

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**

FLAVIA APARECIDA HENRIQUE

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ERVA MATE (*Ilex
paraguariensis* A. St. -Hil) E INFUSÃO, COMERCIALIZADA NO SUL
DO BRASIL PROPONDO CRITÉRIOS DE CONFIABILIDADE DO
PRODUTO**

DISSERTAÇÃO

**PONTA GROSSA
2018**

FLAVIA APARECIDA HENRIQUE

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ERVA MATE (*Ilex
paraguariensis* A. St. -Hil) E INFUSÃO, COMERCIALIZADA NO SUL
DO BRASIL PROPONDO CRITÉRIOS DE CONFIABILIDADE DO
PRODUTO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Produção, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Helene Giovanetti Canteri

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

PONTA GROSSA

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Departamento de Biblioteca
da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa
n.28/18

H519 Henrique, Flavia Aparecida

Caracterização físico-química da erva mate (*Ilex paraguariensis* A. St. -*Hil*) e
infusão, comercializada no sul do Brasil propondo critérios de confiabilidade do produto.
Flavia Aparecida Henrique, 2018.

47 f.; il. 30 cm

Orientadora: Profa. Dra. Maria Helene Giovanetti Canteri

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Produção, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta
Grossa, 2018.

1. Erva mate. 2. Confiabilidade. 3. Qualidade dos produtos. 4. Físico-química I.
Canteri, Maria Helene Giovanetti. II. Chaves, Eduardo Sidinei. III. Universidade
Tecnológica Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 670.42



Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PRODUÇÃO



FOLHA DE APROVAÇÃO

Título da Tese Nº 318/2018

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ERVA MATE (*Ilex paraguariensis* A. St. -Hil) E INFUSÃO, COMERCIALIZADA NO SUL DO BRASIL PROPONDO CRITÉRIOS DE CONFIABILIDADE DO PRODUTO

por

Flavia Aparecida Henrique

Esta tese foi apresentada às 09h00min de 05 de março de 2018 como requisito parcial para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, com área de concentração em Gestão Industrial, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo citados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr Sandro Xavier Campos (UEPG)

Prof. Dr. Juliana Vitória Messias (UTFPR)

Prof. Dr. Maria Helene Giovanetti Canteri
(UTFPR) - *Orientador*

Prof. Dr. (Nome do Coordenador) (UTFPR)
Coordenador do PPGEP

A FOLHA DE APROVAÇÃO ASSINADA ENCONTRA-SE NO DEPARTAMENTO DE
REGISTROS ACADÊMICOS DA UTFPR –CÂMPUS PONTA GROSSA

Dedico este trabalho á minha filha
Heloisa, aos meus pais Ângela e Paulo,
ao meu esposo Diego, ao meu irmão
Anderson e aos meus amigos que
torceram por mim ao longo do curso.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer à minha família. Obrigado pai, mãe e irmão por todo apoio, suporte, que de uma forma ou de outra, contribuíram com minha formação, devo a minha gratidão.

Ao meu marido, companheiro, amigo e parceiro, pela enorme paciência, pela compreensão dos momentos de mau humor e desespero: meus sinceros agradecimentos.

Aos meus orientadores, Prof.^a Dr.^a Maria Helene Giovanetti Canteri e Prof. Dr. Eduardo Sidnei Chaves, meus mais profundos agradecimentos, por serem exemplos de pessoas e profissionais, competentes, éticos e acima de tudo amigos. Obrigada pela confiança e persistência. Pela contribuição não somente na dissertação, mas na minha vida.

À minha amiga de todas as horas, Francielli. Pelo apoio e torcida e por toda a alegria proporcionada nos momentos de desesperos.

Aos técnicos de laboratório Junior, Klaiane e Luciano, por toda ajuda com as análises.

Aos amigos e colegas do LabMI pelo apoio, pelas parcerias de trabalho, pela equipe de sucesso formada.

À UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, à CAPES – Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior e à Fundação Araucária.

Aos membros da banca, que aceitaram o convite de fazer parte da defesa desta dissertação.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

MUITO OBRIGADA

.

RESUMO

HENRIQUE, Flavia Aparecida. **Caracterização físico-química da erva mate (*Ilex paraguariensis* a. st. -hil) e infusão, comercializada no sul do Brasil propondo critérios de confiabilidade do produto**. 2018. 47 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2018.

A erva mate (*Ilex paraguariensis* A. St. -Hil.), utilizada como bebida tônica e estimulante. O grande interesse na erva mate deve-se aos compostos químicos presentes, o que leva a uma crescente busca pelo conhecimento científico. Caracterizar comparativamente amostras de erva mate comercializada tipo chimarrão, bem como sua infusão, produzida nos estados da região sul do Brasil, a fim de propor critérios de confiabilidade do produto foi o objetivo deste trabalho. As análises físico-químicas apresentaram valores médios para os parâmetros de cor de 44,11 a 61,79 para luminosidade, -3,33 a 1,28 para a^* e 7,56 a 21,12 para b^* . A atividade água apresentou valores médios de 0,32 a 0,68. A porcentagem de umidade na matéria seca ficou entre 3,3 a 9% e o teor de cinzas em matéria seca variou entre 3,5% a 6,3%, para a cafeína foram encontrados valores entre 4,4 a 13,5 mg g⁻¹ para teobromina 0,48 a 3,55 mg g⁻¹ e para os minerais, Na (sódio) 6,33 a 12 mg g⁻¹, Zn (zinco) 0,20 a 0,66 mg g⁻¹, K(potássio) 101 a 209 mg g⁻¹, e para o Mg(magnésio) três amostras do Rio Grande do Sul e uma de Santa Catarina apresentaram valores muito superiores a média geral. A partir dos resultados encontrados e considerando os parâmetros nos quais houve diferença significativa entre as regiões de produção no sul do Brasil, podem ser propostos como novos critérios de confiabilidade como parâmetros de cor, atividade água, umidade, cinzas.

Palavras-chave: *Ilex paraguariensis* A. ST. HIL.. Erva mate. Caracterização físico-química. Confiabilidade. Qualidade.

ABSTRACT

HENRIQUE, Flavia Aparecida. **Physico-chemical characterization of yerba mate (*Ilex paraguariensis*. st. -hil) and infusion, marketed in southern Brazil proposing criteria for the reliability of the product.** 2018. 47 p. Dissertation (Master in Production Engineering) - Federal University Technology of Paraná. Ponta Grossa, 2018.

The yerba mate (*Ilex paraguariensis* A. St. -Hil.), used as a drink tonic and stimulant. The great interest in yerba mate due to chemical compounds present, which leads to a growing quest for scientific knowledge. To characterize compared samples of yerba mate marketed chimarrão type, as well as its infusion, produced in the southern region of Brazil, in order to propose criteria for the reliability of the product was the objective of this work. The physicochemical analyzes showed average values for the parameters of color from 44.11 to 61.79 for brightness, -3,33 the 1.28 to a^* e 7.56 to 21.12 of b^* . The water activity presented mean values of 0.32 to 0.68. The percentage of moisture in dry matter was between 3.3 to 9%, and the ash content in dry matter ranged from 3.5% to 6.3%, for the caffeine were found values ranging from 4.4 to 13.5 mg g⁻¹ for theobromine 0.48 to 3.55 mg g⁻¹ and for minerals, (sodium) 6.33 the 12 mg g⁻¹, zinc (Zn) 0.20 to 0.66 mg g⁻¹, K(potassium) 101 to 209 mg g⁻¹, and the Mg(magnesium) three samples of Rio Grande do Sul and Santa Catarina presented values much higher than the overall average. From the results found and considering the parameters in which there was a significant difference between the production regions in southern Brazil, may be proposed as new criteria of reliability as parameters of color, water activity, moisture, ash.

Keywords: *Ilex paraguariensis* A. ST. HIL.. Yerba mate. Physico-chemical characterization. Reliability. Quality.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa das principais regiões de ocorrência da erva mate.	16
Figura 2 - Principais Metilxantinas Presentes na Erva Mate	17
Figura 3 - Fluxograma do processo de produção da erva mate tipo chimarão	19
Figura 4 - Parâmetros de cor para as amostras de erva mate	28
Figura 5 - Resultado da análise de atividade água (Aw)	30
Figura 6 - Resultado da análise de % de umidade em amostras de erva mate	31
Figura 7 - Resultado da análise de % de cinzas na matéria seca de amostras de erva mate	32
Figura 8 - Superfície de resposta com as condições mais favoráveis para maior rendimento de extração das metilxantinas.	33
Figura 9 - Perfil cromatográfico da mistura dos padrões de metilxantinas, Teobromina (a) 3,47 min, teofilina (b) 3,56 min e cafeína (c) 8,37 min.	34
Figura 10 - Comparação do perfil cromatográfico da mistura de padrões de metilxantinas (espectro em azul) com as presentes nas amostras de erva mate (espectro em vermelho)	35
Figura 11 - Resultado da análise de determinação de metilxantinas por HPLC em amostras de erva mate.....	36
Figura 12 - Resultado da análise de minerais para amostras de erva mate	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das condições experimentais do planejamento DCCR para maior rendimento de extração das metilxantinas	23
Tabela 2 - Parâmetros instrumentais usados na determinação Mg, Cu, Cd, Zn e Pb em extratos aquosos de amostras de erva mate por FAAS usando fenda de 0,7 nm	25
Tabela 3 - Níveis codificados das condições experimentais do planejamento DCCR com os resultados para maior rendimento de extração da cafeína.....	33
Tabela 4 - Parâmetros de mérito para análise de metilxantinas por HPLC	35
Tabela 5 - Parâmetros de mérito para análise de minerais por FAAS	37

LISTA DE ACRÔNIMOS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
Aw	Atividade Água
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DPa	Desvio padrão do intercepto
EMATER/RS	Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica de chama; do inglês, <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance, do inglês, <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Inclinação da Curva
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite do Quantificação
ppm	Partes por milhão
RDC	Resolução de Diretoria Colegiada
SEAB-PR	Secretaria da Agricultura e Abastecimento
SINDIMATE	Sindicato da Indústria do Mate no Estado do Paraná

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 OBJETIVOS.....	12
1.1.1 Objetivo Geral.....	12
1.1.2 Objetivos Específicos.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	13
2.3 CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS.....	13
2.4 CONFIABILIDADE DO PRODUTO.....	14
2.1 INDÚSTRIAS DE ERVA-MATE.....	15
2.2 ERVA MATE PARA O CONSUMO EM CHIMARRÃO.....	18
3 METODOLOGIA.....	22
3.1 MATERIAL.....	22
3.2 MÉTODOS	22
3.2.1 Caracterização Físico-Química das Amostras	22
3.3.2 Planejamento Fatorial Para Otimização da Obtenção dos Extratos Aquosos.....	23
3.3.3 Metodologia Para Determinação de Metilxantinas por HPLC nos Extratos Aquosos.....	25
3.3.4 Metodologia Para Avaliação da Composição Mineral dos Extratos Aquosos de Erva Mate por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS	27
4.4.1 Análise de Cor das Amostra de Erva Mate Tipo Chimarrão.....	28
4.4.2 Análise de Atividade Água (Aw), Umidade e Cinzas em Amostras de Erva Mate.....	29
4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DOS EXTRATOS AQUOSOS.....	32
4.2.1 Validação do Método Cromatográfico.....	34
4.2.2 Metilxantinas em Amostras de Erva-mate Tipo Chimarrão.....	35
4.3 COMPOSIÇÃO MINERAL DOS EXTRATOS AQUOSOS DE ERVA MATE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS).....	37
CONCLUSÃO.....	40
REFERÊNCIAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

A erva mate (*Ilex paraguariensis* A. St. -Hil.), originária das regiões subtropicais e temperadas da América do Sul, é utilizada como bebida tônica e estimulante. O produto obtido através do beneficiamento das folhas da erva mate pode ser utilizado para o preparo de chimarrão, tererê, entre outras bebidas de consumo habitual e cultural em regiões da Argentina, Paraguai e Brasil. O cultivo dessa árvore proporciona, dessa maneira, importante papel sócio econômico para os pequenos produtores rurais.

O grande interesse na erva mate deve-se aos compostos químicos presentes. De suas folhas podem ser obtidos inúmeros produtos, utilizados principalmente nas indústrias de alimentos, medicamentos, bebidas e suplemento alimentares, em função de suas propriedades antioxidante, estimulante e diurética. Com mercado em crescimento, também podem ser extraídos insumos para as indústrias de cosméticos, corantes e tinturas, sendo considerado um produto com mercado internacional promissor.

Devido aos benefícios oferecidos pela planta, existe uma busca crescente pelo conhecimento científico sobre a mesma, sua composição físico-química e propriedades, além de novas tendências para exploração de atributos regionais. Com isso, há a tendência pela confiabilidade e qualidade do produto, cujos consumidores avaliam seu valor de mercado, sendo que, a integridade e a conformidade com a legislação são requisitos básicos de produtos com segurança e qualidade. Porém se a legislação possui um caráter permissivo com alguns padrões, faz-se necessário a criação de novos critérios de qualidade para que esse produto torne-se confiável e o estudo de tal produto é uma estratégia para a construção de uma identidade própria para maior valorização do mercado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Caracterizar amostras de erva mate (*Ilex paraguariensis* A. St. -Hil.) comercializada tipo chimarrão e sua infusão, produzidas nos estados da região sul do Brasil, visando propor critérios de confiabilidade do produto.

1.1.2 Objetivos Específicos

Comparar a composição físico-química de amostras de erva mate;

Otimizar a obtenção do extrato aquoso com relação ao tempo e temperatura da erva mate em contato com o solvente para obtenção da infusão, simulando as condições de consumo do produto;

Determinar o teor de metilxantinas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) nas infusões das amostras de erva mate obtidas na condição otimizada;

Quantificar o teor de minerais por espectrometria de absorção atômica em chama (FASS) nas infusões das amostras de erva mate obtidas na condição otimizada;

Propor novos critérios para confiabilidade do produto, com base nos resultados das análises realizadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CONTROLE DE QUALIDADE NA INDÚSTRIA DE ALIMENTOS

A gestão da qualidade é compreendida como a aproximação escolhida e o aglomerado de técnicas usadas para obter-se, de forma eficiente e eficaz, a qualidade esperada para o produto (TOLEDO, 1997). O progressivo cuidado em que o tema qualidade de alimentos tem despertado é evidente e, simultaneamente, diversas ferramentas de gestão da qualidade têm sido inventadas e usadas na esperança de suprir a quesitos de idoneidade em respeito ao consumidor, para apresentar um produto seguro e, ao mesmo tempo, considerar as normas de negociação, sobretudo as de exportação, nas quais as exigências são bem mais severas (FURTINI et al. 2006).

A legislação tende a desempenhar um controle rígido sobre a qualidade final de um produto agroalimentar, por meio de regras de produção, distribuição e comercialização. Portanto, para determinados setores, a qualidade é uma vantagem competitiva importante, e para as indústrias agroalimentares, é questão de sobrevivência (TOLEDO et al. 2000).

A análise de alimentos faz parte desse processo de controle da qualidade, pois atua em todo o desenvolvimento pelo qual o alimento passa, desde a fabricação até o consumidor final. Destacam-se na análise de alimentos três grandes áreas: industrial, universidades e órgãos do governo. Na indústria, existe um rígido controle de qualidade, sendo realizadas análises para verificação e avaliação das conformidades, desde o recebimento da matéria-prima ao produto final processado, o qual deverá estar uniformemente dentro das normas de segurança alimentar. Nas universidades, as análises são realizadas principalmente durante pesquisa de novas metodologias, desenvolvimento de novos produtos, ou ainda para verificar a idoneidade de produtos já existentes. Os órgãos do governo são responsáveis pela padronização e fiscalização dos produtos colocados no mercado.

2.2 CONFIABILIDADE DO PRODUTO

A confiabilidade e qualidade de um produto se tornaram tendência, avaliadas pelos consumidores, sendo que, a integridade e a conformidade com a legislação são requisitos básicos de produtos com segurança e qualidade. A Brasil Foods Trends (2010) identificou as exigências dos consumidores, e a confiabilidade e qualidade abrangem toda a cadeia produtiva, como controle de origem, rastreabilidade, boas práticas de fabricação, valorização da marca, selo de origem e de qualidade entre outros.

A Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Rio Grande do Sul – EMATER/RS, em 2004, foi a primeira a criar uma Certificação da qualidade da erva mate, no qual são adotados itens garantindo boas práticas agrícolas e de fabricação, com intuito da valorização, diferenciação e qualificação do produto símbolo do estado. A certificação visa atestar a qualidade do produto final, com a padronização do processo de produção (MARCANTONIO et al., 2013).

Recomendações técnicas e critérios estabelecidos nas Normas e Padrões de Qualidade da erva-mate devem ser atendidas pelas ervateiras que participam do programa Selo de Qualidade, além de auditorias e finalmente a realização de análises químicas e microbiológicas da erva mate para identificação dos seus componentes e descrição respectiva no rótulo do produto (MARCANTONIO et al., 2013). Com o objetivo de monitorar os processos de produção da erva-mate, são necessárias análises dentre as quais podem ser citadas as microbiológicas, matérias estranhas, teor de umidade, açúcares, resíduos de agrotóxicos e o método empregado. Com isso, faz-se necessária a criação de novos critérios de qualidade, visto que existe ausência de padrões para classificação da erva mate, pois atualmente não há uma legislação que trate somente do produto. A Resolução vigente é a n. 277, de 22 de setembro de 2005 da ANVISA – com perda de vários itens específicos para a erva mate. Critérios como teor de umidade, cafeína, cinzas, atividade água, minerais, poderiam fazer parte de padrões para que esse produto torne-se mais confiável.

A cor é o primeiro critério avaliado pelo consumidor na aceitabilidade e qualidade em erva-mate, realizada comparativamente e de forma rápida, fornecendo informações que possibilitam seu uso na qualidade do produto chimarrão. Métodos que reduzam a quantidade de água disponível em um alimento por meio de processos de secagem, reduzindo a proliferação de microorganismos e inativando enzimas que

causam alterações no alimento, são de extrema importância quando se trata de erva mate.

Os teores de metilxantinas podem ser utilizados como parâmetro de qualidade da erva mate comercial, além do interesse por esses compostos, devido sua ação no organismo humano. Sua ausência ou diminuição no produto podem detectar possível fraude, como a adição de outro vegetal não especificado no rótulo. A composição mineral também pode ser utilizada como critério de qualidade, permitindo identificar sua procedência, bem como ausência de elementos tóxicos.

2.3 INDÚSTRIAS DE ERVA-MATE

As indústrias que produzem a erva mate procuram diversificar seus produtos, seguindo os padrões de qualidade e identificação, apresentando a erva mate em granulometrias diferentes, com ou sem a adição de sacarose e de outras plantas aromáticas, atendendo um mercado cada vez mais exigente (VALDUGA et al., 2005).

A erva mate (*Ilex paraguariensis* A. St. -Hil.), da família *Aquifoliaceae*, pertencente a classe das Dicotiledôneas, subclasse *Archichlamydes*, ordem *Celastales*, é originária das regiões subtropicais e temperadas da América do Sul. Conhecida popularmente como erva-mate, caaguaçu, erva-mate-de-talo-branco, carvalho-branco, orelha de burro, caá, mate, erva, erva-piriquita, é utilizada como bebida tônica e estimulante por indígenas dessa região (CIRIO, 2000; VALDUGA et al., 2005; DANIEL, 2009).

Em ervais, as árvores variam de 3 a 5 m de altura, mas podem chegar de 10 a 15 m, com tronco de coloração acinzentada. Suas folhas, parte explorada da planta, são simples, distribuídas de forma alternada, com coloração verde-escura na parte inferior e na parte superior um pouco mais clara. As folhas medem de 5 a 10 cm de comprimento, por 3 a 5 cm de largura e, em seu ambiente natural, podem chegar a 18 cm de comprimento (MAZUCHOWSKI, 1989; CARVALHO, 1994).

A produção mundial de erva mate está concentrada na Argentina, Brasil e Paraguai (SEAB, 2015). Na Figura 1, está representada a ocorrência natural de ervais na América do Sul.

Figura 1 - Mapa das principais regiões de ocorrência da erva mate.



Fonte: UFRGS (2017)

Segundo dados do IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2015), a produtividade da erva-mate verde, no ano de 2013, no Brasil foi de 860 mil toneladas, na Argentina, de 690 mil toneladas e no Paraguai, 85 mil toneladas.

No Brasil, a produção concentra-se nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Mato Grosso do Sul. O Rio Grande do Sul é responsável por grande parte da produção brasileira com 260 mil toneladas ou 50,8% do total, seguido pelo Paraná responsável por 35,2% da produção e Santa Catarina com 13,5% (SINDIMATE-RS, 2013).

O Rio Grande do Sul possui cinco polos ervateiros: Vale do Taquari, Alto Taquari, Nordeste Gaúcho, Planalto Missões, Alto Uruguai. Os municípios de Ilópolis, Arvorezinha, Palmeira das Missões, Venâncio Aires e Fontoura Xavier tiveram o maior destaque na produção de erva mate (SINDIMATE-RS, 2013). Segundo SEAB-PR (2015), o estado do Paraná tem como principal produto florestal não madeirável a erva mate, com produção distribuída em 151 municípios do Estado, destes 58 filiados ao Sindicato da Indústria do Mate do Paraná - SINDIMATE, concentrada na região sul do Estado, tendo os núcleos de União da Vitória, Irati, Guarapuava, Ponta Grossa e Pato Branco como os maiores produtores. No estado de Santa Catarina, quatro regiões destacam-se como grandes produtoras de erva mate: Irani, Chapecó, Concórdia e Canoinhas, sendo esta a maior produtora em ervais nativos no Estado (CROCE, 2002).

Por não possuir produção própria e ser um grande consumidor do produto, o Uruguai é o principal importador de erva mate cancheada do Brasil. Outros tipos de mate tem um volume crescente de exportação, para aproximadamente trinta países (SEAB-PR, 2015).

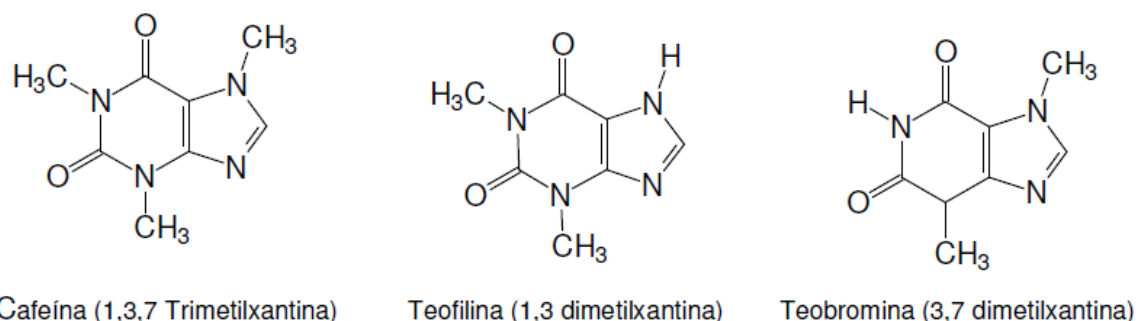
Da erva mate produzida, cerca de 80% da produção destina-se ao mercado interno, principalmente como matéria-prima seca, para a área de bebidas por infusão, sendo 96% consumidos na forma de chimarrão e tererê, com água quente ou fria e 4% como os chá-mate verde e o chá-mate tostado, refrigerante e sucos (CARVALHO, 1994; DONADUZZI et al., 2003).

Benefícios da erva mate vêm sendo estudados como a utilização na forma de corante natural com o tingimento de seda (GIACOMINI, 2014), como conservante sobre *Salmonella* spp. de origem avícola (DE BONA et al., 2010), bem como efeitos fisiológicos atribuídos a compostos fenólicos, metilxantinas e saponinas. Foi detectado efeito hipoglicemiante da erva mate em indivíduos com diabetes mellitus tipo 2 (RIACHI e DE MARIA, 2017). Devido a tais benefícios, o consumo de erva mate tem crescido e a indústria começou a investir em novos produtos com maior aceitação pelo consumidor.

Os benefícios popularmente conhecidos da erva mate para a saúde humana, devem-se principalmente à sua composição química, estudada por diversos autores, analisando principalmente as características, quantificação e a influência de seus componentes com propriedades fitoquímicas no organismo.

As propriedades estimulantes da erva mate estão relacionadas aos seus teores de metilxantinas, sendo as principais (Figura 2) a cafeína (1,3,7-trimetilxantina) (0,89-1,73%), seguida da teobromina (3,7-dimetilxantina) (0,26-0,88%) e pequenos teores de teofilina (1,3-dimetilxantina) (ASHIHARA; SUZUKI, 2004; CLIFFORD; GNOATTO et al., 2007;).

Figura 2 - Principais Metilxantinas Presentes na Erva Mate



Fonte: SALDANÃ et al. (1999)

As metilxantinas funcionam como estimulantes por agirem no sistema nervoso central, com ação vasoconstritora, provocando relaxamento do músculo liso, estimulando o miocárdio, inibindo o sono, diminuindo a sensação de cansaço, além de atuarem no sistema renal e digestivo (KIKATANIET *et al.*, 1993; LORIST, TOPS, 2003; VALDUGA, 1995). Mateos *et al.* (2017) caracterizaram e quantificaram duas metilxantinas, em quatro amostras, de marcas comerciais diferentes, sendo a cafeína a principal metilxantina encontrada.

A infusão da *Ilex paraguariensis* A. St. -Hil. é uma fonte potencial de polifenóis (SILVA *et al.*, 2008), podendo atingir 11% do peso da matéria seca (PIZARRO *et al.*, 1994). As propriedades antioxidantes estão relacionadas a este alto teor de compostos fenólicos, principalmente o ácido clorogênico e seus derivados de (3,4-di-O-cafeoilquínico), (3,5-di-O-cafeoilquínico), e (4,ácidos--S dicafeoilquínico 5-de, ácido caféico), assim como a presença de flavonoides como quercetina, rutina, kaempferol e luteolina (SCHMALKO & MEJIA, 2008). A erva mate possui em sua constituição grande parte das vitaminas e minerais essenciais ao ser humano, com grande valor nutricional, contem vitaminas A (Retinol), vitamina B1 (tiamina), B2 (riboflavina), B3 (niacina), C (Ácido ascórbico) e vitamina E (Tocoferol (d-alfa-tocoferol)), além dos minerais potássio, magnésio, cálcio, manganês, ferro, selênio, fósforo e zinco (BASTOS *et al.*, 2007; HECK e MEJIA, 2007; SILVA *et al.*, 2008).

2.4 ERVA MATE PARA O CONSUMO EM CHIMARRÃO

A erva mate, nativa da América do Sul, é utilizada na fabricação de uma bebida estimulante, disseminada por diversas regiões do planeta. Na América do Sul, teve papel importante na economia e na cultura dos países, como a Argentina, Uruguai, Paraguai e região sul do Brasil, como por exemplo, o Paraná, que recebeu sua emancipação política da província de São Paulo devido à criação de cidades e o crescimento do setor ervateiro (DANIEL, 2009; VADULGA, 1997). A erva mate foi considerada o “ouro verde” por mover parte da economia brasileira (DANIEL, 2009) e deve seguir normas legais para o seu beneficiamento, desde o cultivo até a destinação final.

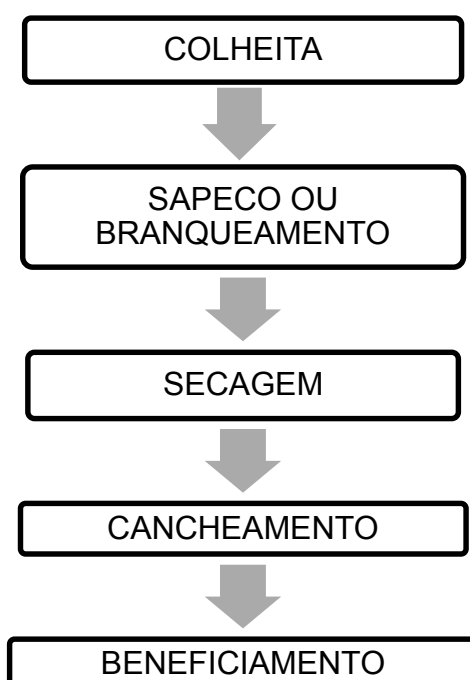
Através da Portaria Normativa nº 118 de 12 de novembro de 1992 do IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - ficou regularizada a exploração e comercialização da erva mate. No art. 2º dessa Portaria,

determina-se que a exploração da erva mate deverá adotar técnicas de condução e manejo, aumentando a produção da massa foliar, sem danificar os ervais, visando a preservação da espécie. A Portaria Normativa ainda determina que quando o produto destinar-se ao mercado interno, na embalagem deve conter a identificação do fabricante, o número de registro no IBAMA, nome, tipo e padrão do produto. Dentre os produtos da erva mate, o chimarrão é o produto com maior mercado e consumo, produto beneficiado, contendo apenas paus, folhas, pó e goma, com diferentes percentuais, e que deve ser consumido em cuia, para conservar sabor amargo do produto (IBAMA, 1992).

O beneficiamento da erva mate para chimarrão segue algumas etapas de processamento, caracterizado por duas fases: a produção, da colheita ao cancheamento ou trituração; e o beneficiamento, procedimento realizado na indústria (DANIEL, 2009).

As etapas para produção da erva mate, conforme a Figura 3, estão discriminadas a seguir.

Figura 3 - Fluxograma do processo de produção da erva mate tipo chimarrão



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

- *colheita*: retira-se até 70% dos ramos e folhas das árvores, pois podas mais intensas pode comprometer seu desenvolvimento. A poda pode ser normal ou

mecanizada (DANIEL, 2009; IBAMA, 1992), aconselhada a partir do terceiro ano após a implantação dos ervais e realizada a cada um a dois anos (DANIEL, 2009).

- *sapeco ou branqueamento*: a erva mate recém podada é submetida rapidamente a chama de fogo. O sapeco pode ser manual realizado por pequenos produtores ou em cilindro rotativo, mecanizados perfurado ou não, (IBAMA, 1992; PARANÁ, 2000; MENDES, 2005; DANIEL, 2009), com a finalidade de eliminar o excesso de umidade e a inativação de enzimas evitando o escurecimento e perda do valor comercial (VALDUGA, 1995; IBAMA, 1992).

- *secagem*: desidratação das folhas realizada logo após o sapeco (IBAMA, 1992). A desidratação pode ser realizada de três maneiras: carijó, no qual as chamas atuam diretamente sobre a erva mate; barbaquá, na entrada de um canal subterrâneo é colocada uma fornalha, onde a erva mate recebe o calor através deste canal; secadores mecânicos, rotativo e de esteira, onde o produto recebe calor de 300 °C por 5 minutos (DANIEL, 2009; MENDES, 2005).

- *cancheamento*: consiste na trituração ou fragmentação da erva mate, logo após o processo de secagem, de forma manual ou mecânica. Esse processo é realizado pelo produtor com triturador de madeira; o processo mecânico, mais em nível industrial, é realizado com um cancheador metálico (MALHEIROS, 2007).

- *beneficiamento*: essa etapa divide-se em três procedimentos importantes: a secagem ou retificação da umidade, a separação e a mistura (formação de tipos especiais). A secagem realizada por sucção pneumática com exautores para a eliminação do ar úmido e do pó, ou por ventiladores caçambas. Após a retificação da umidade é realizado a separação da cancheada em pó, folhas e paus (BENDLIN, 2003; MALHEIROS, 2007; BORILLE, 2004).

A identidade e qualidade para a erva mate e seus compostos são definidos a partir das normatizações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde – ANVISA. As Normativas possibilitam a fiscalização do produto, estabelecem à “Regulamentação Higiênico–Sanitárias e Boas Práticas de Fabricação”, que institui a forma de produção, manipulação, processamento, armazenamento e conservação para atingir a qualidade higiênico-sanitária desejável (MENDES, 2005).

Atualmente com as mudanças na legislação os parâmetros de identidade e qualidade foram em grande parte suprimidos (RUCKER *et al*, 2002). A resolução vigente é a RDC - Resolução de Diretoria Colegiada nº 277, de 22 de setembro de 2005, que traz o Regulamento Técnico para Café, Cevada, Chá, Erva Mate e Produtos

Solúveis. Segundo essa resolução, a erva mate é o produto constituído unicamente pelas folhas e ramos de *Ilex paraguariensis* A. St. Hil, obtida pelo processo de secagem e trituração ou fragmentação, destinado ao preparo de "chimarrão" ou "tererê" podendo ser adicionado de açúcar. Os compostos de erva mate são os produtos constituídos de Erva Mate, adicionado de outras espécies vegetais ou aromas naturais ou aromas idênticos aos naturais.

Segundo Rucker *et al.* (2002), o caráter permissivo das novas portarias principalmente na regulamentação da adição de açúcar no processamento da erva mate, antes considerado como possível fraude e outras mudanças da legislação, deixaram em aberto a padronização e a classificação de alguns parâmetros do produto. Estudos poderiam delimitar um novo parâmetro de qualidade para a erva-mate, como o conhecimento da composição química, dos princípios ativos e a conservação, pois auxiliariam na formulação de novos produtos e o aumento da vida útil, além da confiabilidade do produto, viabilizando a conquista de clientes e mercados mais exigentes (VALDUGA *et al.*, 2005).

3 METODOLOGIA

A preparação da matéria-prima e das respectivas infusões, bem como as análises foram realizadas nos laboratórios de Bioquímica, Analítica, Vegetais e Química Instrumental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa – PR.

3.1 MATERIAL

Trinta e cinco amostras de erva mate comercial tipo chimarrão (16 provenientes do Paraná, 10 de Santa Catarina e 9 do Rio Grande do Sul) foram analisadas. As amostras foram adquiridas nos mercados locais das respectivas regiões. Alíquotas das amostras foram tamisadas através de orifícios em peneiras nº 10 (ABNT, Tyler; 2 mm de diâmetro) para homogeneização da granulometria. Foram codificadas (PR-Paraná: SC-Santa Catarina e RS-Rio Grande do Sul) armazenadas em embalagens individuais em local seco e ao abrigo da luz até o momento das análises.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Caracterização Físico-química das Amostras

Todas as análises de caracterização da amostra foram realizadas em triplicata.

A cor das amostras foi analisada em colorímetro (Hunter Lab) para três diferentes parâmetros, em diagrama tridimensional, no qual L^* representa a luminosidade, variando de 0 a 100, em que 0 corresponde ao preto e 100 corresponde ao branco. Os valores de a^* variam do verde (-60) até o vermelho (+60), e os de b^* variam do azul (-60) até o amarelo (+60).

O teor de umidade e cinzas foi determinado conforme método descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL, 2008) por gravimetria após desidratação a 105 °C e a 550 °C. A atividade de água (A_w) determinou-se por leitura direta em aparelho medidor de atividade de água Aqua Lab 4 TE com cerca de 3 gramas da amostra, a 25 °C .

3.2.2 Planejamento Fatorial Para Otimização da Obtenção dos Extratos Aquosos

Realizou-se um planejamento central composto rotacional (DCCR) 2^2 (estrela) com três pontos centrais e duas variáveis independentes: tempo e temperatura, para determinar as condições mais favoráveis para maior rendimento de extração das metilxantinas. As variáveis foram estudadas por meio de onze ensaios, em 5 (cinco) níveis diferentes ($-\sqrt{2}$, -1, 0, +1 e $+\sqrt{2}$). As infusões foram preparadas com 1g de amostra e 100 mL de água ultra-pura. Na Tabela 01 está indicado o planejamento realizado, com os diferentes níveis reais e codificados.

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das condições experimentais do planejamento DCCR para maior rendimento de extração das metilxantinas

Ensaio	Codificados		Reais	
	Tempo	Temperatura	Tempo (min.)	Temperatura (°C)
1	$-\sqrt{2}$	0	2	52,5
2	-1	+1	10,49	71,95
3	-1	-1	10,49	33,05
4	0	$+\sqrt{2}$	31	80,0
5(PC)	0	0	31	52,5
6(PC)	0	0	31	52,5
7(PC)	0	0	31	52,5
8	0	$-\sqrt{2}$	31	25
9	+1	+1	51,51	71,95
10	+1	-1	51,51	33,05
11	$+\sqrt{2}$	0	60	52,5

PC- ponto central

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

3.2.3 Metodologia Para Determinação de Metilxantinas por HPLC nos Extratos Aquosos.

A partir da condição mais apropriada para o consumo do chimarrão na temperatura inicial de 70 °C (aproximadamente +1 para temperatura segundo o planejamento experimental), os extratos aquosos foram preparados utilizando 1g de erva mate vertidas em 100 mL de água ultra-pura. Posteriormente, foram agitados com um bastão de vidro para completa homogeneização, permanecendo em repouso por 30 minutos (aproximadamente 0 para tempo segundo o planejamento experimental). Em seguida, foram filtradas em papel de filtro qualitativo e membrana filtrante 0,45 μm da Millipore. As infusões foram preparadas em triplicada e diluídas adequadamente para serem analisadas.

As análises foram realizadas por HPLC equipamento YL 9100 (Young Lin Instrument Co., Ltd) utilizando sistema isocrático, com bomba Quaternary pump YL9110, injetor manual, com loop de 20 µL e detector UV/VIS YL9120 e Software YL-Clarity (Chromatograf Data System). Foi utilizada para a separação coluna Luna 5µ C18 (150 x 4,6 mm). A fase móvel foi constituída de metanol, obtido de Chromasolv® para HPLC, ≥99,9%(Sigma-Aldrich) e água ultra pura (22:78 v/v), com fluxo de 1mL min⁻¹ e detecção em 272 nm. As curvas analíticas foram construídas a partir de soluções estoque dos padrões de cafeína (anidra, Vetec-Química Fina LTDA.), teobromina (cristalina, ≥99% Sigma-Aldrich) e teofilina (anidra, ≥99%, Sigma-Aldrich) diluídas em fase móvel, com concentrações de 1, 2, 5, 10, 20, 30 mg L⁻¹. As condições cromatográficas para separação das metilxantinas foram definidas, a partir de soluções contendo os três padrões, citados anteriormente. A quantificação dos compostos foi realizada por padronização externa, sendo a análise realizada em triplicata.

A linearidade do método foi verificada para as metilxantinas na faixa de 1 a 30 mg mL⁻¹. A exatidão do método foi realizada pelo processo de fortificação com padrões e em triplicata para três níveis de concentração dos padrões ANVISA (BRASIL, 2003).

Os limites de detecção, LOD, foram definidos pelo parâmetro da curva analítica (Equação 1),

$$LOD = (DP_a \times 3)/IC$$

Equação 1

sendo DP_a o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de três curvas de calibração. IC é a inclinação da curva de calibração. A seletividade foi avaliada pela comparação dos tempos de retenção dos picos obtidos na separação frente aos dos padrões. O limite de quantificação foi determinado através da equação 2,

$$LOQ = (DP_a \times 10)/IC$$

Equação 2

em que: DP_a é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de 3 curvas de calibração. IC é a inclinação da curva de calibração (BRASIL, 2003).

3.2.4 Metodologia para Avaliação da Composição Mineral dos Extratos Aquosos de Erva Mate por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Para determinar a composição mineral nos extratos aquosos, foi utilizado espectrômetro de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), AAnalyst 700 (PERKIN ELMER-SCIEX, Canadá) equipado com amostrador automático S10 e corretor de fundo com lâmpada de deutério. Para as leituras foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de cobre, zinco, magnésio chumbo e cádmio, com as especificações descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros instrumentais usados na determinação Mg, Cu, Cd, Zn e Pb em extratos aquosos de amostras de erva mate por FAAS usando fenda de 0,7 nm

Mineral	Comprimento de onda (nm)	Composição da chama
Mg	285,9	Ar-acetileno (2,2:8 L min ⁻¹)
Cu	324,8	Ar-acetileno (2:14 L min ⁻¹)
Zn	213,9	Ar-acetileno (2:14 L min ⁻¹)
Pb	283,3	Óxido nitroso-acetileno (11:5 L min ⁻¹)
Cd	228,8	Ar-acetileno (2:14 L min ⁻¹)

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água ultra pura com resistividade 18,1 MΩ cm (GEHAKA Master All 2000 system, Brasil). Para se determinar a faixa linear foram construídas curvas de calibração com concentrações crescentes das soluções de referência, obedecendo a faixa linear de cada elemento a partir de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ (SPECSOL, Brasil): Cd e Zn (0,2-20 mg L⁻¹), Cu (0,5-5,0 mg L⁻¹), Pb (0,5-20 mg L⁻¹) Mg (0,5-0,5 mg L⁻¹). Para a determinação de cada elemento, as curvas analíticas foram preparadas com água acidificada com HNO₃ 1% (v/v).

O limite de detecção (LOD) foi calculado, assumindo três vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco das amostras divididos pela inclinação da curva de calibração respectiva. A sensibilidade do método, limites de quantificação (LOQs), foi definida como 3,3 vezes o LOD. O coeficiente de correlação linear (R) foi utilizado para avaliar a linearidade das curvas de calibração (VAN BEIK et al., 2017).

Para determinação dos minerais sódio e potássio, foi utilizado fotômetro Analyser 910MS, calibrado com soluções padrão para fotômetro de chama Na e K 100

ppm. Cada amostra foi adequadamente diluída para permanecer dentro do limite de leitura do equipamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.1.1 Análise de Cor das Amostra de Erva Mate Tipo Chimarrão

Segundo Mazuchowski (2000) a cor constitui o principal critério de aceitabilidade da erva mate pelo consumidor, aplicado como um atributo de qualidade para o produto final, sendo uma relação entre a energia radiante (física) e a percepção visual (psicológica).

A partir da análise instrumental de cor, por colorímetro utilizando sistema CIELab, foram obtidos os valores de L^* , a^* e b^* para as amostras dos três estados, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Analisando os valores encontrados, pode-se observar que os resultados do parâmetro a^* , foram em grande maioria negativos, correspondendo a coloração verde, sendo que, quanto menor esse número mais verde é o produto. Resultado que coincide com o aspecto visual da amostra, que é constituída principalmente por folhas da erva mate. Para o consumidor de erva mate tipo chimarrão, a cor verde é um fator determinante se tratando do produto, o que pode levar até mesmo a rejeição do produto caso não apresente essa qualidade.

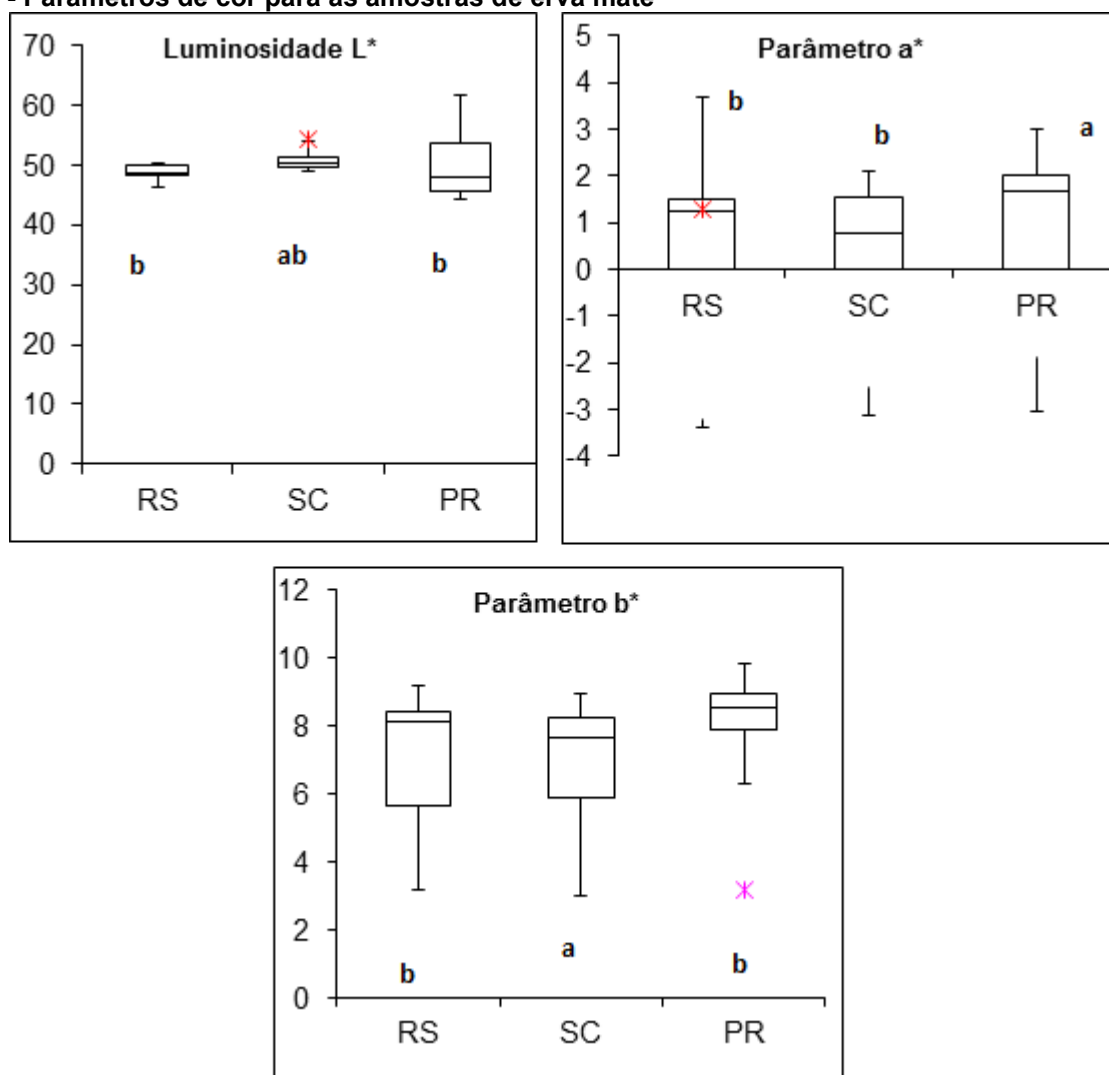
Para o parâmetro b^* todos os valores encontrados foram positivos, valores positivos nessa coordenada indica coloração amarela, quanto maior esse número mais amarelo é o produto, portanto, todas as amostras de erva mate analisadas apresentam tons de amarelo, isso provavelmente devido sua constituição, que é principalmente de folhas, mas também paus, talos e pó, que possuem uma tonalidade um pouco mais clara.

A luminosidade de um alimento, parâmetro L^* , é mensurada por uma escala que varia de 0 (zero) a 100 (cem), em que os valores mais próximos a 0 correspondem a produtos mais escuros, e a 100 a produtos mais claros ou brancos. As amostras apresentaram valores médios próximos a 50, variando de 44,1 (valor mínimo encontrado) a 61,8 (valor máximo encontrado).

Na Figura 4, está indicada a amplitude dos parâmetros de cor das amostras de erva mate dos diferentes estados da região Sul do Brasil. As linhas horizontais da cada dispersão correspondem, de baixo para cima, a: valor mínimo, o desvio padrão

inferior, a mediana, o desvio padrão superior e o valor máximo. O traço central marcado em cada caixa é a média aritmética. Essa configuração é válida para as demais Figuras similares no corpo do trabalho.

Figura 4 - Parâmetros de cor para as amostras de erva mate



Letras minúsculas diferentes no corpo da figura indicam diferença estatística ao nível de 5% de significância (ANOVA e teste de Tukey)

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

A análise instrumental da cor da erva mate, foi utilizada por diversos autores (MORALES & JIMÉNEZ-PÉREZ, 2001; SCHMALKO & ALZAMORA, 2001; SCHMALKO et al., 2005; SANTOS, 2004; VALDUGA et al., 2005. LAWLESS e HEYMANN, 2010) com o intuito de medir a perda da qualidade do produto, com um atributo perceptível ao consumidor. Schmalko; Alzamora (2001) verificaram a alteração

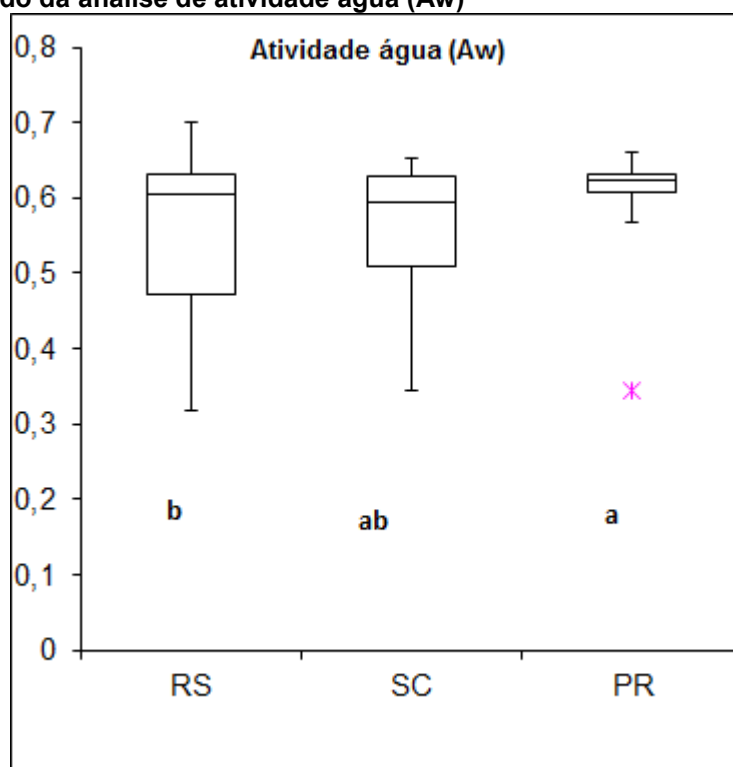
da cor durante o processamento, perceberam mudanças após os tratamentos térmicos, como sapeco e secagem.

4.1.2 Análise de Atividade Água (A_w), Umidade e Cinzas em Amostras de Erva Mate

A atividade de água (A_w) expressa o teor de água livre no alimento, dado por uma relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio sobre o alimento e a pressão de vapor da água pura, ambos em temperatura constante. O valor máximo para atividade água é 1 para água pura; portanto, valores muito altos de atividade água em alimentos, por exemplo, acima de 0,90, tornam o alimento mais suscetível a contaminação por microrganismos e a quantidade de substâncias dissolvidas também será muito elevada, fazendo com que as reações aconteçam com uma maior velocidade, deteriorando o alimento com maior facilidade. Em valores próximos a 0,60 o crescimento de microrganismos é próximo a zero, por haver pouco conteúdo dissolvido no alimento, diminuindo a chance de contaminação. Para valores abaixo de 0,3, não existe dissolução dos componentes e isso também faz com que reduza a velocidade das reações e com isso auxilia no aumento de vida de prateleira de um alimento (DEMAN, 2007)

A partir da análise instrumental de atividade água, foram obtidos os resultados para as amostras dos três estados, Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (Figura 5). Houve uma grande variação dos valores obtidos entre as amostras dos estados Rio Grande do Sul e Santa Catarina e uma menor variação no Estado do Paraná. Por meio do teste de Tukey, houve diferença estatisticamente significativa entre Rio Grande do Sul e Paraná, sendo que as amostras de Santa Catarina foram similares aos dois outros Estados, num nível de 5% de significância. A atividade água está diretamente ligada ao teor de umidade de um alimento (ROBERTSON, 2005) e um aumento no teor de umidade aumentará a atividade água. Como esses fatores são diretamente proporcionais, os resultados das análises de umidade (Figura 6) foram similares aos de atividade água.

Figura 5 - Resultado da análise de atividade água (Aw)



Letras minúsculas diferentes no corpo da figura indicam diferença estatística ao nível de 5% de significância (ANOVA e teste de Tukey)

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

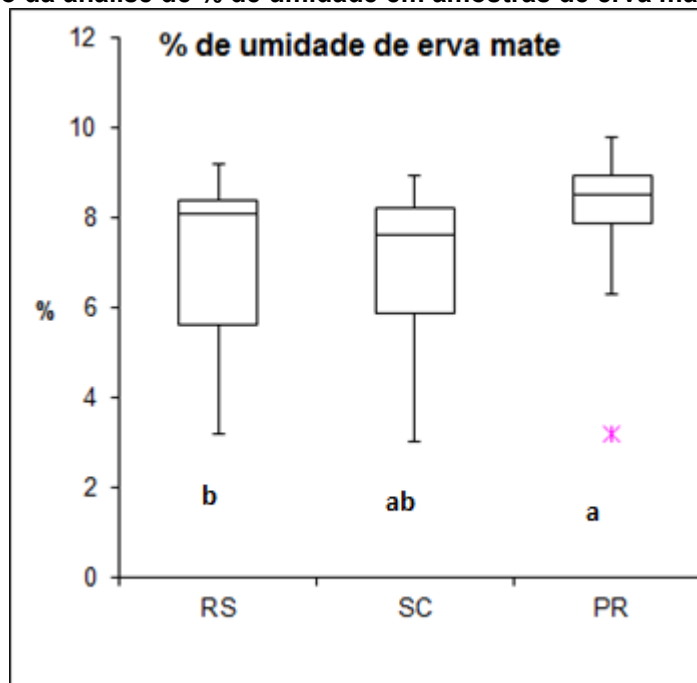
A umidade da erva mate é reduzida durante o sapeco, um tratamento térmico, com o objetivo além de reduzir a umidade também inativar enzimas, evitando assim o escurecimento e degradação do produto (VALDUGA, 1995; PARANÁ, 2000). Já, durante o processo de secagem o produto com teor de umidade próximo a 25%, desidrata, podendo chegar a 5% (VALDUGA et al, 2003), o que condiz com os resultados obtidos na análise de umidade do presente trabalho (Figura 6) com teores de umidade relativamente baixos. Valores altos de umidade poderiam causar a deterioração do produto, como crescimento microbiológico, alteração da cor e do sabor, alteração e perda de constituintes químicos.

Segundo Berté et al. (2006), a vida-de-prateleira de produtos desidratados como a erva mate, está diretamente ligada ao teor de umidade. Em amostra de erva mate analisadas foram encontrados teores médios de umidade 3,63% e atividade de água de 0,306.

A Resolução n. 277, de 22 de setembro de 2005 da ANVISA, que trata de parâmetros de identidade e qualidade da erva mate, não determina mais o limite do

teor de umidade no produto, que antes era de até 10% pela Resolução já revogada n. 303 de 07 de novembro de 2002 da ANVISA.

Figura 6 - Resultado da análise de % de umidade em amostras de erva mate



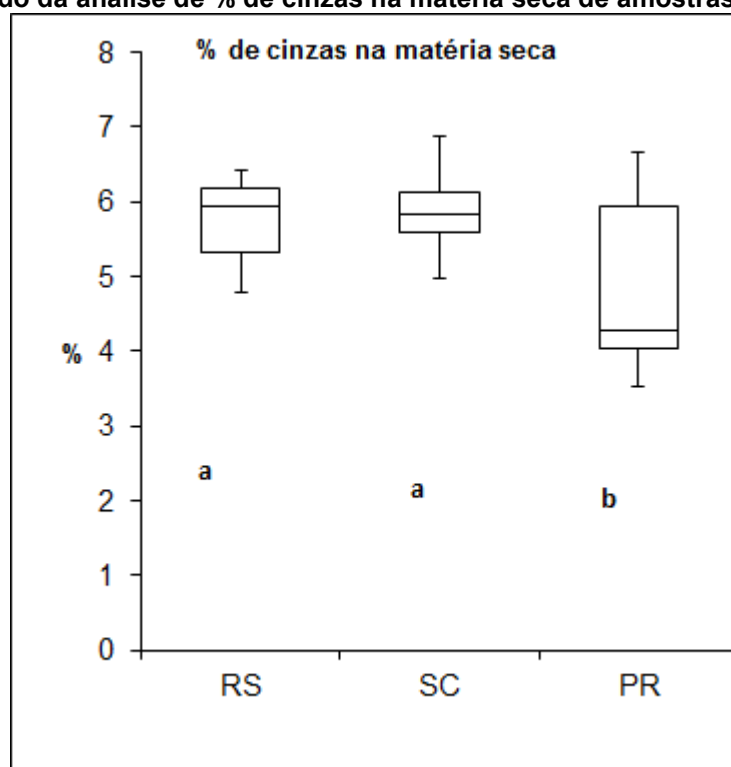
Letras minúsculas diferentes no corpo da figura indicam diferença estatística ao nível de 5% de significância (ANOVA e teste de Tukey)

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Os teores de umidade encontrados foram de 3,0% a 9,2%, valores semelhantes ao encontrados na literatura, 5,32% e 7,12% por Sanz e Isasa (1991); 7,77% e 6,18% (VALDUGA, 1995); 7,07% (BURGARDT, 2000), 7,52% (HERMES e HANEFELD, 2001); 5,0 a 8,42% (NIETSCHE, 2002).

As determinações de teor de cinzas na matéria seca permitem determinar a quantidade de minerais presentes na erva-mate. Analisando os resultados (Figura 7), observam-se teores médios similares entre as amostras do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, sendo que as amostras do Paraná tiveram uma maior variação.

Figura 7 - Resultado da análise de % de cinzas na matéria seca de amostras de erva mate



Letras minúsculas diferentes no corpo da figura indicam diferença estatística ao nível de 5% de significância (ANOVA e teste de Tukey)

Fonte: Elaborado pela autora (2017)

Esmelindro et al. (2002) avaliaram o teor de cinza durante as etapas de processamento da erva mate e os resultados indicaram que o processamento não altera significativamente o teor deste material, encontrando valores médios de 6,08% e 6,13%. Nietzsche (2002) encontrou valores médios de 5,57% e 6,62% para amostra de erva mate das mesmas localidades do presente estudo. Valduga (1995) analisando duas amostras do estado do Paraná encontrou valores médios de 5,05% e 5,14%. Portanto, o conteúdo de cinzas na matéria seca nas amostras estudadas foram similares aos valores encontrados na literatura para erva-mate.

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OTIMIZAÇÃO DA OBTENÇÃO DOS EXTRATOS AQUOSOS

Na Tabela 3, está apresentado o planejamento central composto rotacional com o teor de cafeína como variável dependente e tempo e temperatura como variáveis independentes (codificados).

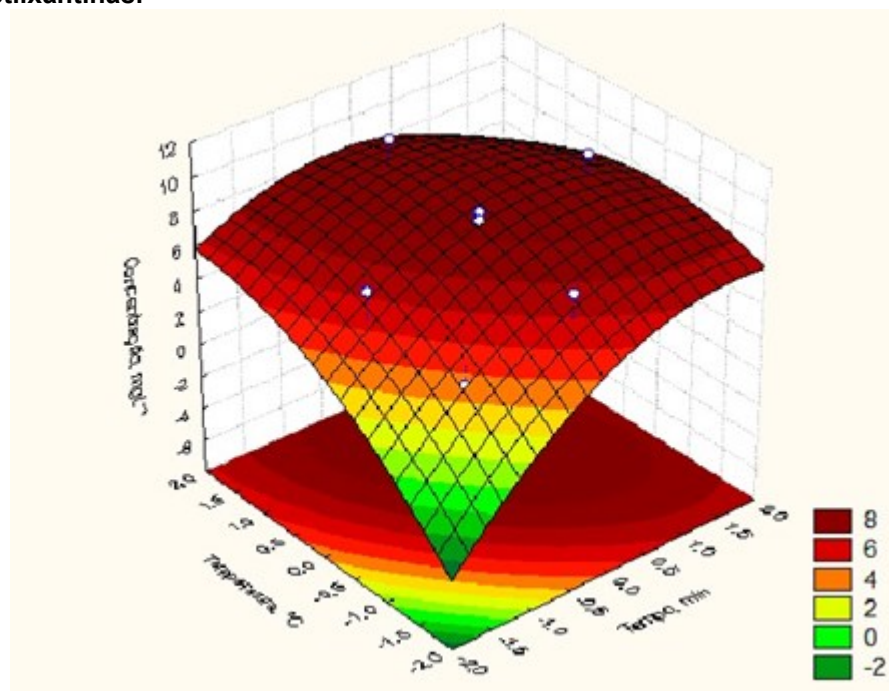
Tabela 3 - Níveis codificados das condições experimentais do planejamento DCCR com os resultados para maior rendimento de extração da cafeína

Ensaio	Tempo	Temperatura	Resposta (mg/g)
1	$-\sqrt{2}$	0	6,92
2	-1	+1	6,51
3	-1	-1	2,99
4	0	$+\sqrt{2}$	9,89
5 (PC)	0	0	8,72
6 (PC)	0	0	8,78
7 (PC)	0	0	8,24
8	0	$-\sqrt{2}$	7,38
9	+1	+1	7,63
10	+1	-1	6,95
11	$+\sqrt{2}$	0	9,52

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Na Figura 8, está apresentada a superfície de resposta para a sequência do planejamento utilizado para a determinação das condições ótimas de extração das metilxantinas, tendo a cafeína como variável de resposta. A superfície obtida, com auxílio de software estatístico, demonstra boa correlação com os pontos experimentais e que a temperatura na faixa de 70 °C a 80 °C e tempo de 20 a 30 minutos maximizam a extração. Os dois fatores apresentaram efeitos positivo e significativo. Assim adotou-se 70 °C e 30 min, como critérios para obtenção dos extratos aquosos.

Figura 8 - Superfície de resposta com as condições mais favoráveis para maior rendimento de extração das metilxantinas.

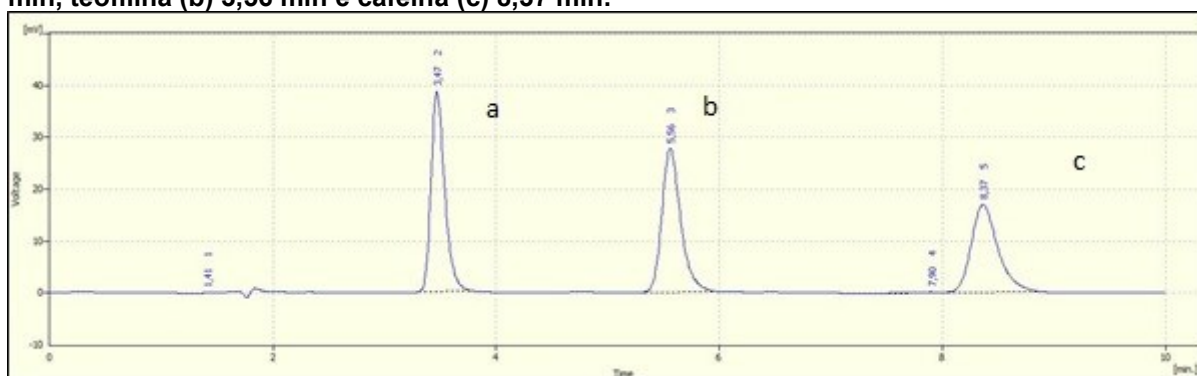


Fonte: Elaborada pela autora (2018)

4.2.1 Validação do Método Cromatográfico

A seletividade do método foi avaliada por meio da comparação dos tempos de retenção e dos espectros de cada padrão injetados separadamente, com os resultados obtidos na análise da mistura dos padrões de teobromina, teofilina e cafeína, com separação eficiente das metilxantinas estudadas, como pode ser observado na figura 9.

Figura 9 - Perfil cromatográfico da mistura dos padrões de metilxantinas, Teobromina (a) 3,47 min, teofilina (b) 3,56 min e cafeína (c) 8,37 min.

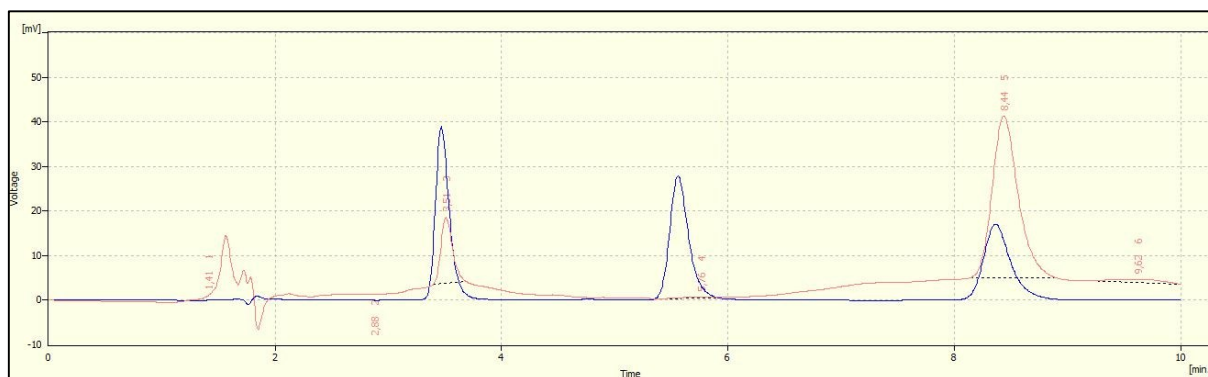


Fonte: Elaborado pela autora (2018)

O tempo de retenção apresentado para os padrões de metilxantinas foi de 3,47 min. para teobromina, 5,56 min. para teofilina e 8,37 min. para a cafeína. Os picos obtidos foram simétricos, com boa resolução com a linha de base facilitando a determinação da área.

A determinação das metilxantinas nas amostras foi realizada comparando-se a área dos picos obtidos nas amostras com as da solução padrão (Figura 10), sendo que não houve interferência de matriz durante a análise.

Figura 10 - Comparação do perfil cromatográfico da mistura de padrões de metilxantinas (espectro em azul) com as presentes nas amostras de erva mate (espectro em vermelho)



Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Como o método de determinação foi otimizado durante a pesquisa determinaram-se os parâmetros de mérito, apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de mérito para análise de metilxantinas por HPLC

Parâmetro	Cafeína	Teofilina	Teobromina
Correlação Linear (R^2)	0,999	0,999	0,999
Faixa Linear (mg L^{-1})	1 - 30	1 - 30	1 - 30
Limite de Detecção (LOD, mg g^{-1})	0,35	0,07	0,15
Limite de Quantificação (LOQ, mg g^{-1})	1,18	0,23	0,49
Desvio Padrão Relativo (RSD)	4,8-16,7	-	2,47– 14,05
Taxa de Recuperação	81- 92%	88 – 92%	88 – 101%

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

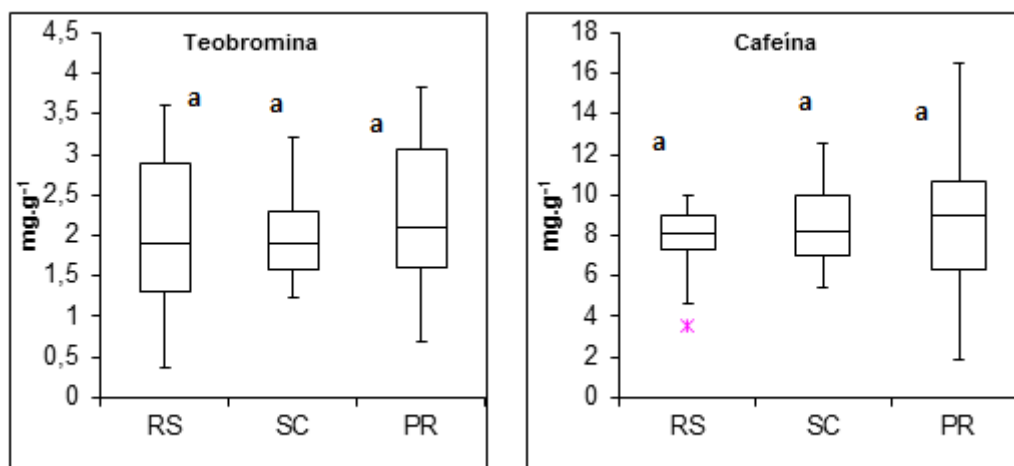
O método mostrou-se com boa linearidade instrumental, com base nas curvas de calibração, com coeficientes de correlação de 0,999 para teobromina, teofilina e cafeína. A taxa de recuperação mostrou-se adequada, pois os valores ideais ficam entre 80 e 102%.

4.2.2 Metilxantinas em Amostras de Erva-Mate Tipo Chimarrão

As concentrações de teofilina ficaram abaixo do LOD para todas as amostras analisadas. Os teores de metilxantinas encontrados nas 35 amostras de erva-mate analisadas por HPLC variaram entre 3,51 a 16,48 mg g^{-1} para a cafeína e para a teobromina os teores ficaram entre 0,37 e 3,83 mg g^{-1} , como pode ser observado na figura 11. Estes resultados estão próximos aos relatados por Mazur, et al. (2014), 0,001 a 10,11 mg g^{-1} para cafeína e 0,02 a 5,03 mg g^{-1} para teobromina. Além do modo

de produção, fatores como idades das plantas, solo, incidência solar, entre outros aspectos podem influenciar no teor destes compostos.

Figura 11 - Resultado da análise de determinação de metilxantinas por HPLC em amostras de erva mate



Letras minúsculas diferentes no corpo da figura indicam diferença estatística ao nível de 5% de significância (ANOVA e teste de Tukey)

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

Cardozo Jr et al. (2007) estudaram os teores de metilxantinas e compostos fenólicos de 16 progênies de erva mate (*Ilex paraguariensis* St.). Os resultados revelaram diferenças significativas nos teores de metilxantinas, cafeína e teobromina de acordo com a origem de cada amostra. Pagliosa et al. (2010) tiveram como principal foco na pesquisa os compostos bioativos da erva mate. Porém, o objetivo do estudo foi determinar as metilxantinas, teores de compostos fenólicos e atividade antioxidante da erva mate casca (biomassa residual) comparando-os com os de folhas de erva mate. Concentrações consideráveis de metilxantinas foram encontradas. Isolabella et al. (2010) estudaram os principais compostos, cafeoil derivados, as metilxantinas e flavonoides em erva-mate durante o processo industrial pelo qual a planta é transformada. Constataram que após o sapecamento, secagem e envelhecimento, teores maiores de compostos bioativos foram encontrados, comparados com folhas verdes. Tais estudos poderiam ser utilizados para delimitar um novo parâmetro de qualidade para a erva-mate. O conhecimento da composição química, dos princípios ativos e a conservação, auxiliariam na formulação de novos

produtos e o aumento da vida útil, viabilizando a conquista de mercados mais exigentes (VALDUGA et al, 2005).

4.3 COMPOSIÇÃO MINERAL DOS EXTRATOS AQUOSOS DE ERVA MATE POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA (FAAS)

Os parâmetros de mérito para a determinação das concentrações de Mg, Cu, Cd, Zn e Pb em amostras de erva mate comercializada na região sul do Brasil são mostrados na Tabela 5.

Para verificar se havia influência da matriz da amostra, as curvas analíticas foram preparadas com dois meios: água acidificada com HNO₃ 1% (v/v) e infusão (70 °C por 30 minutos) obtida a partir da mistura de amostras de ervas-mate. Entretanto, não foi observada interferência significativa da matriz na análise de metais, pois a diferença entre as curvas de sensibilidade obtidas com amostra de erva mate foram inferiores a 10%, evitando a preparação de uma curva para cada amostra.

Os coeficientes de correlação linear encontrados foram adequados para as determinações. Os limites de detecção (LOD) foram calculados, assumindo três vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas do branco das amostras divididos pela inclinação da curva de calibração respectiva. Os limites de quantificação (LOQs), definidos como 3,3 vezes o LOD, foram obtidos a partir dos dados apresentados na Tabela 5. Esses valores são adequados para a determinação desses elementos em amostras de erva mate. Para os minerais sódio e potássio, a calibração foi realizada de forma direta, com solução padrão para fotômetro de chama.

Tabela 5 - Parâmetros de mérito para análise de minerais por FAAS

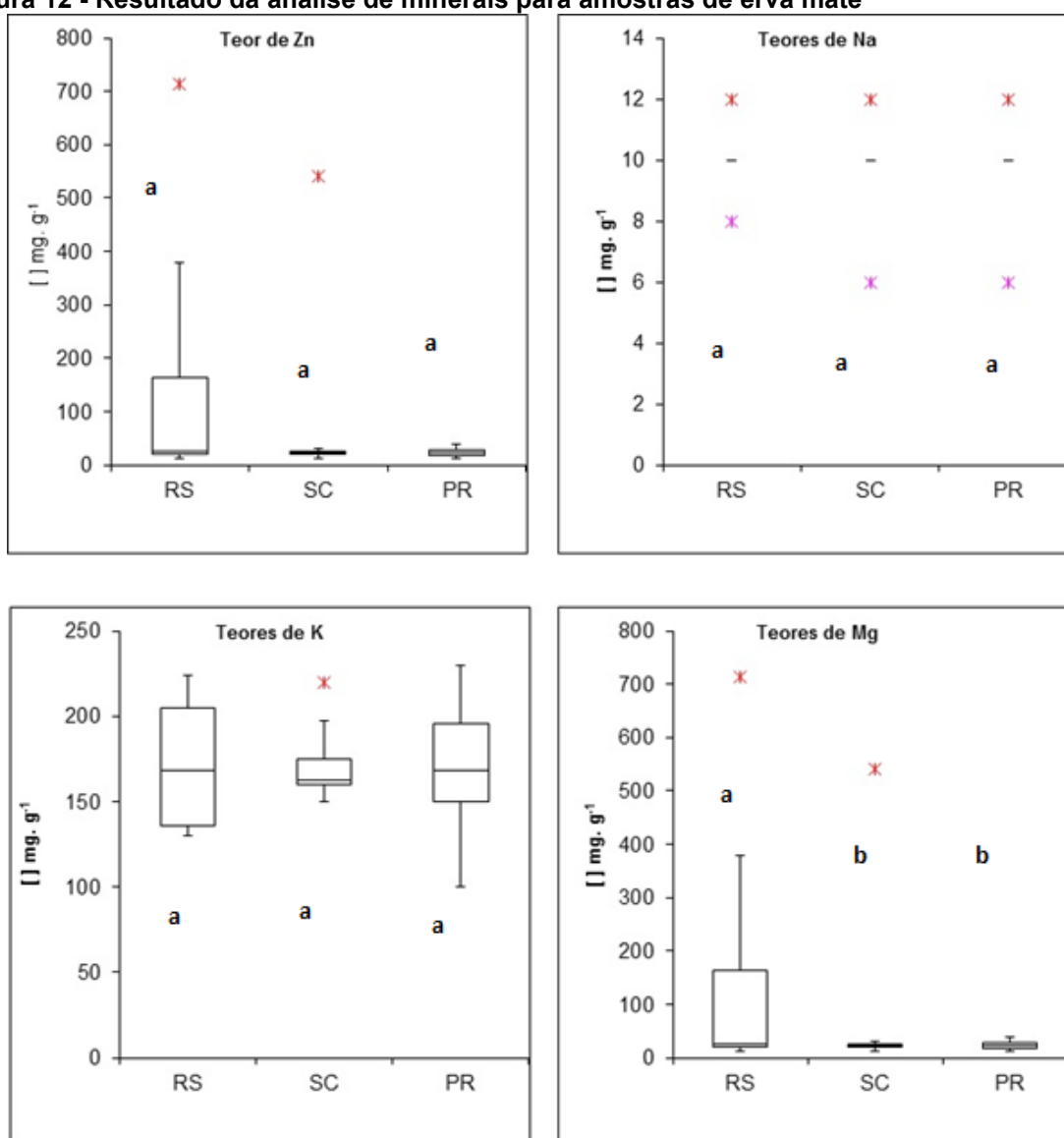
Parâmetro	Cu	Cd	Zn	Pb	Mg
Correlação Linear (R ²)	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Faixa Linear (mg L ⁻¹)	0,5 – 5,0	0,2 – 2,0	0,2 – 2,0	0,5 – 5,0	0,5-0,5
Limite de Detecção (LOD, mg g ⁻¹)	0,0001	0,0002	0,003	0,0002	0,001
Limite de Quantificação (LOQ, mg g ⁻¹)	0,00033	0,00066	0,0099	0,00066	0,0033

Fonte: Autoria própria (2017)

A calibração do fotômetro de chama foi realizada de forma direta, com solução padrão para os elementos sódio e potássio. Os teores de chumbo, cádmio e

cobre permaneceram abaixo do limite de detecção para todas as amostras analisadas, indicando que não apresentam contaminação por esses metais. Entre os elementos estudados magnésio, potássio e sódio são considerados macronutrientes em vegetais e estão presentes em altas concentrações. Cobre e zinco são micronutrientes e somente este teve valores detectáveis nas amostras de erva mate com concentrações entre $0,191 \text{ mg g}^{-1}$ a $0,683 \text{ mg g}^{-1}$.

]
Figura 12 - Resultado da análise de minerais para amostras de erva mate



Letras minúsculas diferentes no corpo da figura indicam diferença estatística ao nível de 5% de significância (ANOVA e teste de Tukey)

Fonte: Elaborado pela autora (2018)

A diferença nos valores de concentração entre as amostras pode estar associada às características químicas do ambiente (região) em que a erva mate foi

produzida. Saidelles et al. (2010) determinaram as concentrações de metais essenciais e tóxicos na composição da erva-mate comercializada e consumida nos diferentes estados do sul do Brasil.

Os valores para sódio encontrados durante a análise ficaram muito próximos, com média de 10 mg g^{-1} com de duas amostras do Paraná que apresentaram valores de $6,33 \text{ mg g}^{-1}$ e $12, \text{mg g}^{-1}$. O mineral potássio foi o elemento que apresentou maior concentração entre as amostras.

Para o Mg(magnésio) três amostras do Rio Grande do Sul e uma de Santa Catarina apresentaram valores muito superiores a média geral 656 mg g^{-1} , $308,8 \text{ mg g}^{-1}$, $134,75 \text{ mg g}^{-1}$; $482,8 \text{ mg g}^{-1}$, sendo que as outras amostras apresentaram teores entre $14,02$ a $36,52 \text{ mg g}^{-1}$.

A média de todos os minerais analisados nas amostras estava dentro dos limites toleráveis. Por outro lado, foram observadas concentrações diferenciadas entre as regiões estudadas, entretanto nem sempre com diferenças significativas. Apenas o metal magnésio apresentou diferença estatisticamente significativa (5% de significância) entre as diferentes regiões.

5 CONCLUSÃO

Quanto à composição físico-química de amostras de erva mate, houve diferença estatisticamente significativa entre os diferentes Estados da região Sul para os seguintes parâmetros analisados: a^* e b^* para cor, atividade água, umidade e cinzas.

As análises físico-químicas apresentaram valores médios para os parâmetros de cor de 44,11 a 61,79 para luminosidade, -3,33 a 1,28 para a^* e 7,56 a 21,12 para b^* . A atividade água apresentou valores médios de 0,32 a 0,68. A porcentagem de umidade na matéria seca ficou entre 3,3 a 9% e o teor de cinzas em matéria seca variou entre 3,5% a 6,3%.

Com relação a otimização do tempo e temperatura da erva mate em contato com a água, os maiores teores de cafeína foram encontrados a 80 ° C por dez minutos.

Optou-se por utilizar condições similares ao consumo humano para determinação do teor de metilxantinas e minerais. Para cafeína foram encontrados valores entre 4,4 a 13,5 mg g⁻¹ para teobromina 0,48 a 3,55 mg g⁻¹ e para os minerais, Na (sódio) 6,33 a 12 mg g⁻¹, Zn (zinco) 0,20 a 0,66 mg g⁻¹, K(potássio) 101 a 209 mg g⁻¹, e para o Mg(magnésio) três amostras do Rio Grande do Sul e uma de Santa Catarina apresentaram valores muito superiores a média geral 656 mg g⁻¹, 308,8 mg g⁻¹, 134,75 mg g⁻¹; 482,8 mg g⁻¹, sendo que as outras amostras apresentaram teores entre 14,02 a 36,52 mg g⁻¹.

A partir dos resultados encontrados e considerando os parâmetros nos quais houve diferença significativa entre as regiões de produção no sul do Brasil, podem ser propostos como novos critérios de confiabilidade parâmetros de cor, atividade água, umidade, cinzas.

REFERÊNCIAS

ASHIHARA, H.; SUZUKI, T. Distribution and biosynthesis of caffeine in plants. **Frontiers in Bioscience**, v. 9, p. 1864-1876, 2004.

BASSANI, V. L.; CAMPOS, A. M. Desenvolvimento de extratos secos nebulizados de *Ilex paraguariensis* St. Hil., Aquifoliaceae (erva mate) visando a exploração do potencial do vegetal como fonte de produtos. In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA MATE, 1., REUNIÃO TÉCNICA DA ERVA MATE, 2., 1997, Curitiba, **Anais...** Colombo: EMBRAPA/CNPF, 1997, p.69-87. (EMBRAPA/CNPF, Documentos, 33).

BASTOS, D. H. M.; et. al. Yerba mate: Pharmacological properties, research and biotechnology. **Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology**, v. 1, p. 37-46, 2007.

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

BENDLIN, R. de C. da S. **Secagem convectiva de erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BERTÉ, K. A. S et al. Vida-De-Prateleira: Microbiologia da Erva-Mate Chimarrão. **Acta Farmacéutica Bonaerense**. V. 25 (1). p. 95-98, 2006.

BORILLE, Â. M. W. **Relação entre compostos fitoquímicos e o nitrogênio em morfotipos de erva-mate (*Ilex Paraguariensis* St.Hil.)**. 2004. 121 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC n. 302, de 7 de novembro de 2002. **Aprova o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de erva-mate**. Disponível em: <<http://elegis.bvs.br/leisref/public/showAct.php/id-1039>>. Acesso em 15 de jun. 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução RDC n. 277, de 22 de setembro de 2005**. Aprova o regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis. Disponível em: <<http://elegis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=18337>> . Acesso em 15 jun. 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). R. E., n.899 de 29 de maio de 2003. **Guia para validação de métodos qualitativos e bioanalíticos**. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?mode=PRINT_VERSION&id=15132>. Acesso em: 17 de mai 2017.

BRASIL. **Portaria Nº 118, de 12 de novembro de 1992**, Regulariza a exploração e comercialização de erva mate. Disponível em: <https://mma.gov.br/pnf/_arquivos/portaria_normativa_ibama_118n_92.pdf>. Acessado em 10 de set 2017.

BURGADT, A.C. **Desenvolvimento de uma bebida utilizado extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis* ST. Hil.)**. 2000. 113 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

CARDOZO JR, E. L. et al. Methylxanthines and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) progenies grown in Brazil; **Journal of Food Composition and Analysis**. v. 20, p. 553–558, 2007.

CARVALHO, P. E. R. *Ilex paraguariensis* Saint-Hilaire; erva-mate. In: **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. Colombo: EMBRAPA-CNPQ; Brasília: EMBRAPA-SPI, p. 280-287, 1994.

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

CROCE, D. M. Da; Características Físico-Químicas de Extratos de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) no Estado de Santa Catarina. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 12, n. 2, p. 107-113, 2002.

DANIEL, O. **Erva-mate**, Sistema de produção e processamento industrial; Dourados, MS : UFGD ; UEMS, 2009.

DE BONA, E. de A. M. et al. Avaliação da atividade antimicrobiana de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) sobre sorovares de *Salmonella* spp. de origem avícola. **Journal of Health Sciences**, v. 12, n. 3, 2010.

DEMAN, John M. **Principles of Food Chemistry**. 3 ed. Springer: Delhi, 2007.

DONADUZZI, C.M. et al. Avaliação da presença de contaminantes microbiológicos em amostras de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) comercializadas em embalagens de papel e laminada. In: **Anais do III Congresso Sul-Americano da Erva-Mate, I Feira do Agronegócio da Erva-Mate**, Chapecó/SC, 2003.

FAOSTAT (Food and Agriculture Organization of the United Nations). **FAOSTAT Database**. 2013. Disponível em <<http://faostat.fao.org>>. Acesso em 18 jun. 2017.

FIEP. **Ervateiras filiadas ao SINDIMATE. Paraná**. Disponível em <[http://www.fiepr.org.br/sindicatos/sindimate/uploadAddress/Ervateiras_Parana_-_Bxx\[42611\].pdf](http://www.fiepr.org.br/sindicatos/sindimate/uploadAddress/Ervateiras_Parana_-_Bxx[42611].pdf)>. Acesso em 29 jun. 2017.

FIESP (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo); ITAL (Instituto de Tecnologia de Alimentos). **Brasil Food Trends 2020**. Disponível em <<http://www.brazilfoodtrends.com.br>>. Acesso em 16 de jan. 2018.

FURTINI, L.L.R., ABREU, L.R. Utilização de APPCC na Indústria de Alimentos. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras. v.30, n.02. p.358-363, 2006.

FURTINI, L.L.R.; ABREU, L.R. Utilization of haccp in food industry. **Ciência e Agrotecnologia**. Lavras v. 30, n. 2, p. 358-363, 2006.

GIACOMINI, F. **Tingimento de seda com corante natural erva mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2014. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2014.

GNOATTO, S. C. B., *et al.* Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae). **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 304-307, 2007.

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

HECK, C., SCHMALKO, M.; GONZÁLEZ DE MEJIA, E. Effect of growing and drying conditions on the phenolic composition of mate teas (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56(18), p. 8394 – 8403, 2008.

HERMES, N; HANEFELD, A. O. Avaliação da qualidade da erva mate produzida com tecnologia desenvolvida para escala de microindústria. **Tecnológica**, Santa Cruz do Sul, v. 5, n. 1, p. 9 – 27, 2001.

IAL-Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. ZENEBON O., PASCUET N. S., TIGLEA P. Método 012/IV. 1 ed. digital, p 98-99, 2008.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Produção Agrícola Municipal, Culturas Temporárias e Permanentes**, 2015, v. 42, 2015; Brasil. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/66/pam_2015_v42_br.pdf. Acesso em 18 jan 2018.

ISOLABELLA, S. et al. Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing; **Food Chemistry**, v. 122, p. 695–699, 2010.

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

LAWLESS, H.T.; HEYMANN, H. Descriptive analysis. In: **Sensory evaluation of food**. Springer New York, p.227-257, 2010.

LORIST, M.M., TOPS, M., Caffeine, fatigue and cognition. **Brain and Cognition**, v.53, p. 82–94, 2003.

MALHEIROS, G. C., **Estudo da alteração da cor e degradação da clorofila durante armazenagem de erva-mate tipo chimarrão**. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria (RS), 2007.

MARCANTONIO, M. I. P. et al., A Certificação de Erva-Mate na Ervateira Barão de Cotegipe; **Anais do II SINGEP e I S2IS** – São Paulo – SP – Brasil – 07 e 08 de nov 2013.

MATEOS, R. et al., Improved Lc-MSⁿ Characterization Of Hydroxycinnamic Acid Derivatives and Flavonols in Different Commercial Mate (*Ilex paraguariensis*) Brands. Quantification of Polyphenols, Methylxanthines, and Antioxidant Activity; **Food Chemistry**, v.15 , p. 232-24, 2018.

MAZUCHOWSKI, J. Z., **Manual da erva-mate**, Curitiba: EMATER – Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural, 1^a ed., n.1, p.104, 1988.

MAZUCHOWSKI, J. Z., Produtos alternativos e desenvolvimento da tecnologia industrial na cadeia produtiva da erva-mate. **Projeto Plataforma Tecnológica da Erva-Mate do Paraná**, Série PADCT n°1, Curitiba, p. 160, 2000.

MAZUR, L. et al., Application of multivariate calibration and NIR spectroscopy for the quantification of methylxanthines in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) **Journal of Food Composition and Analysis**; v. 35, ed. 2, p. 55-60, 2014.

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

MORALES, F.J.; JIMÉNEZ-PÉREZ, S. Free radical scavenging capacity of Maillard reaction products as related to colour and fluorescence. **Food Chemistry**, v.72, n.1, p.119-125, 2001.

NIETSCHE, K. **Caracterização da qualidade da erva mate cancheada**. 2002. 96 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, 2002.

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

PAGLIOSA, C. M. et al., Methylxanthines, phenolic composition, and antioxidant activity of bark from residues from mate tree harvesting (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.); **Food Chemistry**; v.122, p. 173–178, 2010.

PARANÁ. Governo do Estado do Paraná. Secretária da Agricultura e do Abastecimento- SEAB. **Departamento de Economia -DERAL**. Disponível em < <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/out5.pdf>> Acesso em 25 jun 2014.

PIZARRO, F. et al., Factores que modificam el estado de nutrición de hierro: contenido de taninos de infusiones de hierbas. **Archivos Latinoamericanos de Nutrición**, v.44, n.4, p.277-280, 1994.

REITZ, P.R., EDWIN, G. **Aquifoliáceas** : flora ilustrada catarinense. Itajaí : R.Reitz, 46 p. 1967.

RIACHI, L. G., DE MARIA, C. A. B., Yerba mate: An overview of physiological effects in humans, **Journal of Functional Foods**, v. 38, p. 308-320, 2017.

ROBERTSON, G.L. **Food packaging: principles and practice**. CRC press, 2005.
RUCKER, N. G. de A.; MACCARI JUNIOR, A.; ROCHA JÚNIOR, W. F. da;
Agronegócio da Erva-Mate no Estado do Paraná Diagnóstico e Perspectivas para 2003. Paraná. Disponível em:
<<http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/ervamate.pdf>.> Acesso em 06 de jul 2017.

SAIDELLES, A. P. F. et al., Análise de Metais em Amostras Comerciais de Erva-Mate do Sul do Brasil. **Alimentos e Nutrição**. Araraquara v. 21, n. 2, p. 259-265, abr./jun. 2010.

SALDANÑA, M. D. A. et al. Extraction of purine alkaloids from maté (*Ilex paraguariensis*) using supercritical CO₂. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, p. 3804-3808, 1999.

SANTOS, K.A. **Estabilidade da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) em embalagens plásticas**. 2004. 109 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SANZ, M. D. T.; ISASA, M. E. T. Elementos minerales en la yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. H.). **Archivos Latinoamericanos de Nutricion**, v. XLI, n. 3, p. 441 – 454. Set. 1991.

SCHMALKO, M.E. et al. Effect of water activity and temperature in color and chlorophylls changes in yerba mate leaves. **International Journal of Food Properties**, v.8, n.2, p.313-322, 2005.

SCHMALKO, M.E; ALZAMORA, S.M. Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba-mate processing. **Drying Technology**, v.19, n.3, p.597-608, 2001.

SILVA, E. L. da, et al., Acute ingestion of yerba mate infusion (*Ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation; **Food Research International**; v.41, p. 973–979, 2008.

TOLEDO, J. C. **Gestão da qualidade na agroindústria**. In: batalha, m. O. Gestão agroindustrial. São paulo : atlas, v. 1, cap. 8, 1997.

TOLEDO, J.C; BATALHA, M.O; AMARAL, D.C. Qualidade na indústria agroalimentar: situação atual e perspectivas. **Revista de administração de empresas**. São Paulo, v. 40, n.2, p.90-101, Jun/2000.

VALDUGA, A.T.; FINZER, J.R.D.; MOSELE, S.H. **Processamento de erva-mate**. Erechim: Edifapes, p.184, 2003.

VALDUGA, E. **Caracterização química e anatômica da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hill e de algumas espécies utilizadas na adulteração do mate**. 1995. 97 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1995.

VALDUGA, E. et al. Nota prévia: Avaliação das características de qualidade da erva-mate (chimarrão) acondicionada em diferentes embalagens. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.2, p.99-105, 2005.

VALDUGA, E. et al., Caracterização química da folha de *Ilex Paraguariensis* St. Hil. (Erva-Mate) e de outras espécies utilizadas na adulteração do mate. **Boletim do CEPPA**, Curitiba, v. 15, n. 1, p. 25-36, jan./jun.1997.

VALDUGA, E. et al. Nota Prévia: Avaliação das características de qualidade da erva-mate (chimarrão) acondicionada em diferentes embalagens; **Brazilian Journal of Food Technology**, v.8, n.2, p. 99-105, abr./jun. 2005

VAN BEIK, J. et al. Alkaline solubilization and ultrasound assisted extraction for Cr and Pb determination in leather by atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 9, n. 22, p. 3284-3289, 2017.