±0,51 ^{aA}
30 minutos						
Tradicional	11,15±1,44 ^{bA}	10,70±1,22 ^{aA}	11,41±1,54 ^{aA}	$2,00\pm0,28^{aA}$	$1,36\pm0,30^{aA}$	2,07±0,31aA
5 % de açúcar	$14,59\pm2,38a^{bA}$	$8,31\pm0,66^{aB}$	$12,39\pm1,73^{aAB}$	$2,16\pm0,72^{aA}$	$1,69\pm0,34^{aA}$	2,28±1,49aA
10 % de açúcar	$10,84\pm1,22^{\mathrm{bA}}$	$10,23\pm1,19^{aA}$	11,55±1,37 ^{aA}	$2,06\pm0,30^{aA}$	$1,56\pm0,24^{aA}$	2,09±0,39aA
Moída Grossa	$16,29\pm1,73^{aA}$	$12,8\pm0,83^{aB}$	$15,05\pm0,72^{aAB}$	$2,78\pm0,36^{aA}$	$2,56\pm0,66^{aA}$	2,33±0,23aA

Lote 1: correspondente a quatro semanas de armazenamento; Lote 2: a duas semanas e lote 3: a data do empacotamento.*2,2-difenil-1-picrilhidrazila. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna correspondem a diferenças significativas entre os quatros tipos de erva-mate e letras maiúsculas diferentes na mesma linha apresentam diferenças significativas entre os lotes analisados, pelo teste de Tukey (p<0,05) n=3

maior extração não é correlacionável com aumento do poder antioxidante pelo tempo de decocção. Apesar de não haver diferenças significativas entre o tempo de maceração e entre os lotes, o poder antioxidante é extremamente elevado, pois apenas 1,07 a 3,48 mL de extrato já são suficientes para inibir 50% do agente oxidante 2,2- difenil-1-picrilhidrazila.

Donaduzzi et al²² analisaram a variação na concentração de polifenóis totais em dezesseis progênies de erva-mate cultivadas em condições controladas nos municípios de Ivaí, Rio Azul e Guarapuava no estado do Paraná, sendo estas selecionadas entre as mais produtivas, originadas de quatro procedências distintas: Ivaí/PR, Barão do Cotegipe/RS, Quedas do Iguaçu/PR e Cascavel/ PR. A média do teor de polifenóis totais das dezesseis progênies cultivadas no município de Ivaí foi de 7,91 g‰_{massa seca}, enquanto que no município de Rio Azul foi de 8,74 g $\%_{\rm massa\,seca}$ e em Guarapuava de 9,59 g $\%_{\rm massa\,seca}$. Os autores observaram diferenças significativas na produção de polifenóis entre as três localidades, as progênies oriundas da região de Ivaí/PR quando cultivadas na mesma localidade apresentaram diferenças estatísticas nos valores de média no teor de polifenóis totais, se comparadas com as outras três procedências. No presente trabalho, os teores de polifenóis totais, quando extraídos por 10 minutos, apresentam-se similares aos observados por Donaduzzi et al²², dependendo da região produtora.

A erva-mate ingerida na forma de chimarrão possui ótimo efeito antioxidante em sistemas vivos e em sistemas químicos²³. A infusão das folhas de *Ilex paraguariensis* possui conteúdo de polifenóis comparável ao chá preto e ao suco de laranja, e quando submetido à normalização para o conteúdo de polifenóis totais da bebida, apresenta atividade antioxidante ligeiramente maior que vinhos, suco de laranja e chá preto²⁴.

Conforme Barboza²⁵, os polifenóis constituem 20 % a 30 % da composição da erva-mate, são solúveis em água, incolores e conferem o sabor adstringente ao chimarrão. A qualidade da erva-mate beneficiada é positivamente correlacionada com a concentração de flavonoides. A alta concentração de flavonoides confere excelentes características químicas à ervamate. Os tempos de decocção apresentados na Tabela 4 demonstram que a concentração de fenólicos pode ser otimizada, aumentando em até duas vezes com o aumento do tempo.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que diferentes tipos e lotes de ervas-mate apresentaram diferença significativa em relação à matéria mineral, carboidratos e umidade, resultantes da adição de açúcar, material foliar de maior granulometria e tempo

de estocagem. Estes fatores também contribuíram para a alteração dos parâmetros de cor avaliados, principalmente para o parâmetro a*, onde se observou redução da cor verde.

A embalagem laminada utilizada no acondicionamento do produto o protegeu da umidade, pois nesta embalagem foram verificados os menores teores de atividade de água. Em relação ao tempo de decocção dos extratos aquosos elaborados, verificou-se que a decocção por um período de 30 minutos favoreceu a extração de polifenóis totais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Indústria e Comércio de Ervamate Santiago LTDA pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

- Santos KA. Estabilidade da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) em embalagens plásticas [dissertação de mestrado]. Curitiba (PR): Universidade Federal do Paraná; 2004.
- Embrapa Florestas: Sistemas de produção, 1 2ª edição. INSS1678-8281 – Versão eletrônica. Ago/2010. Disponível em: http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Erva-mate/CultivodaErvaMate_2ed/index.htm. Acesso em: 04 jul. 2013.
- SEPLAG. Atlas socioeconômico do Rio Grande do Sul. Secretaria da Coordenação e Planejamento. Porto Alegre: SCP, 2ª edição, 2002. Disponível em: http://www.scp.rs.gov.br/atlas/conteudo.asp?cod_menu_filho=819&cod_menu=817&tipo_menu=ECONOMIA&cod_conteudo=1598. Acesso em 04 jul.
- 4. Brasil. Resolução de Diretoria Colegiada RDC nº. 277, de 22 de setembro de 2005. Aprova o "Regulamento Técnico de Espécies Vegetais para o Preparo de Chás". Disponível em:http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/bc36fe0047457e348a3fde3fbc4c6735/RDC_277_2005.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 06 jul. 2013.
- Borges LR, Lazzari SMN, Lazzari FA. Comparação dos sistemas de cultivo nativo e adensado de erva-mate, *Ilex paraguariensis* St. Hil., quanto a ocorrência e flutuação populacional de insetos. Rev Bras Entomol.2003;47(4):563-8.
- Omar D. Erva-mate: sistema de produção e processamento industrial. Dourados (MS): UFGD; 2009. 288p.
- Corrêa S, Kist BB, Quintana A. Anuário brasileiro da erva-mate. Santa Cruz do Sul, RS: Grupo de Comunicações Gazeta; p.53-5. 1999.
- Pasinato R. Aspectos etnoentomológicos, socioeconômicos e ecológicos relacionados à cultura da erva-mate (*Illex paraguariensis*) no município de Salto da Lontra, Paraná, Brasil [dissertação de mestrado]. Piracicaba (SP): Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz; 2003.
- 9. Filip R, Lopez P, Coussio J, Ferraro G. Mate substitutes or adulterants: Study of xanthine content. Phytother Res.1998;12(54):129-31.

- Ril FT, Valduga AT, Macedo SMD, Cichoski AJ. Perfil bioquímico de ratos alimentados com iogurte contendo extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil). Braz J Food Technol.2011;14(4):332-7.
- 11. Filip R, Lolito SB, Ferraro G, Fraga CG. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. Nutr Res.2000;20(10):1437-46.
- Cabral-Malheiros G. Estudo da alteração da cor e degradação da clorofila durante armazenagem de erva-mate tipo chimarrão [dissertação de mestrado]. Santa Maria (RS): Universidade Federal de Santa Maria; 2007.
- 13. Schinella GR, Troiani G, Dávila V, Buschiazzo PM, Tournier HA. Antioxidant effects of an aqueous extract of *Illex paraguariensis*. Biochem Biophys Res Commun.2000;269(2):357-60.
- 14. IAL Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4. ed. São Paulo: IAL, 2008. 1020 p. Versão eletrônica. Disponível em:http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_ remository&Itemid=20. Acesso em: 06 mar. 2012.
- Burgardt AC. Desenvolvimento de uma bebida, utilizando extrato de erva-mate verde (*Ilex paraguariensis*) [dissertação de mestrado]. Paraná (PR): Universidade Federal do Paraná; 2000.
- 16. Singleton VL, Rossi JA. Colorimetry of phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. Am J Enol Vitic.1965;16(3):144-58.
- 17. Brand-Wiliams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. Food Sci Technol.1995;28(1):25-30.
- Esmelindro MC, Toniazzo G, Waczuk A, Dariva C, Oliveira D. Caracterização físico-química da erva mate: influência das etapas do processamento industrial. Ciênc Tecnol Aliment.2002;22(2):199-204.
- Taiz, L, Zeiger, E.Fisiologia Vegetal. 5. ed. Porto Alegre (RS): Editora Art Med; 2013.
- Valduga E, Javornik G, Sordi M, Rezende DF. Avaliação das características de qualidade da erva-mate (chimarrão) acondicionada em diferentes embalagens. Braz J Food Technol.2005;8(2):99-105.
- 21. Cabral-Malheiros G, Hecktheuer LHR, Canto MW, Balsamo GM. O tempo e o tipo de embalagem sobre a erva-mate tipo chimarrão durante armazenagem em condições ambientais. Ciênc Rural.2010;40(3):654-60.
- Donaduzzi CM, Cardozo JREL, Donaduzzi EM, Silva MM, Sturion JA, Correa G. Variação nos teores de polifenóis totais e taninos em dezesseis progênies de erva mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) cultivadas em três municípios do Paraná. Arq Ciênc Saúde Unipar.2003;7(2):129-33.
- Canterle LP. Erva-mate e atividade antioxidante [dissertação de mestrado]. Santa Maria (RS): Universidade Federal de Santa Maria; 2005.
- 24. Brum EB. Antioxidante natural de marcela (*Achyrocline satureiodes*) e de erva mate (*Illex paraguarienses*) na elaboração de linguiça toscana [dissertação de mestrado]. Santa Maria (RS): Universidade Federal de Santa Maria; 2009.
- Barboza LMV. Desenvolvimento de bebida à base de erva-mate (*Ilex paraguarienses* Saint Hilaire) adicionada de fibra alimentar [tese de doutorado]. Curitiba (PR): Universidade Federal do Paraná; 2006.