

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GEOVANA MARA CIESLINSKI

PRODUÇÃO DE EXTRATO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) EM PÓ
POR SECAGEM CONVECTIVA EM CAMADA DE ESPUMA E LIOFILIZAÇÃO

CURITIBA

2021

GEOVANA MARA CIESLINSKI

PRODUÇÃO DE EXTRATO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) EM PÓ
POR SECAGEM CONVECTIVA EM CAMADA DE ESPUMA E LIOFILIZAÇÃO

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Engenharia
de Alimentos, no Curso de Pós-Graduação de
Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Franciny Campos Schmidt
Coorientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

C569p Cieslinski, Geovana Mara
Produção de extrato de erva-mate (*ilex paraguariensis*) em pó por secagem convectiva em camada de espuma e liofilização [recurso eletrônico] / Geovana Mara Cieslinski – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2021.

Orientadora: Prof.^a Franciny Campos Schmidt
Coorientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva

1. Erva-mate. 2. Compostos bioativos. 3. Antioxidantes. I. Universidade Federal do Paraná. II. Schmidt., Franciny Campos. III. Silva, Vitor Renan da. IV. Título.

CDD: 633.77

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
ALIMENTOS - 40001016019P6

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **GEOVANA MARA CIESLINSKI** intitulada: **PRODUÇÃO DE EXTRATO DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) EM PÓ POR SECAGEM EM CAMADA DE ESPUMA E LIOFILIZAÇÃO**, sob orientação da Profa. Dra. FRANCINY CAMPOS SCHMIDT, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Dezembro de 2021.

Assinatura Eletrônica

16/12/2021 22:53:32.0

FRANCINY CAMPOS SCHMIDT

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

16/12/2021 14:43:05.0

FELIPE RICHTER REIS

Avaliador Interno (INSTITUTO FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

08/01/2022 09:12:36.0

CARMEN MARIA DE OLIVERA MULLER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

*A imaginação é mais importante que a ciência,
porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação
abrange o mundo inteiro.*

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo milagre do universo deslumbrante que se estende em sua beleza perpétua, trazendo exatamente o que é necessário a cada um, em cada momento.

Aos meus pais Erivan e Elza e ao meu irmão Daniel, pelo presente de sua presença constante em minha vida, pelo amor incondicional que destinamos e recebemos uns dos outros e pelo apoio integral nas minhas escolhas.

À minha orientadora prof^a Franciny, pela confiança, pela sua dedicação ao projeto e por ter me oferecido a excelente oportunidade de conhecer e de me desafiar no campo acadêmico.

Ao meu coorientador prof^o Vitor, por todo o apoio e empatia da qual eu necessitava para prosseguir ao encontrar as adversidades do caminho.

Aos meus colegas de programa e amigos Ana e Igor, pela atenção concedida me ouvir seja nas ideias boas e ruins, seja nos desabafos ou comemorações, por serem verdadeiros faróis me mostrando e sempre me apoiando no próximo trecho do trajeto a seguir.

Aos meus queridos amigos Marcello, Nadja, Andréia, Cláudia, Patrícia, Maria Rosa e Anamélia do Café Filosófico, pela aceitação plena e irrestrita, pelo aprendizado das experiências compartilhadas, por me acompanharem e me sustentarem neste período de transformação profunda.

Ao meu pai, ao Edionei e ao Sebastião, pela ajuda excepcional com a montagem do aparato utilizado em parte dos experimentos.

À Suelen e ao Jair, do departamento de Nutrição, por todo o tempo dedicado e por toda a generosidade sem reservas de disponibilizar seu conhecimento para enriquecimento do meu projeto de pesquisa.

RESUMO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma árvore nativa da região sul-americana e o extrato obtido a partir de suas folhas apresenta um elevado teor de compostos fenólicos, assim como uma elevada atividade antioxidante. Essas características vêm sendo correlacionadas com diversos benefícios à saúde incluindo potencial anti-inflamatório, antimutagênico e redutor de lipídios. A desidratação de extratos em escala industrial é feita, tradicionalmente, por *spray drying*. Novas técnicas de secagem com a utilização de temperaturas baixas vêm sendo investigadas com o objetivo de obter produtos com maior qualidade. Dentre essas técnicas, a secagem convectiva em camada de espuma destaca-se pela possibilidade de obtenção de produtos com características similares ao liofilizado. Desse modo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito da secagem em camada de espuma e a liofilização do extrato de erva-mate tostada sobre a cinética de secagem e a qualidade dos extratos solúveis obtidos. Foi avaliado o efeito de diferentes concentrações de extrato (6, 19 e 53 °Brix) e dois agentes espumantes (Emustab® e Super Liga Neutra®) sobre as propriedades de densidade, percentual de expansão, volume de fração de ar e estabilidade das espumas formadas. As espumas que apresentaram valores menores de densidade combinado com percentual de expansão e estabilidade mais elevados foram as obtidas a partir do extrato a 53 °Brix sem adição de agente e do extrato a 19 °Brix com 2 ou 3 % de Super Liga Neutra®. O agente Emustab® não foi capaz de aumentar o percentual de expansão da espuma, bem como sua estabilidade. A secagem convectiva foi realizada com a espuma produzida a partir do extrato concentrado a 53 °Brix e sem adição de agentes. Foi avaliada a influência da temperatura e da espessura de camada na cinética de secagem, e uma amostra com adição de 1 % de Super Liga Neutra® também foi submetida à secagem convectiva. O menor tempo de secagem foi observado para a amostra desidratada em camada de espuma nas condições de menor espessura (10 mm) e maior temperatura (60 °C). A liofilização do extrato de erva-mate tostada foi realizada utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial, possibilitando a realização de todas as etapas do processo (congelamento, sublimação e dessorção) em um mesmo equipamento. O congelamento evaporativo ocorreu nos primeiros 200 s de processo e foi responsável por 7,9 % da perda de massa total da amostra. Os extratos desidratados obtidos apresentaram valores reduzidos de atividade de água (< 0,380) e elevados de solubilidade (> 91 %). A secagem em camada de espuma produziu os pós com maior densidade e o maior valor de porosidade foi observado na amostra liofilizada. Os diferentes métodos/condições de secagem apresentaram efeito significativo na cor e higroscopicidade das amostras de extrato solúvel. A secagem em camada de espuma produziu extratos com teor semelhante de compostos bioativos (expresso em capacidade redutora total, flavonoides totais e cafeína) em relação à amostra liofilizada. O extrato de erva-mate tostada apresentou elevada atividade antioxidante, a qual foi determinada através de três metodologias diferentes (FRAP, DPPH e ABTS). A técnica de secagem em camada de espuma se mostrou viável para a produção de extrato solúvel de erva-mate tostada e obtenção de um produto com elevada qualidade.

Palavras-chave: erva-mate, secagem em camada de espuma, compostos bioativos, atividade antioxidante.

ABSTRACT

Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) is a tree native to the South American region and the extract obtained from its leaves has a high total phenolic content and correlated high antioxidant activity. These characteristics have been associated with several health benefits including anti-inflammatory, antimutagenic, and lipid-reducing potentials. Dehydration of extracts on an industrial scale is traditionally performed by spray drying. Novel drying techniques using low temperatures have been investigated aiming to obtain higher quality products. Among these techniques, foam-mat convective drying stands out for potentially producing materials with similar characteristics to freeze-dried products with lower energy cost. Thus, the present work aims to study the influence of the foam-mat convective drying and freeze-drying processes on the drying kinetics and quality parameters of toasted yerba mate extract. Foam properties such as foam density, overrun, volume of air fraction and stability were assessed for different extract concentrations (6, 19 and 53 °Brix), application of two foaming agents (Emustab[®] and Super Liga Neutra[®]) and different concentrations of foaming agent. Foams that presented lower values of density and higher values of overrun combined with higher stability were the foam produced with 53 °Brix extract without foaming agent and the foam produced with 19 °Brix extract added of 2 or 3% of Super Liga Neutra[®]. The Emustab[®] foaming agent was not able to increase neither the foam overrun nor its stability. Convective drying was also performed under the same drying conditions with two different foams, one produced from concentrated extract (53 °Brix) without adding foaming agents and the second from the same concentration extract with the addition Super Liga Neutra[®] (1 %). The influence of temperature, layer thickness and addition of foaming agent on drying kinetics of foam-mat convective drying were evaluated and the briefest drying time was observed for the sample dried at the highest temperature (60 °C) and lowest thickness (10 mm). Freeze-drying of the roasted yerba mate extract was performed using vacuum freezing as the initial step making it possible to perform all process steps (freezing, sublimation and desorption) within the same equipment. The sample froze within the first 200 s after establishing vacuum and the evaporative freezing was responsible for 7.9% of the sample total weight loss. The obtained powdered extracts showed low water activity (< 0.380) and high solubility values (> 91 %). Foam-mat convective drying produced powders with the highest density and the highest porosity value was observed for the freeze-dried sample. The different drying methods/conditions evaluated showed a significant effect on the extract color and hygroscopicity. Foam-mat convective drying produced extracts with similar bioactive compound content (expressed in total reducing capacity, total flavonoid content, and caffeine) compared to the freeze-dried sample. The roasted yerba mate powdered extract showed high antioxidant activity, which was determined by three different methodologies (FRAP, DPPH and ABTS). Overall, foam-mat convective drying is a viable drying technique for powdered toasted yerba mate extract production providing a powder with similar characteristic to the freeze-dried product.

Keywords: yerba mate, foam-mat drying, bioactive compounds, antioxidant activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Histórico da produção brasileira extrativista da erva-mate por estados produtores.	18
Figura 2 - Principais compostos orgânicos do extrato de erva-mate.....	19
Figura 3 - Diagrama do processamento da erva-mate destinada à diversos produtos.	22
Figura 4 - Movimento da umidade durante o processo de secagem.....	28
Figura 5 - Ilustração do processo de congelamento a vácuo.	35
Figura 6 - Esquema ilustrativo das etapas do projeto de pesquisa.	38
Figura 7 - Determinação da densidade da espuma.....	42
Figura 8 - Ensaio de estabilidade da espuma.	44
Figura 9 - Esquema do dispositivo experimental utilizado nos ensaios de secagem convectiva em camada de espuma.....	45
Figura 10 - Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de liofilização.....	46
Figura 11 - Determinação da densidade absoluta dos extratos: extrato seco (a); partículas suspensas em tolueno (b) e volume final (c).	52
Figura 12 – Volume de líquido drenado ao longo do tempo em espumas formadas com variação na concentração do extrato (a), presença aditivos (b) e concentração do aditivo (c).	64
Figura 13 – Curvas de secagem das espumas de extrato de erva-mate, com e sem aditivo (a), e desidratadas sob diferentes condições de espessura da camada (b) e temperatura (c).....	67
Figura 14 - Perdas no processo de secagem em camada de espuma, ensaio a 50 °C e 15mm.	69
Figura 15 - Taxa de secagem das espumas de extrato de erva-mate, com e sem aditivo (a), e desidratadas sob diferentes condições de espessura da camada (b) e temperatura (c).....	72
Figura 16 - Cinética (a) e taxa de liofilização (b) do extrato de erva-mate utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial.....	74
Figura 17 - Camada de espuma produzida durante o congelamento a vácuo.	75
Figura 18 - Gráficos dos modelos de Page e Lewis ajustados aos dados experimentais em cada uma das condições de processo avaliadas.	78

Figura 19 - Análise de cor das diferentes amostras de extrato de erva-mate tostada: extrato concentrado (a) comercial (b) liofilizado (c) CE-40 (d) CE-50 (e) CE-60 (f)..... 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Planejamento dos ensaios da Etapa 2.....	41
Tabela 2 - Planejamento dos ensaios de secagem convectiva em camada de espuma.....	45
Tabela 3 - Identificação das amostras de extrato de erva-mate desidratadas por diferentes métodos/condições de secagem caracterizadas na Etapa 4.....	50
Tabela 4 - Caracterização do extrato concentrado de erva-mate tostada fornecido.....	58
Tabela 5 - Propriedades dos extratos de erva-mate tostada líquidos nas três concentrações selecionadas.....	59
Tabela 6 - Densidade, percentual de expansão e volume de fração de ar das espumas de extrato de erva-mate tostada.....	60
Tabela 7 - Resultados de rendimento, umidade e atividade de água para as diferentes condições de secagem em camada de espuma.....	69
Tabela 8 - Parâmetros de ajuste dos modelos empíricos de Page e Lewis às curvas de secagem do extrato de erva-mate tostada para diferentes condições de processo e índices estatísticos de ajuste.....	77
Tabela 9 - Tempo de secagem necessário para a produção de extrato de erva-mate tostada em pó com 5 % de umidade para todas as condições de processo avaliadas calculados a partir dos coeficientes ajustados do modelo empírico de Page.....	79
Tabela 10 - Coeficiente de difusão aparente da água nas espumas de extrato de erva-mate tostada submetidas a diferentes condições de secagem.....	80
Tabela 11 - Umidade, atividade de água, solubilidade e higroscopicidade dos extratos secos produzidos por diferentes métodos/condições de secagem.....	83
Tabela 12 - Densidades e porosidades dos extratos de erva-mate tostada secos produzidos por diferentes métodos/condições de secagem.....	85
Tabela 13 - Coordenadas L^* , a^* e b^* relacionados à cor dos extratos de erva-mate secos obtidos por diferentes métodos/condições de secagem.....	87
Tabela 14 – Capacidade redutora total e teor de flavonoides totais nas amostras de extrato seco produzidas a partir de diferentes métodos/condições de secagem.....	88

Tabela 15 - Teor de cafeína das amostras de extrato seco produzidas a partir de diferentes métodos/condições de secagem	90
Tabela 16 - Atividade antioxidante (FRAP, DPPH e ABTS) dos extratos secos produzidos sob diferentes métodos/condições de secagem.	92

NOMENCLATURA

a_w – atividade de água

Ca – extrato na concentração 53 °Brix

Cb – extrato na concentração 19 °Brix

Cc – extrato na concentração 6 °Brix

D_{ap} – coeficiente de difusão aparente da água

CE – secagem convectiva em camada de espuma

EMS – extrato com adição de Emustab[®]

k – coeficientes dos modelos de secagem

$CV-L$ – liofilização com congelamento a vácuo

l – espessura da camada

m_i – massa inicial

m_f – massa final

m_r – massa do recipiente

m_s – massa de sólidos

n – expoente dos modelos de secagem

ρ_{abs} – densidade absoluta

ρ_{ap} – densidade aparente

ρ_{cp} – densidade compactada

RU – razão de umidade

S – taxa de secagem

SEM – extrato sem adição de agentes

SLN – extrato com adição de Super Liga Neutra[®]

t – tempo

U – umidade (b.s.) no tempo t

U_{eq} – umidade (b.s.) de equilíbrio

U_i – umidade (b.s.) inicial

V_i – volume inicial

V_f – volume final

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
ABSTRACT	5
1. INTRODUÇÃO	13
1.1. OBJETIVOS.....	16
1.1.1. Objetivo Geral.....	16
1.1.2. Objetivos Específicos.....	16
1.2. DIAGRAMA CONCEITUAL.....	17
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. ERVA-MATE	18
2.1.1. Potencial de exploração tecnológico	19
2.1.2. Processamento industrial.....	21
2.2. SECAGEM	27
2.2.1. Secagem em camada de espuma	30
2.2.2. Liofilização	33
2.2.3. Congelamento a vácuo.....	35
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	38
3.1. ESTRUTURA DO TRABALHO	39
3.2. MATÉRIA PRIMA.....	40
3.2.1. Caracterização.....	40
3.3. AVALIAÇÃO DA ESPUMA.....	41
3.3.1. Densidade.....	42
3.3.2. Percentual de expansão	42
3.3.3. Volume de fração de ar.....	43
3.3.4. Estabilidade	43
3.4. SECAGEM DO EXTRATO.....	44
3.4.1. Secagem convectiva.....	44
3.4.2. Liofilização	46
3.4.3. Cinética de secagem	47
3.4.4. Modelagem matemática.....	47
3.4.5. Taxa de secagem	48
3.4.6. Difusividade aparente	48
3.4.7. Rendimento	49
3.5. CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO EM PÓ	49

3.5.1. Atividade de água	50
3.5.2. Densidade Aparente e Compactada	50
3.5.3. Densidade Absoluta.....	51
3.5.4. Porosidade.....	52
3.5.5. Solubilidade	52
3.5.6. Higroscopicidade	53
3.5.7. Cor.....	53
3.5.8. Capacidade Redutora Total.....	54
3.5.9. Flavonoides totais.....	54
3.5.10. Atividade Antioxidante	55
3.5.11. Determinação de cafeína	56
3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO CONCENTRADO.....	58
4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS	59
4.3. AVALIAÇÃO DA SECAGEM DO EXTRATO DE ERVA-MATE.....	66
4.3.1. Cinética de secagem	66
4.3.2. Taxa de secagem	70
4.3.3. Avaliação da secagem do extrato de erva-mate por liofilização	73
4.3.4. Modelagem matemática.....	76
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS EM PÓ	82
4.4.1. Umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade.....	82
4.4.2. Densidades e porosidade	84
4.4.3. Cor.....	86
4.4.4. Compostos bioativos.....	87
4.4.5. Atividade antioxidante.....	92
5. CONCLUSÕES	95
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	96
REFERÊNCIAS	97

1. INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma árvore nativa da região sul-americana que compreende Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai (HECK; DE MEJIA, 2007). As folhas de erva-mate são tradicionalmente utilizadas para produção de bebidas estimulantes e não alcoólicas, sendo seu consumo ligado à cultura local e concentrado na região sul-americana (JUNIOR; MORAND, 2016).

O consumo de produtos derivados da erva-mate vem ganhando destaque nas últimas décadas em virtude do interesse do consumidor por alimentos ou aditivos funcionais que forneçam benefícios para saúde, como auxílio no combate a doenças ou na desaceleração do envelhecimento (MELLO; PETRUS; HUBINGER, 2010). Pesquisas na área da biomedicina em relação à erva-mate cresceram nos últimos anos, e as evidências dão suporte aos efeitos benéficos decorrente do seu consumo (como potencial antioxidante, anti-inflamatório, antimutagênico e redutor de lipídios) (BRACESCO *et al.*, 2011). Dessa forma, o consumo de erva-mate apresenta uma perspectiva de crescimento promissor, inclusive em diversos países da Europa e Ásia.

A América do Sul é o local de origem da erva-mate e principal produtor. Nesse sentido, tornam-se relevantes pesquisas relacionadas ao seu processamento industrial. O extrato de erva-mate desidratado é o produto obtido a partir da extração dos compostos de interesse das folhas da erva-mate e posterior retirada da umidade para facilitar a conservação do extrato e/ou sua incorporação em outras matrizes. O extrato desidratado será o foco de estudo desta dissertação, uma vez que ele concentra o valor nutricional da planta em um produto com potencial para diversas aplicações como, por exemplo, no papel de conservante natural (RACANICCI; DANIELSEN; SKIBSTED, 2008) e no desenvolvimento de alimentos funcionais (GRIS *et al.*, 2021) ou suplementos alimentares (LIN *et al.*, 2018).

O efeito estimulante do extrato de erva-mate é um de seus principais atrativos e, portanto, o teor de cafeína é um importante parâmetro para avaliação da qualidade final do produto. Além disso, os compostos fenólicos ganharam destaque devido à sua correlação com a atividade antioxidante e seus benefícios à saúde, comprovados em diversos estudos (ARÇARI *et al.*, 2011; CONFORTI;

GALLO; SARAVÍ, 2012; LIN *et al.*, 2018). É comum durante o processamento industrial que muitos componentes originais do alimento fresco sejam degradados devido à oxidação ou às altas temperaturas usadas durante o seu processamento. Os processos térmicos são, frequentemente, os responsáveis pelo comprometimento de fatores relacionados à qualidade do produto, como valor nutricional, cor e sabor (TOLEDO; SINGH; KONG, 2018).

O processamento industrial do extrato de erva-mate consiste de diversas etapas como sapeco, secagem das folhas, moagem, extração, filtração, concentração e secagem do extrato. Mallmann (2018) e Riachi *et al.* (2018) observaram uma redução tanto no teor de compostos fenólicos quanto no de cafeína presentes na erva-mate durante o processamento, sendo que o uso de temperaturas mais elevadas, foram correlacionadas com as reduções mais significativas (RIACHI *et al.*, 2018). Há uma escassez na literatura de trabalhos que investiguem a etapa final de secagem do extrato de erva-mate, em comparação com o processamento das folhas. Visto que os processos tradicionais de secagem também fazem uso de temperaturas elevadas, torna-se interessante buscar técnicas alternativas. Dentre as técnicas que de secagem que fazem uso de temperaturas mais brandas para a desidratação de soluções, destaca-se a secagem convectiva em camada de espuma. Esta técnica consiste na incorporação de ar no material de forma a aumentar a sua superfície de contato com o ar de secagem e resulta em produtos com excelente capacidade de reidratação (MOUNIR, 2017), característica essencial para produtos desidratados que serão reconstituídos. Diversos autores têm avaliado a influência da secagem em camada de espuma na retenção de compostos bioativos, obtendo resultados variados devido à grande variedade de matrizes investigadas, assim como os diversos agentes adicionados para promover a formação da espuma (BRANCO *et al.*, 2016; CÓL *et al.*, 2021; EL-SALAM; ALI; HAMMAD, 2021; GOMES *et al.*, 2021; NETO, 2017; TAVARES *et al.*, 2019). Todavia, é possível perceber o grande potencial da técnica ao associar a obtenção de produtos com qualidade mais elevada a um processo de secagem de baixo custo (REIS; MORAES; MASSON, 2021).

Chaicouski *et al.* (2014) aplicaram com êxito a técnica de secagem em camada de espuma para a desidratação do extrato de erva-mate. Os autores, no entanto, não estudaram as propriedades da espuma formada, bem como a

cinética de secagem. A secagem em camada de espuma traz o contratempo de, na grande maioria dos casos, demandar a adição de agentes espumantes e estabilizantes para a formação de uma espuma adequada. A aplicação dessa técnica em produtos derivados da *Ilex paraguariensis* é particularmente interessante por sua natural capacidade espumógena, conferida a ela pela elevada concentração de saponinas nas folhas e frutos da espécie (CANTO, 2007), o que diminui a necessidade de aditivos para a formação da espuma.

A liofilização é outra alternativa de secagem a baixa temperatura, resultando em danos mínimos à qualidade do produto final (FELLOWS, 2017). No entanto, devido ao elevado custo do processo, a liofilização é empregada na produção de produtos com alto valor agregado, e alternativas para intensificar a taxa de secagem e reduzir os custos são de grande interesse para a indústria. A substituição do congelamento convencional pelo congelamento a vácuo, como aplicado por Silva (2019) em extrato de café, apresenta o potencial não apenas de aumentar a velocidade de secagem, como de integrar duas operações (congelamento e liofilização) em um único equipamento. Essa técnica de congelamento ainda resulta em uma significativa perda de massa, o que é um fator vantajoso para processos de concentração e desidratação (SILVA, 2019).

Assim sendo, considerando o grande leque de aplicações do extrato de erva-mate, é interessante o estudo e desenvolvimento tanto de técnicas de processamento que priorizem baixos custos de produção quanto técnicas voltadas para a máxima preservação dos compostos presentes no extrato. Logo, esta dissertação teve como objetivo preencher uma lacuna da literatura em relação à investigação da influência de diferentes métodos de secagem do extrato de erva-mate na cinética de desidratação e na qualidade do produto final. Para isso, foram avaliados o método de secagem em camada de espuma e a liofilização utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação foi avaliar o efeito da secagem em camada de espuma e da liofilização (utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial) de extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) tostada na cinética de desidratação e na qualidade final do produto.

1.1.2. Objetivos Específicos

Visando obter extrato desidratado de erva-mate tostada, os objetivos específicos desta dissertação foram:

- Avaliar o efeito da concentração do extrato, presença de aditivos e sua concentração nas características da espuma formada.
- Avaliar o efeito da temperatura e espessura da camada de espuma na cinética da secagem convectiva.
- Aplicar o congelamento a vácuo como etapa inicial do processo de liofilização do extrato.
- Avaliação de modelos empíricos para descrever a cinética de secagem convectiva e por liofilização.
- Determinação do coeficiente de difusão aparente da água para os métodos/condições de secagem avaliados.
- Caracterizar os extratos obtidos e comparar os métodos de secagem em relação às propriedades físicas, capacidade redutora total, teor de cafeína e atividade antioxidante.

1.2. DIAGRAMA CONCEITUAL

MOTIVAÇÃO:	Investigar alternativas para secagem de extrato de erva-mate para fins de aplicação industrial e/ou produção de um extrato com elevada retenção de compostos de interesse.
ESTADO DA ARTE:	<p>Diversos estudos mostraram a redução no teor da cafeína durante o processamento da erva-mate em etapas que fazem uso de temperaturas elevadas (ESMELINDRO <i>et al.</i>, 2002; ISOLABELLA <i>et al.</i>, 2010; MALLMANN, 2018; SCHMALKO; ALZAMORA, 2001).</p> <p>Chaicouski <i>et al.</i> (2014) aplicaram a técnica de secagem em camada de espuma a extratos de erva-mate, obtendo um extrato aquoso seco com concentração de compostos fenólicos totais de 0,41 g.kg⁻¹.</p> <p>Rocha <i>et al.</i> (2020) verificaram que a secagem da espuma do mix de polpa de açaí, morango e acerola forneceu taxas de secagem maiores do que a secagem da polpa.</p> <p>Silva (2019) aplicou o congelamento a vácuo como etapa inicial do processo de liofilização do extrato de café. Observou-se uma maior taxa de congelamento em comparação com o congelamento por contato bem como a formação, através do borbulhamento, de uma camada de espuma durante o congelamento a vácuo que resultou em maiores taxas de sublimação durante a liofilização.</p>
HIPÓTESES:	<p>É possível a obtenção de uma espuma de extrato de erva-mate estável sem adição de agentes espumantes.</p> <p>A concentração do extrato de erva-mate tem um efeito significativo sobre as propriedades das espumas formadas.</p> <p>A temperatura do ar, na faixa de 40 a 60 °C, e a espessura da camada, na faixa de 10 a 20 mm, apresentam efeito significativo na cinética de secagem convectiva em camada de espuma e nos parâmetros de qualidade do produto final.</p> <p>É possível realizar todas as etapas da liofilização em um único equipamento de forma satisfatória.</p> <p>É possível utilizar um modelo semi-teórico de secagem para descrever a cinética da secagem convectiva em camada de espuma e a liofilização do extrato de erva-mate tostada.</p> <p>O extrato de erva-mate seco obtido pela secagem convectiva em camada de espuma tem qualidade similar ao produto liofilizado.</p>

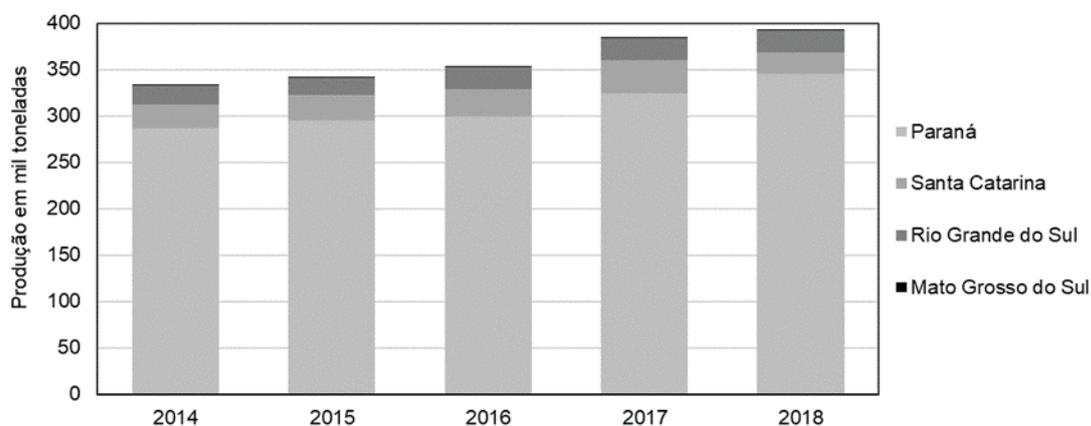
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. ERVA-MATE

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma planta nativa da América do Sul, mais facilmente encontrada na Argentina, Paraguai e no Sul do Brasil (HECK; DE MEJIA, 2007). O consumo do extrato de erva-mate é feito usualmente na forma de infusão, que pode ser preparada com água quente ou fria adotando o nome de chimarrão e tererê, respectivamente (JUNIOR; MORAND, 2016). A partir da convivência dos colonos com os nativos da região sul americana, adquiriu-se o hábito de consumo do extrato de erva-mate nessa região, o que levou a erva-mate a atingir uma grande importância econômica regional.

O Uruguai é o país com maior consumo per capita de erva-mate com uma média de 6-8 kg/hab/ano. A Argentina corresponde ao principal país exportador do produto e o consumo neste país gira em torno de 5 kg/hab/ano. No Brasil, a média de consumo per capita é menor em razão da produção e consumo estar concentrada nos três estados da região sul do país (BRACESCO *et al.*, 2011). Nas últimas décadas, cresceu o interesse pelo extrato de erva-mate e suas propriedades em outros países além da América do Sul. Como consequência, a produção brasileira vem crescendo nos últimos anos como demonstrado no gráfico da Figura 1.

Figura 1 - Histórico da produção brasileira extrativista da erva-mate por estados produtores.



Fonte: IBGE (2020a)

Em 2018, o Paraná apresentou a maior área destinada ao cultivo de erva-mate no Brasil com 31.869 hectares (IBGE, 2020a) e sua produção de 345 mil toneladas representou 85,41 % da produção de produtos extrativos do país (IBGE, 2020b). Sendo a América do Sul o local de origem da planta e principal produtor, tornam-se relevantes pesquisas que busquem novas aplicações para a erva-mate ou aperfeiçoamento do seu processamento industrial.

2.1.1. Potencial de exploração tecnológico

O grande interesse dos pesquisadores no extrato de erva-mate advém da sua principal atividade biológica, a atividade antioxidante. Tal atividade está associada ao alto teor de compostos fenólicos presentes na erva (DELADINO *et al.*, 2013). O extrato de erva-mate, devido a sua quantidade significativa de compostos bioativos, apresenta potencial para utilização como aditivo funcional ao agregar diversos benefícios aos alimentos. Além dos compostos fenólicos também encontram-se na composição química da erva-mate: metilxantinas, saponinas e flavonoides além de vitaminas A, C, E, do complexo B e minerais (BOJIC *et al.*, 2013; HECK; DE MEJIA, 2007). Os principais compostos orgânicos presentes no extrato de erva-mate estão representados na Figura 2.

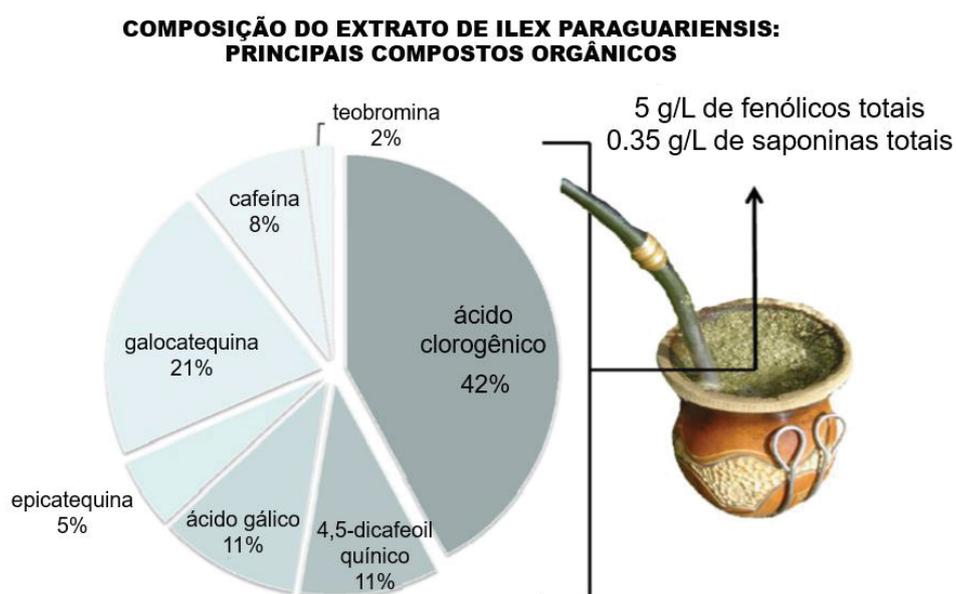


Figura 2 - Principais compostos orgânicos do extrato de erva-mate.
Fonte: Adaptado de Bracesco *et al.* (2011).

Os principais flavonoides são galocatequina, catequina e rutina. Dentre os compostos fenólicos presentes, estão o ácido clorogênico, o qual é o principal composto bioativo (ver Figura 2), ácido gálico, 4,5-dicafeoilquínico e ácido cafeico. As saponinas são compostas de uma porção hidrofóbica ligada a uma ou mais cadeias de açúcares, são altamente solúveis em água e interessantes do ponto de vista industrial possibilitando a utilização da erva-mate como adjuvante espumógeno, como comprovado por Canto (2007).

Anesini *et al.* (2012) estudaram o perfil de alguns compostos bioativos específicos encontrados no extrato de erva mate verificando que o ácido cafeico, o ácido clorogênico e a rutina são compostos que contribuem positivamente para o efeito antioxidante do extrato, enquanto a cafeína apresenta um efeito pró-oxidante atuando na oxidação do ácido linoleico. A cafeína (1,3,7-trimetilxantina) é o principal representante das metilxantinas. Além dela, também se encontram em menor quantidade a teobromina (3,7-dimetilxantina) e teofilina (1,3-dimetilxantina). Apesar de seu efeito pró-oxidante, uma elevada concentração de cafeína ainda é de interesse comercial em diversos produtos devido ao seu efeito estimulante.

A presença de diferentes bioativos confere ao extrato de erva-mate efeitos antioxidante; antiinflamatório; antimutagênico e redutor de lipídios, como demonstrado em diversos estudos (BRACESCO *et al.*, 2011). Puangraphant; Berhow e De Mejia (2011) obtiveram resultados promissores *in vitro* utilizando a fração de saponinas provenientes da erva-mate no combate de inflamação de câncer colorretal. *In vivo*, os efeitos benéficos do consumo da erva-mate ou produtos derivados foram comprovados para pessoas saudáveis (ARÇARI *et al.*, 2011); como meio de prevenção da osteoporose em mulheres (CONFORTI; GALLO; SARAVÍ, 2012); e no auxílio do tratamento da obesidade (LIN *et al.*, 2018). Além do consumo direto do extrato de erva-mate, a sua incorporação a outros produtos alimentícios e fitofarmacêuticos alcançou outras partes do mercado mundial (BRACESCO *et al.*, 2011; JUNIOR; MORAND, 2016).

Muitos são os estudos sendo feitos sobre o potencial de aplicação do extrato de erva-mate na área de alimentos como conservante natural aplicado, por exemplo, a cortes de frango pré-cozidos (RACANICCI; DANIELSEN; SKIBSTED, 2008) ou atuando em conjunto com conservantes sintéticos, como verificado para linguiças suínas (SERAFIM, 2016). A atividade antimicrobiana do

extrato é bastante relevante na conservação de alimentos, tendo sido comprovada sua eficácia em suco de maçã para *Escherichia coli* O157:H7 e *Staphylococcus aureus* (BURRIS *et al.*, 2012) e em hambúrguer de peixe para *Escherichia coli*, *Salmonella Typhi* e *Staphylococcus aureus* (TONET; ZARA; TIUMAN, 2019). A encapsulação do extrato também é uma técnica que pode ser aplicada para aumentar a estabilidade dos compostos fenólicos garantindo que o consumidor obtenha os benefícios provenientes do seu consumo, como verificado em produtos como iogurte (GRIS *et al.*, 2021) e maionese (FENOGLIO *et al.*, 2021). O extrato de erva-mate também se apresenta como opção no desenvolvimento de produtos nutracêuticos, seja incorporado à amido de milho (LAZZAROTTO *et al.*, 2020) ou em bebidas fermentadas (LIMA *et al.*, 2012).

Dentro do Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, a erva-mate foi objeto de diversos projetos de pesquisa englobando o seu processamento, modelagem matemática da etapa de extração (GERKE *et al.*, 2018), o uso de membranas para clarificação do extrato (GERKE *et al.*, 2017) e a produção de erva-mate solúvel (BERTÉ 2011). Estudos abrangendo a sua aplicação em novos produtos também foram realizados, envolvendo desde etapas de formulação de alimentos funcionais, como gelatina (BERTÉ *et al.*, 2011), até pesquisas de aceitação do consumidor para produtos adicionados do extrato, como, por exemplo, chicletes (GODOY *et al.*, 2021).

É possível perceber, portanto, um grande interesse na aplicação do extrato de erva-mate em diversas frentes. O seu potencial na substituição de aditivos sintéticos é particularmente interessante uma vez que possibilita a venda do produto em um mercado de alimentos naturais e funcionais que está em crescimento. Por conseguinte, é importante o desenvolvimento de novas tecnologias, principalmente em nível industrial, que levem em consideração a demanda crescente por produtos com elevada atividade antioxidante.

2.1.2. Processamento industrial

Os diversos produtos disponíveis no mercado a partir da erva-mate requerem processamentos industriais diferentes. O diagrama do processamento

industrial da erva-mate, destacando seus diversos produtos, é apresentado na Figura 3.

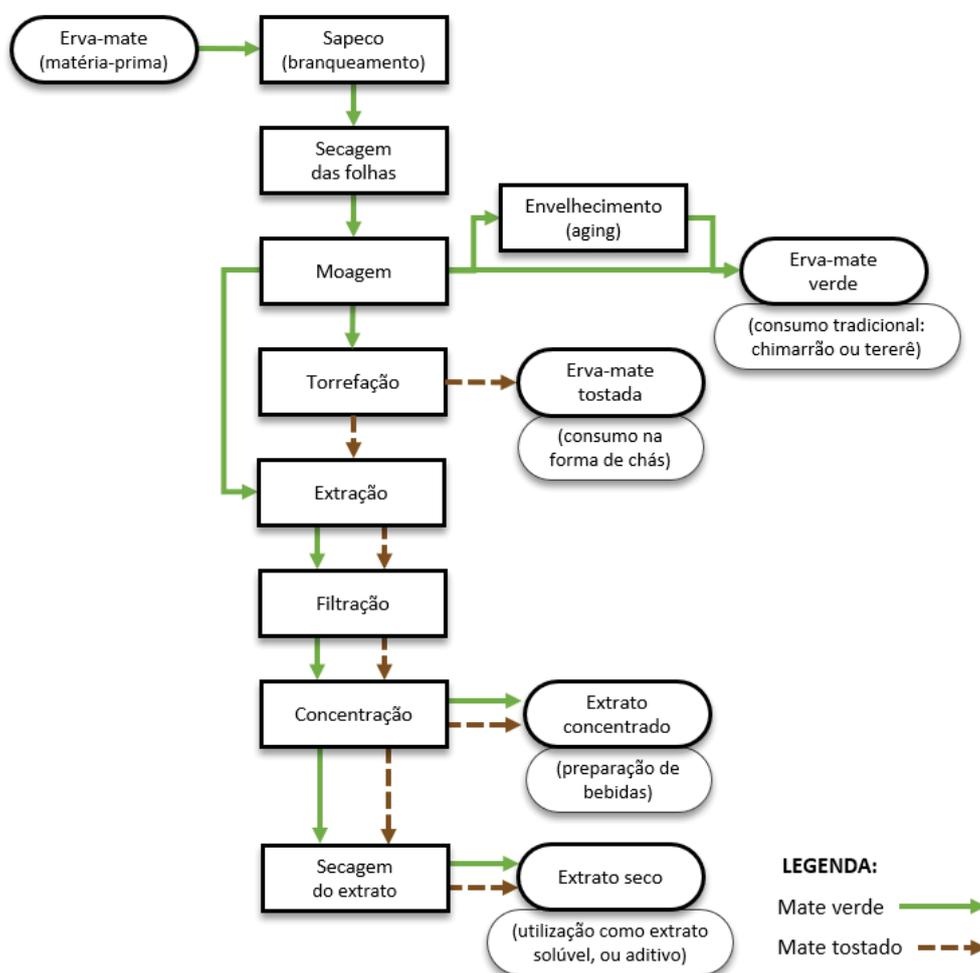


Figura 3 - Diagrama do processamento da erva-mate destinada à diversos produtos.
 Fonte: A autora.

Posteriormente à colheita e seleção das folhas e ramos, a erva-mate é destinada à etapa de branqueamento, também denominada de sapeco, a qual deve ser realizada até 24 horas após a colheita. O sapeco consiste em submeter a erva-mate a elevadas temperaturas através do contato com gases de combustão, geralmente em um tambor rotativo com fluxo de ar contracorrente (SCHMALKO; ALZAMORA, 2001). O sapeco resulta no rompimento da epiderme das folhas através de evaporação da água intracelular e inativação das enzimas peroxidase e polifenoloxidase, responsáveis pela oxidação de compostos fenólicos. Dessa forma, a extração dos componentes solúveis é facilitada e características do produto como cor, aroma e sabor são preservadas. Após o

sapeco, o material é encaminhado à etapa de secagem, a qual pode ser feita em esteiras com contato indireto ou cilindros rotativos em contato direto com os gases provenientes da combustão. O processo se estende até que o material alcance aproximadamente 3 % de umidade (ESMELINDRO *et al.*, 2002; SCHMALKO; ALZAMORA, 2001).

A erva-mate seca passa para a etapa de moagem, também chamada de chanceamento, para diminuição do tamanho de partícula e homogeneização do material, facilitando o manuseio e transporte do produto. Além disso, a moagem aumenta a superfície de contato do material. Desse modo, melhora-se a eficiência do processo de extração, seja ele realizado em pequena escala no momento do consumo (como no chimarrão ou tererê, por exemplo) ou industrialmente para a produção do extrato de erva-mate.

A etapa de envelhecimento (*estacionamento* em espanhol e *aging* em inglês), que ocorre após a moagem, está fortemente presente nos processos industriais do Paraguai e Argentina e é raramente utilizada no Brasil. Esta etapa de envelhecimento pode ser realizada de maneira natural, na qual a erva fica armazenada de 9 a 12 meses em condições de umidade e temperatura ambiente (JUNIOR; MORAND, 2016); ou de maneira acelerada na qual são utilizadas condições controladas de temperatura e umidade mais elevadas.

Posteriormente à etapa de chanceamento (e envelhecimento, quando aplicada) a erva-mate pode ser comercializada para utilização no preparo de chimarrão, tererê ou chá mate verde. O mate tostado também é comercializado na condição de erva para preparação de chás. A erva-mate tostada é obtida aplicando uma etapa adicional de torrefação. Nesta etapa, a erva é submetida a uma temperatura de 120 °C durante aproximadamente 15 minutos (JUNIOR; MORAND, 2016). A torrefação tem um efeito na composição química da erva-mate e conseqüentemente sobre suas propriedades sensoriais (HECK; DE MEJIA, 2007), resultando em um produto bastante distinto da erva-mate verde.

O extrato de erva-mate verde e de mate tostado também são comercializados na forma líquida ou como preparações solúveis para consumo direto. O processamento do extrato segue as mesmas etapas percorridas anteriormente: sapeco, secagem, moagem e as etapas de envelhecimento e torrefação, quando presentes. Posteriormente, o material homogeneizado segue

para as etapas de extração e, em seguida, filtração para retirada do material insolúvel.

O extrato de erva-mate líquido pode ser diretamente aplicado na preparação de bebidas, porém, em diversas aplicações, é mais conveniente que o extrato esteja na forma de pó. Em função disso, a desidratação de extratos vegetais é frequentemente empregada visando reter as propriedades sensoriais e aumentar o prazo de validade do produto final (TOLEDO; SINGH; KONG, 2018). Na indústria de alimentos, diferenciam-se os processos de concentração e desidratação. Processos de concentração são responsáveis por concentrar a solução em até 60 % de sólidos solúveis, e processos de desidratação reduzem o teor de umidade do alimento a valores menores que 10 %. Portanto, para a produção de extrato seco, é necessária uma etapa de concentração que tem como objetivo diminuir a carga energética da etapa posterior de secagem.

Na produção de extrato seco de erva-mate, tradicionalmente, utiliza-se a concentração por evaporação em múltiplas etapas com o emprego de vácuo, diminuindo significativamente as temperaturas empregada na operação. A desidratação é feita, em geral, através da secagem por atomização em *spray dryer* que faz uso de temperaturas elevadas, porém possibilita a obtenção de um extrato homogêneo com umidade adequada para armazenamento. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) determina que para extrato solúvel de erva-mate a umidade do produto deve ser igual ou inferior a 5,0 g.100 g⁻¹ (BRASIL, 2005).

Dentre os compostos que sofrem alteração durante todo o processamento industrial da erva-mate, destacam-se os compostos fenólicos e a cafeína. Entretanto, é de utilidade para a indústria evitar/minimizar a degradação desses compostos durante o processamento. Para isso, é importante conhecer os principais fatores que influenciam na concentração e degradação dos fenólicos e da cafeína durante a produção em escala industrial do extrato de erva-mate.

Muitos estudos foram conduzidos para avaliar o efeito do processamento industrial sobre várias propriedades da erva-mate e do extrato de erva-mate. O mecanismo pelo qual a cafeína sofre degradação durante as operações industriais é bastante complexo, envolvendo vários fatores, e algumas hipóteses foram levantadas a partir da observação do seu comportamento. O Quadro 1

apresenta um levantamento de estudos sobre o efeito das etapas de processamento no teor de cafeína da erva-mate e do café, uma vez que a etapa de torrefação durante o processamento do café é semelhante à etapa de torrefação da erva-mate.

Quadro 1 - Levantamento sobre o comportamento do teor de cafeína durante o processamento industrial.

Etapa industrial	Cafeína	Respectivos estudos
SAPECO (ou branqueamento)	Aumento	Erva-mate (COLOMBO; NUÑEZ, 1983; ISOLABELLA <i>et al.</i> , 2010; MALLMANN, 2018)
	Redução	Erva-mate (ESMELINDRO <i>et al.</i> , 2002; SCHMALKO; ALZAMORA, 2001)
SECAGEM das folhas	Redução	Erva-mate (ESMELINDRO <i>et al.</i> , 2002; ISOLABELLA <i>et al.</i> , 2010; MALLMANN, 2018; SCHMALKO; ALZAMORA, 2001)
TORREFAÇÃO	Redução	Erva-mate (MALLMANN, 2018) Café (HEČIMOVIĆ <i>et al.</i> , 2011)
SECAGEM do extrato	Redução	Erva-mate (BERTÉ, Kleber A.S., 2011)

Fonte: A autora (2020)

A etapa de sapeco foi a única na qual foram observados comportamentos diferentes para a concentração de cafeína em diferentes estudos. Colombo e Nuñez (1983) atribuíram o aumento da concentração de cafeína na etapa de sapeco às reações de degradação de ácidos nucleicos que geram purinas, que por sua vez são convertidas em cafeína. Isolabella *et al.* (2010) sugeriram que esse aumento pode ser gerado pela liberação da cafeína que estava anteriormente formando complexos com ácidos orgânicos, como a formação do complexo com o ácido clorogênico demonstrado em estudos anteriores (ASHIHARA; SUZUKI, 2004).

Schmalko e Alzamora (2001) sugeriram que o mecanismo de perda da cafeína durante a torrefação se deve à difusão através do tecido e evaporação na superfície vegetal, de forma que quanto maior a temperatura maior será o coeficiente de difusão e a pressão de vapor da cafeína. No entanto, devido à sua elevada solubilidade em água, quanto maior a atividade de água menor será a

pressão de vapor da cafeína. Pode-se atribuir a essa característica as maiores reduções no teor de cafeína que foram verificadas nas etapas de secagem, em comparação à etapa de sapeco (SCHMALKO; ALZAMORA, 2001).

Casal, Oliveira e Ferreira (2000) e Riachi *et al.* (2018) verificaram um comportamento parecido para a concentração de cafeína durante a operação de torrefação de grãos de café e erva-mate, respectivamente. O teor de cafeína apresentou uma clara tendência de aumento quando submetido a temperaturas médias, seguido de redução quando submetido a condições mais extremas de torra. Também foi verificada a tendência à redução no teor cafeína conforme o tempo de torrefação aumenta. Casal, Oliveira e Ferreira (2000) atribuíram a redução na concentração de cafeína durante a torrefação dos grãos de café à sua sublimação que se intensifica por volta de 185 °C. No entanto, a perda por sublimação é menor do que esperada, principalmente devido ao aumento da pressão interna do grão que estaria causando um aumento no ponto de sublimação da cafeína (CLARKE; MACRAE, 1985). Riachi *et al.* (2018) verificaram uma queda abrupta na concentração de cafeína quando utilizaram 240 °C na torrefação em comparação com temperaturas menores. Esses autores também atribuíram esse comportamento à sublimação de cafeína. Foi sugerido, então, que para a erva-mate a sublimação da cafeína se intensifica quando o material atinge a temperatura de 240 °C.

Isolabella *et al.* (2010) estudaram o efeito do processamento industrial da erva-mate em vários compostos bioativos além da cafeína. O ácido cafeico foi o único composto que não apresentou variação significativa de concentração o longo de todas as etapas. Para todos os outros compostos analisados, verificou-se um aumento nas suas concentrações após a etapa de sapeco. As concentrações se mantiveram constantes no processo secagem, sendo que somente a rutina e o 3,5-dicafeoilquínico apresentaram aumento significativo, também, após a etapa de secagem.

Hečimović *et al.* (2011) estudaram a influência de diferentes graus de torra na concentração de bioativos de 4 variedades de café diferentes. Todas as variedades apresentaram aumento na concentração de fenólicos e flavonoides totais na torra clara (menor temperatura) em comparação aos grãos verdes, e 3 variedades apresentaram redução na concentração de bioativos na torra escura (maior temperatura) em comparação com as torras clara e média.

Riachi *et al.* (2018) observaram um comportamento semelhante ao da cafeína para compostos bioativos (ácidos clorogênico, gálico e cafeico) e atividade antioxidante no processamento da erva-mate. A etapa de sapeco resultou em um aumento na concentração desses compostos, como também foi verificado por Mallmann (2018). O aumento da temperatura ou tempo de processamento na torrefação ocasionou a degradação dos compostos e diminuição da capacidade de inibição do radical DPPH (RIACHI *et al.*, 2018), reforçando a característica termossensível dos compostos fenólicos e da atividade antioxidante, verificada em outras matrizes (LARRAURI; RUPÉREZ; SAURA-CALIXTO, 1997).

Diante do exposto, é possível relacionar diretamente a redução na atividade antioxidante, teor de compostos fenólicos e da cafeína com o uso de elevadas temperaturas. Portanto, para preservar os compostos de interesse que estão naturalmente presentes na erva é pertinente avaliar processos alternativos que façam uso de temperaturas mais baixas. Dessa maneira, estabelece-se como objetivo desta dissertação avaliar métodos alternativos de secagem do extrato de erva-mate. Logo, as técnicas de secagem em camada de espuma e liofilização, bem como a secagem em *spray-dryer* - comumente utilizada para secagem de extratos vegetais, serão discutidas com relação ao seu funcionamento, vantagens e desvantagens e aplicabilidade no processamento da erva-mate a nível industrial.

2.2. SECAGEM

A secagem é um fenômeno altamente complexo envolvendo simultaneamente transferência de calor e massa, geralmente acompanhados por encolhimento do sistema, reações químicas ou biológicas, além da possibilidade de ocorrência de transformações de fases como a transição vítrea e a cristalização (MUJUMDAR, 1997). Na indústria de alimentos, em particular, os processos de secagem atuam na conservação e diminuição do volume e massa. Estes facilitam o transporte e armazenamento de produtos, assim como a moagem, importante para sua utilização como ingrediente na formulação de produtos industrializados (RATTI, 2009). A popularização de alimentos instantâneos fez crescer a demanda por produtos desidratados e extratos em pó.

A qualidade dos produtos desidratados é diretamente influenciada pelo método de secagem e está relacionada com seu valor nutricional assim como suas características de reidratação, devendo reconstituir, da maneira mais próxima possível, as propriedades sensoriais do produto fresco para atender às expectativas do consumidor.

A força motriz do processo de secagem é a diferença de pressão de vapor entre a superfície do produto e o meio (TOLEDO; SINGH; KONG, 2018), ou seja, quando um produto úmido é colocado em um ambiente com menor pressão parcial para a água, existirá um fluxo de água saindo do produto em direção ao meio até que os dois entrem em equilíbrio. Por isso, é importante controlar a pressão parcial do meio fazendo a circulação forçada de um ar de secagem com baixa umidade relativa ou retirando a água do meio por meio de um condensador no caso de técnicas de secagens sob vácuo.

A transferência de calor pode ser realizada através da condução, convecção, radiação ou mesmo através de uma combinação desses mecanismos. Durante a desidratação, a água evapora na superfície do produto, causando um gradiente de concentração e conseqüentemente, transferência de massa da água do centro para sua superfície (TOLEDO; SINGH; KONG, 2018), como apresentado na Figura 4.

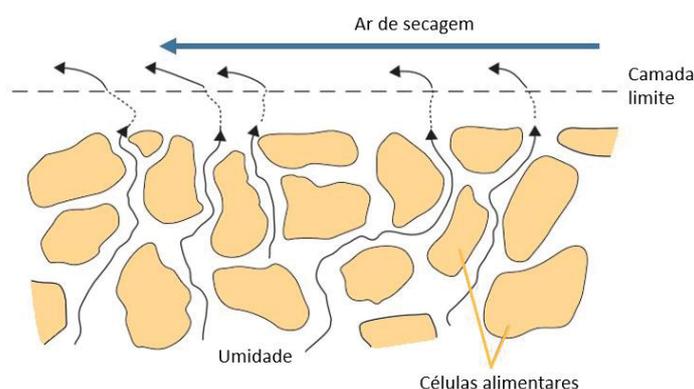


Figura 4 - Movimento da umidade durante o processo de secagem.
Fonte: Adaptado de Fellows (2017).

Os três principais mecanismos responsáveis pelo transporte de massa para a superfície do produto durante a secagem são: a difusão da água líquida, a capilaridade e a difusão do vapor de água (KAREL; LUND, 2003). Este último, predominante no último estágio da secagem, quando o produto está quase seco

e o restante da água que evapora se difunde através dos poros do produto. A movimentação interna da umidade é um fenômeno complexo e ainda não existe uma teoria generalizada sobre como ela ocorre. Sabe-se, porém, que a taxa de transporte de massa interna consiste, em geral, no fator limitante do processo de secagem (RATTI, 2009).

A secagem é uma operação largamente utilizada na indústria de alimentos e está associada com alguns desafios. Mudanças indesejáveis na cor, aroma, valor nutritivo e textura do alimento são, muitas vezes, decorrentes de sua prolongada exposição ao calor e/ou das altas temperaturas empregadas (RATTI, 2001). A secagem por atomização, ou *spray drying*, é o método mais amplamente empregado para secagem de extratos em escala industrial.

Yatsu, Borghetti e Bassani (2011) estudaram a secagem por *spray dryer* do extrato de erva-mate em escala piloto utilizando dióxido de silício coloidal como aditivo em uma proporção de 3:7 (excipiente:resíduo seco). Os resultados apresentaram um rendimento de 67% em relação ao teórico, 6,64% de umidade residual, densidade aparente de 0,75 g.mL⁻¹ e uma concentração de 209,52 mg.g⁻¹ de compostos fenólicos totais (quantificados a partir de padrões de ácido clorogênico e rutina por cromatografia líquida de alta eficiência CLAE).

Berté *et al.* (2011b) avaliaram o pó do extrato de erva-mate, obtido através da secagem por *spray dryer*. Os resultados demonstraram que o extrato seco é rico em compostos fenólicos totais (178,32 mg catequina.g⁻¹), cafeína (18,55 mg.g⁻¹) e atividade antioxidante (IC_{50} 2,52 mg.mL⁻¹).

Negrão-Murakami *et al.* (2017) estudaram a encapsulação do extrato de erva-mate por maltodextrina em *spray drying* com diferentes valores de dextrose equivalente. Foi realizada a secagem do extrato sem adição de maltodextrina como controle. O extrato sem a adição de maltodextrina apresentou resultados mais elevados de higroscopicidade (26,30 g.100 g⁻¹), concentração de compostos fenólicos totais (21,13 mg ácido clorogênico.mL⁻¹) e atividade antioxidante pelo método FRAP (19,98 μmol Trolox.mL⁻¹) e o menor valor no método de DPPH (EC_{50} 6,59 mg.mL⁻¹). A amostra adicionada de maltodextrina DE10.2 apresentou o melhor rendimento e uma maior estabilidade dos compostos fenólicos totais e atividade antioxidante do extrato, demonstrando um grande potencial para atuação como aditivo em alimentos funcionais (NEGRÃO-MURAKAMI *et al.*, 2017).

Existem, no entanto, limitações no processo de secagem por atomização, como a necessidade do uso de agentes carreadores para alcançar uma elevada eficiência/rendimento do processo. A eficiência energética dos *spray dryers* é maximizada ao aumentar a temperatura do ar de entrada, podendo prejudicar a qualidade final do produto (FELLOWS, 2017). Como a separação das partículas é feita por um ciclone, é necessária a obtenção de um produto suficientemente seco para evitar a sua adesão à superfície do equipamento (TOLEDO; SINGH; KONG, 2018). Outra limitação do *spray-dryer* consiste na necessidade de elevado teor de água na alimentação do equipamento para possibilitar o bombeamento do líquido até o atomizador, o que gera maior gasto energético total para a retirada de toda a umidade do produto, assim como maiores perdas de compostos voláteis (FELLOWS, 2017). Em vista disso, outros métodos de secagem vêm sendo investigados como, por exemplo, a secagem em camada de espuma e a liofilização

2.2.1. Secagem em camada de espuma

A secagem em camada de espuma, também chamada de secagem em leito de espuma, é uma técnica de secagem na qual um agente espumante e/ou estabilizante é adicionado ao produto e utiliza-se de um mecanismo físico para incorporação de ar e formação da espuma. Essa espuma é, então, espalhada em uma camada fina e encaminhada à secagem convectiva até atingir a umidade desejada. A qualidade dos alimentos desidratados é altamente influenciada pela sua textura e capacidade de reidratação (KAREL; LUND, 2003). Os produtos em pó provenientes da secagem em camada de espuma apresentam excelente capacidade de reidratação (MOUNIR, 2017) e, portanto, melhor qualidade em comparação aos produtos obtidos a partir da secagem em tambor ou *spray-dryer* (KRASAEKOOPT; BHATIA, 2012).

A espuma é um sistema aerado composto por duas fases, uma fase gasosa dispersa em uma fase líquida contínua. As fases são separadas por uma camada fina de líquido chamada de lamela (HARDY; JIDEANI, 2017), a qual promove uma maior superfície de contato entre o líquido e o ar. O aumento da área de superfície de contato facilita a remoção de umidade do produto diminuindo a temperatura e o tempo de secagem necessários. Sendo assim, a

secagem em camada de espuma torna-se um processo potencialmente atrativo em comparação a outras técnicas para secagem de materiais termossensíveis (BRYGIDYR; RZEPECKA; MCCONNELL, 1977). Contudo, é interessante ressaltar que os resultados obtidos com essa técnica são altamente dependentes do material a ser processado, do tipo de secador e condições de secagem utilizados. Por isso, um menor tempo de secagem por unidade de massa do produto pode não necessariamente resultar em menor consumo energético ou um processo mais econômico (KUDRA; RATTI, 2006).

Espumas, ou sistemas aerados, são termodinamicamente instáveis por natureza devido à elevada energia necessária para manter a interface líquido-gás (HARDY; JIDEANI, 2017). A estabilidade da espuma está intrinsicamente ligada à reologia do sistema, e agentes tensoativos ou gelo podem ser utilizados para auxiliar na estabilização do sistema (CAMPBELL; MOUGEOT, 1999). Dentre os agentes tensoativos, proteínas e emulsificantes são os mais empregados.

As proteínas, por serem compostas por longas cadeias que contém partes polares e partes apolares, se ajustam facilmente à interface líquido-gás, apresentam uma baixa taxa de difusão e interligam-se entre si formando uma camada relativamente rígida que confere maior estabilidade ao sistema (CAMPBELL; MOUGEOT, 1999). Exemplos de proteínas utilizadas em secagem em leito de espuma são: as provenientes de claras de ovos *in natura* (EL-SALAM; ALI; HAMMAD, 2021) e em pó (SALAH; MOHEBBI; TAGHIZADEH, 2015), ovoalbumina (DEHGHANNYA *et al.*, 2018; FRANCO *et al.*, 2016), albumina (BRANCO *et al.*, 2016; CÓL *et al.*, 2021; KADAM; BALASUBRAMANIAN, 2011; KRASAEKOOPT; BHATIA, 2012; NETO, 2017; RAHARITSIFA; RATTI, 2010; ROCHA *et al.*, 2020; SOARES, 2009) e proteínas isoladas do soro de leite (DARNIADI; HO; MURRAY, 2018). A clara de ovo é o agente espumante mais utilizado aparecendo sozinho ou combinado com outros agentes em 48 % dos estudos levantados em uma revisão de Reis, Moraes e Masson (2021) sobre o efeito da secagem em camada de espuma nos compostos bioativos em matrizes alimentares de base vegetal. Em seguida, aparece a albumina em 22 % dos estudos levantados.

Os emulsificantes, também chamados de agentes tensoativos ou surfactantes, são compostos que possuem uma cadeia apolar conectada a uma

cabeça polar. A região polar da molécula fica voltada ao líquido enquanto a região polar volta-se para a fase gasosa diminuindo assim a tensão superficial da emulsão. O fenômeno de Gibbs-Marangoni confere estabilidade à espuma promovendo a difusão do emulsificante e, conseqüentemente, um pouco de líquido para regiões da bolha onde ocorre o afinamento da sua superfície (CAMPBELL; MOUGEOT, 1999). Emulsificantes variados podem ser utilizados para formação da espuma para secagem, sendo o Emustab[®] e a Super Liga Neutra[®], os mais utilizados em pesquisas de secagem em camada de espuma (CHAICOUSKI *et al.*, 2014; CÓL *et al.*, 2021; GUIMARÃES; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2017; MARQUES; ARRUDA; SILVA, 2016; SOARES, 2009; TAVARES *et al.*, 2019). O Emustab[®] e a Super Liga Neutra[®] foram desenvolvidos pela empresa Duas Rodas para atuação como coadjuvante na produção de sorvetes e picolés. O Emustab[®] é um produto à base de mono e diglicerídios de ácidos graxos, e a Superliga[®] é um a produto à base de sacarose e dos espessantes, carboximetilcelulose e goma guar (atuando mais como estabilizante).

Para algumas matrizes, pode ser mais importante a adição de agentes estabilizantes para a obtenção de uma espuma adequada para secagem. Os agentes estabilizantes podem ser polissacarídeos, agente espessantes ou gelificantes (MOUNIR, 2017). Alguns dos estabilizantes utilizados em pesquisas, além da Super Liga Neutra[®], são: carboximetilcelulose (BRANCO *et al.*, 2016; CÓL *et al.*, 2021; DEGHANNYA *et al.*, 2018; KARIM; WAI, 1999; KRASAEKOOPT; BHATIA, 2012; KUDRA; RATTI, 2006); maltodextrina (DARNIADI; HO; MURRAY, 2018; SEERANGURAYAR *et al.*, 2017; SOARES, 2009; TAVARES *et al.*, 2019); goma xantana (AZIZPOUR; MOHEBBI; KHODAPARAST, 2016; BRANCO *et al.*, 2016; EL-SALAM; ALI; HAMMAD, 2021; SALAHI; MOHEBBI; TAGHIZADEH, 2015); goma arábica (SEERANGURAYAR *et al.*, 2017) e pectina (CHAICOUSKI *et al.*, 2014).

A influência da secagem em camada de espuma nos compostos bioativos dos alimentos é variada. A necessidade de um tempo de secagem mais elevado pode não compensar a utilização de temperaturas mais baixas no processo. Ademais, os diferentes aditivos utilizados na formação da espuma podem ter efeitos diversos como: ajudar na sua preservação aumentando as taxas de secagem, diluir os compostos diminuindo sua concentração, e/ou expor

os bioativos à luz e oxigênio contribuindo para sua degradação (REIS; MORAES; MASSON, 2021). Foram relatados, em diversas pesquisas, a redução no teor de compostos fenólicos após a secagem em camada de espuma em comparação ao produto *in natura* (BRANCO *et al.*, 2016; CÓL *et al.*, 2021; NETO, 2017; TAVARES *et al.*, 2019). Neto (2017) observou que a retenção de compostos fenólicos totais diminuiu com o aumento da temperatura de secagem durante a desidratação de polpa de cuxá, tanto para as espumas formadas com albumina quanto Emustab[®]. Em outros estudos, não foi possível verificar uma diferença significativa na concentração de fenólicos totais em amostras desidratadas em diferentes temperaturas e espessuras de camada (CÓL *et al.*, 2021; EL-SALAM; ALI; HAMMAD, 2021; TAVARES *et al.*, 2019).

Chaicouski *et al.* (2014) estudaram a extração e secagem do extrato de erva-mate verde, submetendo tanto o extrato hidroalcolico (etanol 70 °GL) como o aquoso à secagem convectiva em camada de espuma e liofilização. Para a formação da espuma foi utilizado uma combinação de 1% de pectina, 1% de Emustab[®] e 1% de Super Liga Neutra[®]. A secagem convectiva foi realizada em estufa com circulação de ar a 45 °C. O extrato aquoso desidratado em camada de espuma apresentou menor concentração de compostos fenólicos totais (0,41 g catequina.kg⁻¹) em comparação com o extrato liofilizado (3,0 g catequina.kg⁻¹ de amostra) (CHAICOUSKI *et al.*, 2014). Os resultados demonstraram a possibilidade da utilização da técnica de secagem em camada de espuma para desidratação de extrato de erva-mate. No entanto, os autores não estudaram a cinética da secagem e os efeitos de diferentes parâmetros como concentrações de agentes espumantes, e temperaturas de secagem na qualidade do produto final. Esses dados são essenciais para avaliação da viabilidade industrial da técnica.

2.2.2. Liofilização

O processo de liofilização, no qual a água presente no alimento é removida por sublimação, pode ser dividido em três etapas. A primeira etapa corresponde ao congelamento, sendo preferencial a formação de cristais de gelo menores para alimentos que possuem uma estrutura celular e maiores para os demais (FELLOWS, 2017). A segunda etapa corresponde à sublimação dos

cristais de gelo, e a terceira, à dessorção da água ligada ao alimento. Para alcançar taxas de secagem satisfatórias é necessário que a segunda e terceira etapa do processo sejam realizadas sob vácuo (RATTI, 2009).

Devido à ausência de água líquida no sistema durante o processo de secagem, os cristais de gelo sofrem sublimação deixando poros em seu lugar, o que facilita o transporte do vapor presente no interior da amostra e confere aos produtos liofilizados excelentes propriedades de reidratação. Ademais, como o produto é mantido em temperaturas baixas, reações indesejáveis como escurecimento de Maillard, por exemplo, não acontecem; reações de decomposição são retardadas e obtém-se um produto com maior retenção de compostos voláteis e aromáticos (STAPLEY, 2008).

Deladino *et al.* (2013) estudou a composição dos principais compostos fenólicos no extrato aquoso de erva-mate e a sua correlação com a capacidade antioxidante. Foram avaliados os extratos líquido e seco obtido a partir da liofilização. Para o extrato liofilizado, foi encontrada uma concentração de cafeína igual a $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$, $94,3 \text{ mg ácido clorogênico.g}^{-1}$ e $110,5 \text{ mg ácido gálico.g}^{-1}$ de erva-mate para compostos fenólicos totais. Os resultados indicaram uma redução de 20% na composição dos compostos fenólicos totais, mostrando que há redução no valor nutricional do alimento mesmo no processo de liofilização, o qual faz o uso de baixas temperaturas (DELADINO *et al.*, 2013). Existe a necessidade, no entanto, de mais estudos sobre a influência das condições de processo da liofilização sobre a qualidade final do extrato de erva-mate.

Apesar de resultar em produtos de qualidade superior, devido aos elevados custos de sistemas de vácuo e refrigeração, a liofilização é um método de secagem utilizado na indústria apenas para produtos com alto valor agregado. Dessa forma, é de grande interesse investigar esse processo de secagem, caracterizando produtos obtidos por liofilização e buscando formas de reduzir custos do processo.

Uma das formas de intensificar o processo de liofilização é através de métodos de congelamento alternativos. A aplicação do vácuo durante o congelamento resulta na formação de cristais de gelos maiores e maiores taxas de secagem em comparação com o congelamento convencional, como observado por Kramer, Sennhenn e Lee (2002) ao estudar os processos de

congelamento induzido por vácuo seguido da liofilização de soluções modelo. A morfologia dos cristais impacta nas etapas subseqüentes da liofilização pois a sublimação dos cristais de gelo resulta no aparecimento de poros dentro da estrutura rígida, onde antes estavam os cristais, aumentando a área de superfície de contato disponível para o transporte de massa (STAPLEY, 2008). Desse modo, o congelamento a vácuo apresenta grande potencial para a intensificação do processo de liofilização.

2.2.3. Congelamento a vácuo

O congelamento a vácuo é uma forma direta de troca de calor operada em condições de pressão abaixo do ponto triplo da água. A própria água presente na amostra funciona como fluido refrigerante uma vez que, ao vaporizar, ela retira calor do sistema que sofre, então, uma redução de temperatura e, em seguida, a transição para a fase sólida (SATOH; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002) como apresentado na Figura 5.



Figura 5 - Ilustração do processo de congelamento a vácuo.
Fonte: Adaptado de Satoh, Fushinobu e Hashimoto (2002).

Diferentes mecanismos de transporte podem ocorrer durante o congelamento a vácuo, como difusão de vapor devido à gradientes de pressão de vapor, difusão de líquido devido à gradientes de concentração, transporte de líquido devido a forças de capilaridade, transporte de líquido devido a diferença de pressão causadas por baixa pressão externa, efeito de condensação ou difusão na superfície (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000). Assim sendo, é possível perceber a necessidade estudos sobre o congelamento a vácuo, tanto

para aprofundar o entendimento fenomenológico do processo quanto para ampliar as possibilidades de aplicação dessa tecnologia.

Ghio, Barresi e Rovero (2000) estudaram o congelamento a vácuo de diversas frutas. Os resultados mostraram que entre 20 a 40% da água foi removida durante o congelamento, diminuindo o tempo de secagem e melhorando a eficiência energética da liofilização. A taxa de congelamento afeta o tamanho dos cristais formados e, conseqüentemente, a porosidade do material final. Também foi observado que as taxas de secagem foram altamente dependentes da estrutura do material, assim como teores de água e açúcar, sendo que não foi possível fazer o congelamento a vácuo de bananas, que contém um teor de açúcar elevado (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000).

Satoh, Fushinobu e Hashimoto (2002), ao estudar o congelamento a vácuo de gotículas de água, observaram um fenômeno de borbulhamento nas gotículas de água que aumentou a taxa de resfriamento uma vez que o movimento causado pelo borbulhamento diminuiu a resistência térmica do sistema. O borbulhamento, portanto, diminuiu o grau de super-resfriamento do congelamento, sendo efetivo para reduzir o consumo energético do processo (SATO; FUSHINOBU; HASHIMOTO, 2002).

Silva e Schmidt (2019) estudaram o efeito das condições de processo no congelamento a vácuo de extrato de café. Os resultados mostraram que as condições que mais afetam o processo são a espessura da camada e a taxa de queda de pressão. Silva (2019), aplicando o congelamento a vácuo como etapa inicial do processo de liofilização do extrato de café, observou o congelamento da amostra em camada de espuma, o que resultou em um aumento significativo das taxas de secagem em comparação à liofilização de uma amostra submetida ao congelamento convencional. Ademais, as amostras secas que foram congeladas a vácuo apresentaram um teor mais elevado de cafeína e compostos voláteis devido ao menor tempo de secagem. Com isso, a autora mostra a viabilidade da utilização do congelamento a vácuo no processo de produção de café liofilizado, sugerindo, inclusive, a possibilidade de realizar tanto o congelamento quanto a secagem em um único equipamento diminuindo assim tanto o custo operacional como energético do processo (SILVA, 2019).

Logo, o congelamento a vácuo apresenta diversas vantagens em relação ao congelamento indireto convencional, como a utilização da própria

água presente na amostra como fluido refrigerante além de maior velocidade de congelamento e perda de água inerente à técnica (GHIO; BARRESI; ROVERO, 2000; SILVA, Andressa Carla Cintra Da, 2019). A principal desvantagem do sistema é a necessidade de um grande volume para comportar a expansão do líquido durante a etapa de borbulhamento (SILVA, 2019).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos e análises deste projeto de pesquisa foram realizados nos laboratórios da Universidade Federal do Paraná.

O projeto foi dividido em 4 etapas, como apresentado na Figura 6. A primeira fase consistiu na caracterização do extrato de erva-mate tostada concentrado, fornecidos pela empresa Triunfo do Brasil, Curitiba PR. Na segunda etapa foi avaliada a espuma obtida a partir de diferentes agentes, assim como o efeito da concentração do extrato e dos agentes sobre as características da espuma. Na terceira etapa foi realizado o estudo da cinética de secagem do extrato com ajuste de modelos matemáticos, avaliação do efeito de diferentes parâmetros de processo na secagem convectiva e aplicação do congelamento a vácuo como etapa inicial na liofilização do extrato. A quarta etapa, e última, consistiu na comparação da qualidade do extrato desidratado obtido através de diferentes técnicas/condições de secagem avaliados, bem como do extrato seco comercial (fornecido pela empresa Triunfo do Brasil, Curitiba, PR), que foi produzido através do método de *spray drying*.

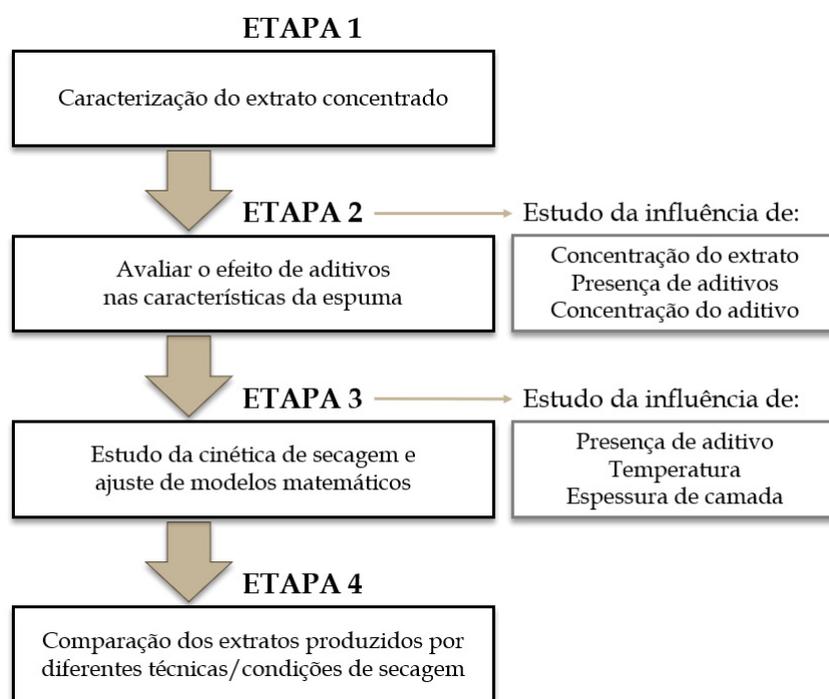
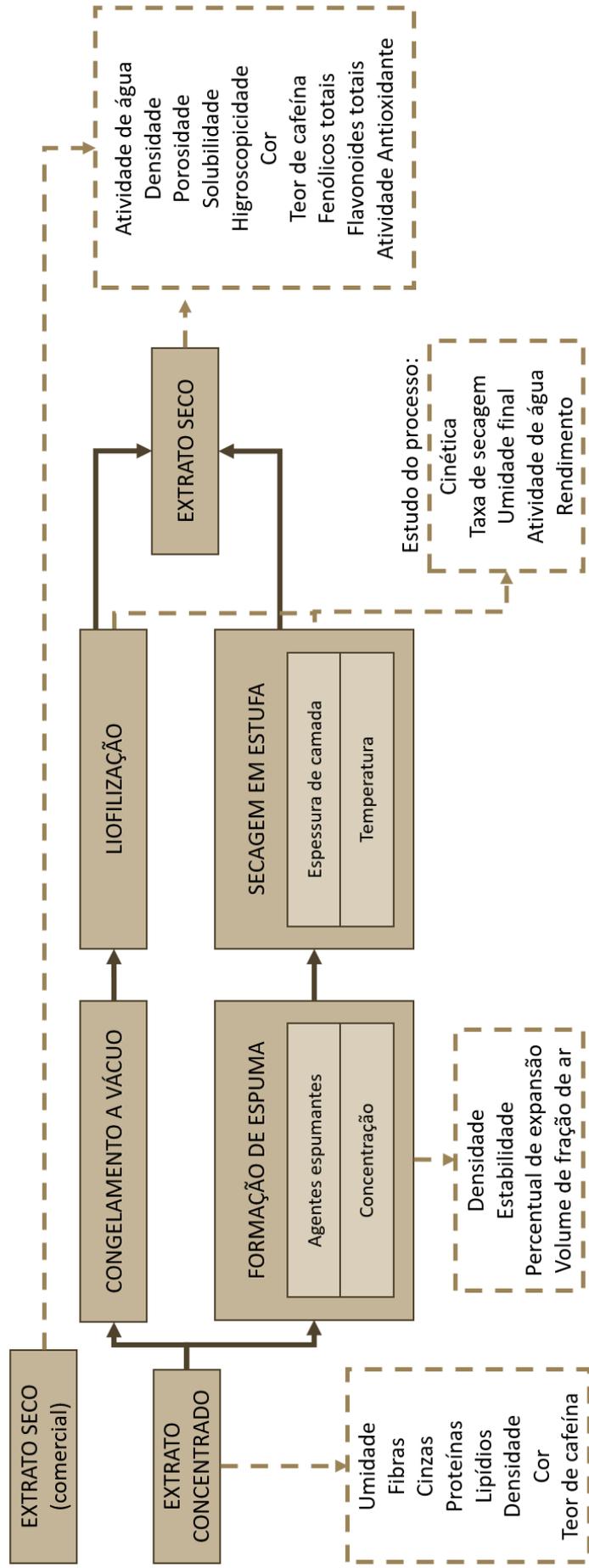


Figura 6 - Esquema ilustrativo das etapas do projeto de pesquisa.
Fonte: A autora.

3.1. ESTRUTURA DO TRABALHO



3.2. MATÉRIA PRIMA

Extratos de erva-mate tostada concentrado e desidratado por *spray dryer* foram fornecidos pela empresa Triunfo do Brasil, Curitiba PR. Foram fornecidas amostras de extrato concentrado (53 °Brix) de 2 lotes diferentes, e amostra de extrato seco de um terceiro lote.

O primeiro lote de extrato concentrado foi utilizado para o estudo de estabilidade da espuma. A caracterização do extrato concentrado e todos os ensaios de secagem e análises dos pós produzidos foram realizados a partir do segundo lote de extrato concentrado, o qual foi fracionado em recipientes de 1 L e mantido a -18 °C até sua utilização. No dia anterior à realização dos experimentos, o recipiente foi movido e mantido em geladeira a 4 °C.

3.2.1. Caracterização

Para caracterização do extrato concentrado foram realizadas as análises de composição centesimal, análise de cor e quantificação de cafeína.

As análises de umidade, cinzas, fibras solúveis e proteínas foram feitas de acordo com as metodologias da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2012). A determinação de lipídeos foi realizada pela metodologia de extração de Bligh e Dyer (1959) e o teor de carboidratos foi calculado por diferença.

Foram utilizadas três concentrações de extrato diferentes. O extrato na mesma concentração fornecida pela empresa Triunfo do Brasil, Curitiba PR, identificado como Ca (≈ 53 °Brix), e o extrato diluído com água destilada em duas proporções diferentes. Uma diluição na proporção de extrato:água 1:1 (v/v), denominada Cb (≈ 19 °Brix), e outra diluição na proporção 1:2 (v/v), denominada Cc (≈ 6 °Brix).

O teor de sólidos solúveis de cada extrato foi estimado a partir da leitura do índice de refração em um refratômetro digital de bancada (Instrutherm Instrumentos de Medição Ltda., modelo RTD-95, São Paulo, Brasil) e expresso em °Brix. As leituras foram realizadas em triplicata e conforme as especificações do fabricante.

3.3. AVALIAÇÃO DA ESPUMA

Testes preliminares com o extrato de erva-mate indicaram que a matriz apresenta o potencial para formação de espuma mesmo sem a adição de agentes espumantes. No entanto, a adição de agentes espumantes ou estabilizantes pode resultar espumas com melhores parâmetros de densidade e estabilidade. Em vista disso, foram selecionadas três variáveis para estudo: a concentração do extrato, a presença de aditivos e a concentração do aditivo. O extrato de concentração média (Cb) foi escolhido para fazer os estudos da presença de aditivo e da influência da concentração do aditivo. O aditivo que apresentou o melhor desempenho (menor densidade e maior estabilidade) no estudo da presença de aditivos foi selecionado para realizar o estudo da concentração do aditivo. O planejamento dos experimentos está indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento dos ensaios da Etapa 2.

	Extrato	Aditivo	Concentração	Ensaio
Estudo da influência da concentração do extrato	Ca	SEM	-	1
	Cb	SEM	-	2
	Cc	SEM	-	3
Estudo da influência da presença de aditivo	Cb	SEM	-	1
	Cb	EMS	1%	4
	Cb	SLN	1%	5
Estudo da influência da concentração do aditivo	Cb	SLN	1%	5
	Cb	SLN	2%	6
	Cb	SLN	3%	7

Foram avaliadas as espumas obtidas a partir de três concentrações diferentes do extrato (Ca, Cb e Cc). Os aditivos selecionados para o estudo foram o Emustab® (EMS) e a Super Liga Neutra® (SNL). O extrato sem aditivo foi identificado como SEM. Os aditivos foram adicionados nas concentrações mássicas indicadas na Tabela 1. Totalizaram-se 7 ensaios diferentes, os quais foram realizados em triplicata.

A maximização da área superficial de contato entre a fase líquida e a fase gasosa na espuma assim como sua estabilidade são fatores importantes para minimizar o tempo de secagem. Para fazer a avaliação desses fatores

foram determinados os seguintes parâmetros: densidade, percentual de expansão e estabilidade.

As espumas foram obtidas submetendo o extrato (com ou sem a adição de agentes) à incorporação mecânica de ar em uma batedeira doméstica (Mondial modelo B29NP Cristal, São Paulo, Brasil) na menor velocidade durante um intervalo de tempo fixo de 5 minutos.

3.3.1. Densidade

A densidade do extrato (ρ_{ext}) foi determinada em triplicata através da técnica de picnometria, utilizando picnômetros de 50 mL. Os picnômetros foram calibrados a 18 °C, com água destilada, considerando sua densidade igual a 998,392 kg.m⁻³ (PERRY; PERRY; GREEN, 1997). Foram aferidas as densidades do extrato nas três concentrações utilizadas (Ca, Cb e Cc).

A densidade da espuma (ρ_{esp}) foi determinada através da relação entre massa e volume da amostra. Logo após o batimento do extrato, a espuma foi colocada em recipientes cilíndricos de dimensões conhecidas (Figura 7) e a massa foi anotada. O manuseio da espuma foi feito com cuidado para preencher o recipiente completamente sem destruir a estrutura da espuma. A determinação da densidade foi feita em triplicata.

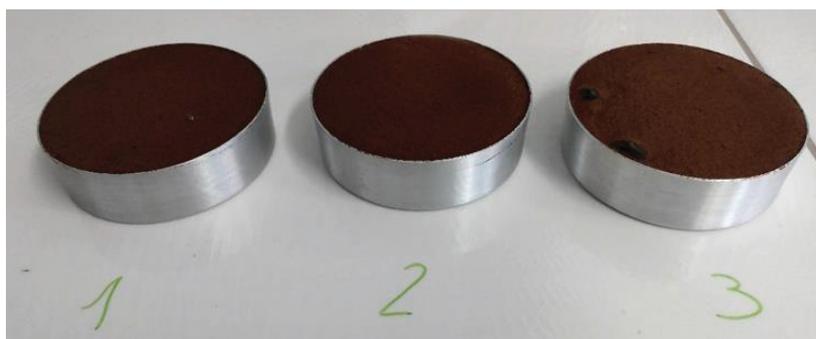


Figura 7 - Determinação da densidade da espuma.

3.3.2. Percentual de expansão

O percentual de expansão da espuma (PE) foi calculado a partir da relação entre as densidades da espuma e do extrato, conforme a Equação 1 (CRUZ, 2013).

$$PE (\%) = \frac{\left(\frac{1}{\rho_{esp}} - \frac{1}{\rho_{ext}} \right)}{\frac{1}{\rho_{ext}}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 1}$$

em que ρ_{esp} corresponde à densidade da espuma e ρ_{ext} à densidade do extrato.

Para o cálculo do percentual de expansão, foram consideradas as densidades dos extratos sem adição de aditivos, uma vez que a quantidade de aditivo utilizada foi pequena, de forma que não alterou significativamente a densidade do extrato em testes realizados.

Para possibilitar a realização dos cálculos estatísticos, no cálculo das replicatas do percentual de expansão foi utilizada a média do valor da densidade do extrato (ρ_{ext}) e os valores de cada replicata da densidade da espuma (ρ_{esp}).

3.3.3. Volume de fração de ar

O volume de fração de ar foi calculado de acordo com Labelle (1966), como demonstrado na Equação 2, desconsiderando a densidade do ar em relação à densidade do líquido.

$$\emptyset (\%) = \left(1 - \frac{\rho_{esp}}{\rho_{ext}} \right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 2}$$

em que ρ_{esp} corresponde à densidade da espuma e ρ_{ext} à densidade do extrato.

3.3.4. Estabilidade

Para determinação da estabilidade da espuma foi utilizado um sistema adaptado da técnica proposta por Baptista (2002). O sistema foi composto por uma proveta, e um funil de plástico de 100 mm de diâmetro, no qual foi colocado um filtro de papel para cafeteira elétrica n°2 (Mellita, Brasil) para garantir que somente o líquido fosse drenado para a proveta. O funil foi preenchido completamente com espuma (Figura 8) e o volume de líquido drenado foi monitorado a cada 5 minutos durante um intervalo de 2 horas. Os ensaios foram realizados em triplicata em temperatura de ± 20 °C.

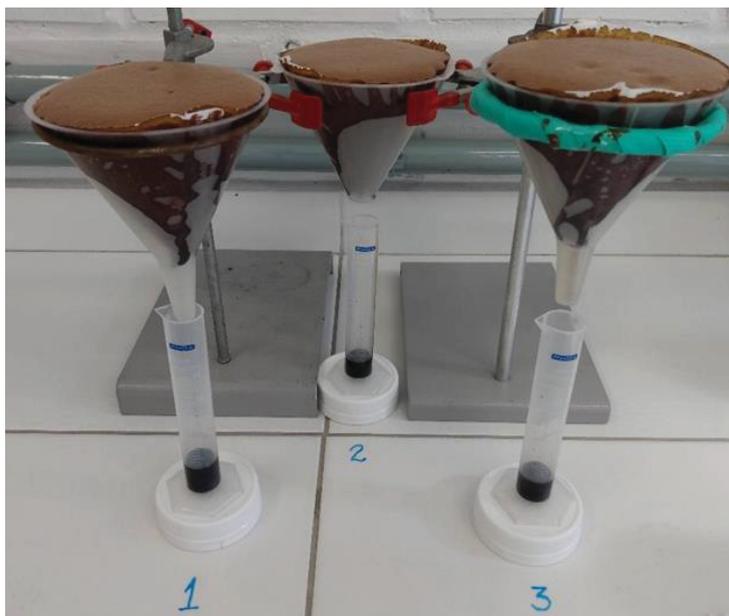


Figura 8 - Ensaio de estabilidade da espuma.

3.4. SECAGEM DO EXTRATO

A desidratação do extrato foi feita através de secagem convectiva em estufa e camada de espuma, identificada como CE, e pelo método de liofilização utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial, identificado como CV-L.

3.4.1. Secagem convectiva

As espumas que apresentaram os menores valores de densidade, maiores valores de percentual de expansão e maior estabilidade (espumas formadas com extrato na concentração 52 °Brix (Ca), sem a presença de aditivos e com a adição de Super Liga Neutra[®]) foram submetidas à secagem convectiva.

As seguintes variáveis de processo foram avaliadas: (i) a utilização ou não de aditivo para formação da espuma (SEM – sem aditivo e SLN – adição de Super Liga Neutra[®]); (ii) temperatura do ar de secagem de 40, 50 e 60 °C e (iii) espessura da camada de espuma de 10, 15 e 20 mm. Um resumo do planejamento desses ensaios é apresentado na Tabela 2. Totalizando 6 ensaios de cinética em estufa realizados em duplicata.

Tabela 2 - Planejamento dos ensaios de secagem convectiva em camada de espuma.

	Amostra	Espessura (mm)	Temperatura (°C)	Ensaio
Estudo da influência da presença de aditivo	Ca-SLN2	10	50	1
	Ca-SEM	10	50	2
Estudo da influência da espessura de camada	Ca-SEM	10	50	2
	Ca-SEM	15	50	3
	Ca-SEM	20	50	4
Estudo da influência da temperatura	Ca-SEM	10	40	5
	Ca-SEM	10	50	2
	Ca-SEM	10	60	6

A secagem convectiva da espuma do extrato de erva-mate foi realizada em estufa convectiva com circulação de ar (Nova Ética, 400/2ND-300, São Paulo, Brasil). A velocidade de circulação do ar foi aferida com um anemômetro (Testo 405, Testo AG, Lenzkirch, Alemanha), o qual registrou uma velocidade de $0,5 \pm 0,1 \text{ m.s}^{-1}$. A amostra foi colocada em um suporte de alumínio conectado a uma célula de carga, mantida na parte externa da estufa, para monitoramento *on-line* da variação de massa da amostra durante o experimento, conforme esquematizado na Figura 9. A célula de carga do tipo single point (Alfa Instrumentos, GL-5, Brasil) com uma capacidade nominal de 5 kg e precisão de 0,1 g foi conectada a um sistema de condicionamento de sinal (Alfa Instrumentos, 3101CP, Brasil) que, por sua vez, foi conectado a um computador. A aquisição de dados foi feita a cada 300 segundos.

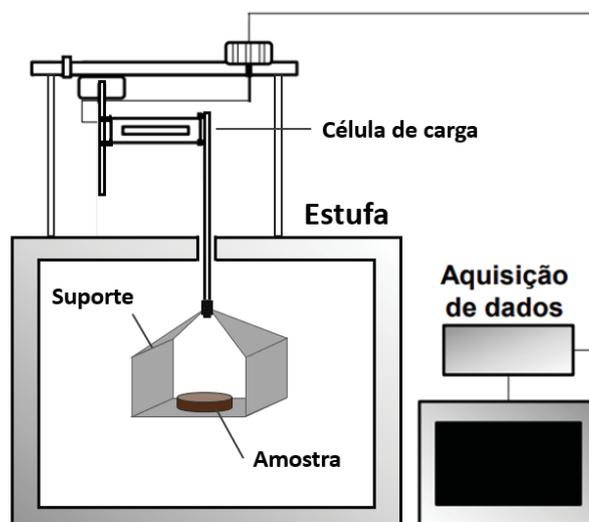


Figura 9 - Esquema do dispositivo experimental utilizado nos ensaios de secagem convectiva em camada de espuma.

Fonte: A autora.

Para cada condição de secagem convectiva avaliada (Tabela 2), três amostras foram acondicionadas em recipientes de alumínio de mesmo tamanho, uma amostra foi alocada no suporte para verificação variação da massa ao longo do tempo (Figura 9) e as outras 2 em pontos próximos ao suporte. Os três recipientes permaneceram o mesmo período no interior da estufa. O rendimento da secagem foi calculado para cada um dos recipientes e o produto seco dos três recipientes foi misturado e armazenado na mesma embalagem para realização das análises descritas no item 3.5.

3.4.2. Liofilização

A liofilização do extrato de erva-mate, utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial do processo, foi realizada em um liofilizador de bancada (Liobras, Liotop L101, Brasil) adaptado para monitoramento *on-line* da variação de massa.

O mesmo aparato composto pela célula de carga e sistema de condicionamento de sinal descrito no item 3.3.3 foi utilizado no interior da câmara de vácuo do liofilizador, conforme descrito por Silva (2019). A tampa de acrílico da câmara de vácuo foi adaptada para passagem da fiação da célula de carga. Um recipiente cilíndrico com tampa perfurada foi conectado à célula de carga através de uma haste rígida, como esquematizado na Figura 10.

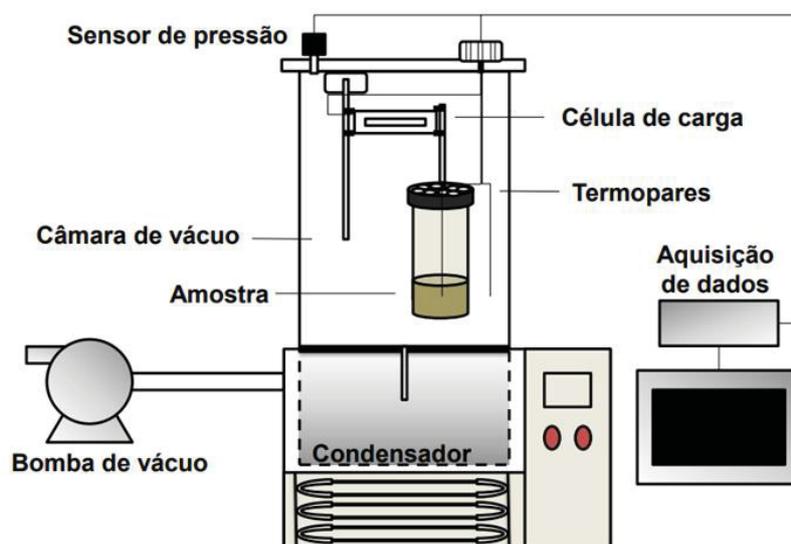


Figura 10 - Dispositivo experimental utilizado nos ensaios de liofilização.
Fonte: Silva (2019)

O recipiente, de 64,3 mm de diâmetro e 195,9 mm de altura, foi preenchido até uma altura de 5 mm com o extrato concentrado (53 °Brix). Para o ensaio de liofilização, o extrato líquido foi retirado da geladeira, a temperatura de 4 ± 1 °C, transferido para o recipiente com tampa perfurada e levado diretamente à câmara de vácuo. Esta foi hermeticamente fechada e a bomba de vácuo acionada, marcando o início do processo. A aquisição de variação de massa foi programada para intervalos de 300 segundos.

3.4.3. Cinética de secagem

As cinéticas de secagem foram expressão em termos de razão de umidade (RU), calculada através da Equação 3.

$$RU = \frac{U}{U_i} \quad \text{Eq. 3}$$

em que U_i corresponde à umidade inicial da espuma e U é a umidade no tempo t , sendo ambas expressas em base seca.

As curvas de secagem convectiva em camada de espuma foram suavizadas (com o objetivo de eliminação dos ruídos derivados da vibração do suporte da amostra, ocasionados pela circulação de ar na estufa) aplicando um filtro polinomial.

3.4.4. Modelagem matemática

Modelos semi-teóricos e empíricos foram desenvolvidos por vários autores na tentativa de descrever os comportamentos apresentados pelos mais diversos sistemas. Os modelos empíricos mais empregados e que apresentam frequentemente melhores ajustes às cinéticas de secagem em camada de espuma são os modelos de Page e Lewis (REIS; MORAES; MASSON, 2021). Portanto, esses dois modelos foram selecionados para serem ajustados aos dados experimentais tanto para a secagem convectiva quanto para a liofilização. Os modelos de Page e Lewis são representados pela Equação 4 (PAGE, 1989) e Equação 5 (LEWIS, 1921), respectivamente.

$$RU = e^{-k(t)^n} \quad \text{Eq. 4}$$

$$RU = e^{-kt} \quad \text{Eq. 5}$$

em que RU é a razão de umidade, n é o expoente, t é o tempo (h), k é um coeficiente de secagem (h^{-1}).

Para descrever as cinéticas dos processos de secagem convectiva e liofilização, os modelos foram ajustados a partir de regressões não-lineares. A adequação dos modelos foi verificada a partir dos coeficientes de determinação (R^2), qui-quadrado χ^2 e raiz do quadrado médio residual (RQMR).

A partir dos parâmetros de ajuste do modelo que melhor descreveu a cinética de secagem (com base nos índices estatísticos avaliados), o tempo de secagem necessário para alcançar uma umidade de 5 % em base úmida, de acordo com o padrão de qualidade exigido pela Anvisa (BRASIL, 2005), foi calculado para cada condição de processo avaliada.

3.4.5. Taxa de secagem

As taxas de secagem (S) das amostras de extrato de erva-mate foram obtidas através da derivação do polinômio ajustado para suavização da curva.

3.4.6. Difusividade aparente

O coeficiente de difusão aparente da água (D_{ap}) foi determinado a partir da solução analítica da segunda lei de Fick (CRANK, 1975) considerando a camada de espuma como uma placa plana infinita, resistência externa desprezível e concentração inicial uniforme. Para tal, foi admitido tempos de secagem suficientemente longos, conforme representado pela Equação 6.

$$\frac{U - U_{eq}}{U_i - U_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 \cdot D_{ap} \cdot t}{4 \cdot L^2}\right) \quad \text{Eq. 6}$$

em que o coeficiente de difusão aparente (D_{ap}) é expresso em $m^2.s^{-1}$, L corresponde à espessura da camada de espuma (m), t ao tempo (s) e U , U_i e U_{eq} correspondem aos valores de umidade da amostra no tempo t , no tempo igual a zero e no equilíbrio, respectivamente. Essa abordagem é baseada em um coeficiente de difusão constante. Dessa forma, o D_{ap} foi determinado a partir de uma regressão linear.

3.4.7. Rendimento

Os processos foram comparados em termos de taxa de secagem, rendimento e atividade de água do pó. Após a secagem, o extrato desidratado foi imediatamente transferido para uma embalagem *stand up pouch* de alumínio com vedação hermética, a massa de extrato que não foi possível transferir devido à aderência ao recipiente de secagem foi considerada como perda de processo. Dessa forma, o rendimento da secagem foi calculado como demonstrado na Equação 7.

$$Rendimento = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_r} \quad \text{Eq. 7}$$

em que m_i é a massa inicial total (recipiente + extrato) após a secagem, m_f é a massa do recipiente após a retirada do extrato para armazenamento e m_r é a massa do recipiente vazio.

3.5. CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO EM PÓ

As amostras de extrato de erva-mate em pó obtidas através dos diferentes métodos/condições de secagem avaliados, bem como uma amostra comercial de extrato de erva-mate em pó produzida por *spray drying* pela mesma empresa que forneceu o extrato líquido concentrado, foram caracterizadas e comparadas em termos da qualidade do pó produzido (Tabela 3). Para tal, foram determinados: a atividade de água; as densidades aparente, compactada e absoluta; a porosidade; a solubilidade; a higroscopicidade; a cor; a atividade

antioxidante; capacidade redutora total e concentrações de compostos flavonoides totais e cafeína dos pós do extrato de erva-mate tostada.

Tabela 3 - Identificação das amostras de extrato de erva-mate desidratadas por diferentes métodos/condições de secagem caracterizadas na Etapa 4.

Identificação	Método	Temperatura	Espessura
Comercial	Spray drying	-	-
Liofilizada	Liofilização	-	5 mm
CE-40	Secagem em camada de espuma	40 °C	10 mm
CE-50		50 °C	10 mm
CE-60		60 °C	10 mm

Ao término dos processos de secagem, o pó obtido foi armazenado em embalagem hermética e este mantido dentro de um dessecador até a realização da leitura de atividade de água. Posteriormente, o pó foi moído e peneirado manualmente utilizando uma peneira de abertura 80 mesh (Fobras Ltda., São Paulo, Brasil). A amostra moída e peneirada foi acondicionada em embalagens *stand up pouch* de alumínio com fecho hermético e armazenada em freezer até a realização das análises posteriores.

3.5.1. Atividade de água

A determinação da atividade de água (a_w) foi feita diretamente pelo equipamento Aqualab (modelo series 3 TE, EUA), através da medida do ponto de orvalho a 25°C, conforme a especificação do fabricante.

3.5.2. Densidade Aparente e Compactada

A determinação da densidade aparente (ρ_{ap}) e compactada (ρ_{cp}) das amostras foi feita conforme a metodologia adaptada de Goula, Adampoulos e Kazakis (2004). Foram colocados aproximadamente 2 g do pó em uma proveta graduada de 25 mL previamente tarada. A massa inicial foi aferida e a densidade ρ_{ap} foi calculada a partir da Equação 8. Em seguida, o topo da proveta foi tampado com uma película e essa batida 100 vezes sobre uma superfície reta a partir de uma altura maior de 10 cm para compactação do pó. Então, a densidade ρ_{cp} (ou *tapped density*) foi calculada a através da Equação 9.

$$\rho_{ap} = \frac{m_i}{V_i} \quad \text{Eq. 8}$$

$$\rho_{cp} = \frac{m_f}{V_f} \quad \text{Eq. 9}$$

em que m_i corresponde à massa inicialmente colocada na proveta, V_i ao volume ocupado pelo pó não compactado, V_f é o volume ocupado pelo pó após a compactação e m_f a massa, que foi aferida novamente pois durante a compactação do pó as partículas mais finas foram suspensas e aderiram à película.

3.5.3. Densidade Absoluta

A determinação da densidade absoluta das partículas (ρ_{abs}) foi feita a partir da metodologia de Jinapong, Suphantharika e Jamnong (2008) com utilização de tolueno como solvente pela sua capacidade de penetrar nos menores poros do material sem dissolvê-lo (CAPARINO *et al.*, 2012). Dessa forma, aproximadamente 1 g do material foi transferido para uma proveta de 10 mL com tampa (Figura 11a), 5 mL de tolueno foram adicionados e a proveta foi agitada até que todas as partículas fossem suspensas (Figura 11b). Então, mais 1 mL de tolueno foi adicionado para lavar as partículas aderidas à parede do recipiente (Figura 11c) totalizando 6 mL de tolueno adicionados.

O volume final (V_f) da mistura, expresso em mL, foi aferido, e a densidade absoluta foi calculada a partir da relação entre a massa de sólidos (m_s) e o volume ocupado pelas partículas, conforme a Equação 10 (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008).

$$\rho_{abs} = \frac{m_s}{V_f - 6} \quad \text{Eq. 10}$$



Figura 11 - Determinação da densidade absoluta dos extratos: extrato seco (a); partículas suspensas em tolueno (b) e volume final (c).

3.5.4. Porosidade

A porosidade (ε) foi calculada a partir dos valores de densidade aparente e absoluta determinados para cada amostra conforme a Equação 11.

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 11}$$

Para possibilitar a realização dos cálculos estatísticos, no cálculo das replicatas da porosidade foi utilizada a média do valor da densidade absoluta (ρ_{abs}) e os valores de cada replicata da densidade aparente (ρ_{ap}).

3.5.5. Solubilidade

A solubilidade dos extratos secos foi determinada a partir da metodologia desenvolvida por Eastman; Moore (1984) conforme adaptação de Cano-Chauca *et al.* (2005). Uma amostra de 0,5 g de extrato foi adicionada à 50 mL de água destilada e homogeneizada a alta velocidade durante 5 minutos em agitador magnético. A mistura foi centrifugada a 3000 rpm durante 5 minutos. Uma

alíquota de 20 mL do sobrenadante foi transferida para um cadinho e levada a uma estufa a 105°C durante 24 horas. A solubilidade, expressa em percentual, foi calculada a partir da Equação 12.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{m_f \cdot 2,5}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. 12}$$

em que m_i é a massa do inicial de pó, m_f é a massa seca residual após secagem e 2,5 corresponde ao fator de correção do volume em relação ao sobrenadante.

3.5.6. Higroscopicidade

A higroscopicidade do material (HG) foi determinada de acordo com a metodologia adaptada de Cai, Corke (2000). Aproximadamente 1 g de amostra foi colocada em um dessecador contendo uma solução saturada de NaCl (aproximadamente 75,5% de umidade relativa) e armazenado durante 7 dias em estufas do tipo BOD reguladas a ± 25 °C. Então, a massa da amostra foi aferida e a higroscopicidade calculada de acordo com a Equação 13.

$$HG (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad \text{Eq. 13}$$

em que m_i é a massa inicial do pó e m_f é a massa da amostra após os 7 dias.

3.5.7. Cor

A determinação de cor das amostras de extrato de erva-mate tostada concentrada e em pó foi realizada utilizando o colorímetro MiniScan (HunterLab, XE Plus, EUA), com iluminante D65 e ângulo para observação de 10°. A coloração foi quantificada a partir das coordenadas do sistema CIEL*a*b* (*Commission internationale de l'éclairage*), onde o L* representa a luminosidade, o a* a variação entre o vermelho (+a) e o verde (-a) e o b* a variação entre o amarelo (+b) e o azul (-b).

As amostras foram colocadas em três recipientes para as leituras, e foram realizadas três leituras de cada recipiente, totalizando nove replicatas de cada amostra para a realização dos cálculos estatísticos.

3.5.8. Capacidade Redutora Total

A quantificação da capacidade redutora total (CRT), que está relacionada ao teor de compostos fenólicos na matriz do extrato de erva mate, foi feita através do método de Folin-Ciocalteu (SINGLETON; ROSSI, 1965). A análise foi realizada em microplacas, com 6 replicatas de cada amostra. Em cada célula foram adicionados, inicialmente, 240 μL de água e 10 μL de amostra. Um volume de 15 μL do reagente Folin-Ciocalteu foi acrescentado e, após 3 minutos, 15 μL de Na_2CO_3 foi adicionado. As amostras foram armazenadas em local escuro durante 60 minutos. Então, foram realizadas as leituras no espectrofotômetro de microplacas (Epoch -Synergy-BioTek, EUA) no comprimento de onda de 690 nm.

O resultado da capacidade redutora total do extrato foi calculado a partir de uma curva padrão, construída utilizando padrão de ácido gálico, sendo expresso em miligramas equivalente de ácido gálico (mg GAE.g^{-1} de extrato).

3.5.9. Flavonoides totais

A quantificação dos compostos flavonoides totais (TFC) foi feita através de espectrofotometria de acordo com procedimento descrito por Zhishen, Mengcheng e Jiaming (1999). A análise foi realizada em microplacas, com 6 replicatas de cada amostra. Em cada célula da microplaca foram adicionados, inicialmente, 10 μL da amostra e 90 μL de uma solução de nitrito de sódio 5%. Após 5 minutos, adicionou-se 10 μL de uma solução de cloreto de alumínio a 10%. Depois de outro intervalo de 5 minutos, 90 μL de uma solução de hidróxido de sódio (1 mol.L^{-1}) foi acrescentada em cada célula. As amostras foram armazenadas em local escuro durante 60 minutos, então foram realizadas as leituras no comprimento de onda de 515 nm em um espectrofotômetro de microplacas (Epoch -Synergy-BioTek, EUA).

O resultado de concentração de flavonoides totais no extrato foi calculado a partir de uma curva padrão, construída utilizando concentrações padrão de catequina. Os resultados foram expressos, portanto, em miligramas de equivalente de catequina por grama de extrato (mg CE.g^{-1} de extrato).

3.5.10. Atividade Antioxidante

A atividade antioxidante das amostras foi determinada por espectrofotometria em microplaca utilizando um espectrofotômetro de microplacas (Epoch -Synergy-BioTek, EUA) através de três métodos distintos: FRAP, DPPH e ABTS.

O resultado final de atividade antioxidante, para cada um dos métodos utilizados, foi obtido a partir de uma curva padrão construída utilizando padrão de Trolox. Os resultados foram expressos em μmol equivalente de Trolox ($\mu\text{mol TE.g}^{-1}$ de extrato). Foram realizadas 6 replicatas de cada análise para cada amostra.

A determinação da atividade antioxidante a partir da redução do íon ferro (FRAP) foi realizada conforme metodologia adaptada de Benzie e Strain (1996). O reagente FRAP foi preparado utilizando 100 mL de uma solução tampão acetato ($\text{pH } 3,6$ e 300 mmol.L^{-1}); 10 mL de cloreto férrico (20 mmol.L^{-1}) e 10 mL de uma solução de tripidil-s-tri-azine (TPTZ, 10 mmol.L^{-1}) dissolvido em uma solução de ácido clorídrico (40 mmol.L^{-1}). Em cada célula da microplaca foi adicionado $10 \mu\text{L}$ de amostra e $300 \mu\text{L}$ do reagente FRAP. O conjunto foi armazenado em local escuro durante 30 minutos, então foram realizadas as leituras no comprimento de onda de 570 nm.

A atividade de captura do radical DPPH foi determinada a partir da metodologia de Blois (1958) modificado por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). Uma solução metanólica de DPPH ($0,24 \text{ mmol.L}^{-1}$) foi preparada. Em cada célula da microplaca foram adicionados $190 \mu\text{L}$ da solução de DPPH juntamente com $10 \mu\text{L}$ da amostra. O conjunto foi armazenado em local escuro durante 30 minutos e, então, foram realizadas as leituras no comprimento de onda de 515 nm.

A atividade de captura do radical ABTS foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Re *et al.* (1999). A partir de soluções estoque de ABTS

(7 mmol/L) e persulfato de potássio (140 mmol.L^{-1}), a solução do radical de ABTS⁺ foi preparada misturando 5 mL da solução de ABTS com 88 μL da solução de persulfato. A mistura foi armazenada em ambiente escuro durante 16 horas e essa solução foi diluída o suficiente para obtenção de uma faixa de absorbância adequada para as leituras no espectrofotômetro. Em cada célula da microplaca foram adicionados 10 μL de amostra e 300 μL da solução do radical ABTS⁺. As amostras foram armazenadas em local escuro durante 30 minutos e, então, foram realizadas as leituras no comprimento de onda de 690 nm.

3.5.11. Determinação de cafeína

A quantificação de cafeína foi realizada tanto nos laboratório da Universidade Federal do Paraná (UFPR) quanto nos laboratórios de controle de qualidade da Triunfo do Brasil.

No laboratório da UFPR, a quantificação de cafeína foi realizada por espectrofotometria utilizando a metodologia adaptada de Adolfo Lutz (2008).

Em um béquer 4 mL de ácido sulfúrico foi cuidadosamente adicionado sobre 0,25 g de amostra. Esta solução foi aquecida em banho maria por 15 minutos. Então, 50 mL de água quente foi adicionado à solução deixado em banho maria por mais 15 minutos. O conteúdo do béquer foi filtrado a quente. Posteriormente, o conteúdo foi transferido para um funil de separação, lavando com 30 mL de solução acidulada. A solução acidulada foi preparada diluindo 15 mL de ácido fosfórico em 85 mL de água destilada. Após o resfriamento, 30 mL de clorofórmio foram adicionados para fazer a extração da cafeína. O sistema foi homogeneizado e ficou em repouso para a separação de fases. Então, a fase rica em clorofórmio foi coletada e filtrada. A extração foi repetida por mais três vezes, e o solvente foi removido em um rotavapor. Então, o resíduo foi filtrado e transferido para um balão volumétrico de 100 mL. Após resfriamento, o volume do balão foi completado com água destilada e homogeneizado. A absorbância de uma alíquota da amostra foi medida em 274 nm em espectrofotômetro (Metash Instruments Co., UV 5100, Shanghai, China). Água destilada foi usada como branco. A concentração das amostras foi calculada a partir da curva padrão de cafeína. Todas as medições foram feitas em triplicata.

No laboratório de controle de qualidade da empresa Triunfo do Brasil, foi utilizada uma metodologia interna adaptada, como descrito a seguir.

Em um béquer, 50 mL de uma solução de ácido sulfúrico (10 %) foi adicionado a 50 mg de amostra de extrato de erva-mate seco. A solução foi aquecida em banho maria a 60 °C por 15 minutos, promovendo agitação a cada 5 min. O conteúdo do béquer foi filtrado a quente para um funil de separação e deixado esfriar até temperatura ambiente. A extração da cafeína foi realizada com 3 porções de 30 mL de clorofórmio. A fase rica em clorofórmio foi filtrada utilizando um papel filtro úmido de clorofórmio com 3 colheres de sulfato de sódio. O filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado com clorofórmio. Então, foi realizada a leitura em espectrofotômetro UV no comprimento de onda 276,5 nm, utilizando clorofórmio como branco. O resultado da concentração de cafeína foi calculado a partir de uma curva padrão de cafeína. As soluções padrão de cafeína foram preparadas a partir de uma solução estoque de 10 mg. 100 mL⁻¹ de padrão cafeína dissolvido em clorofórmio com auxílio de banho de ultrassom durante 15 minutos para homogeneização do material.

3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foram realizados os testes análise de variância (ANOVA), utilizando um nível de significância de 5 % ($p < 0,05$) para avaliação de diferenças significativas, através do *software* Statistica® 7.0 (Statsoft Inc. Tulsa, EUA). O teste de Duncan para separação das médias foi aplicado com grau de significância de 5 % através do *software* SASM-Agri (CANTERI *et al.*, 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO CONCENTRADO

A caracterização completa do extrato concentrado fornecido pela Triunfo do Brasil, para a realização do presente projeto de pesquisa, está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Caracterização do extrato concentrado de erva-mate tostada fornecido.

		Extrato concentrado
Análise centesimal (g.100 g ⁻¹)	Umidade	140,1 ± 0,2
	Carboidratos	64,9 ± 0,4
	Cinzas	14,9 ± 0
	Proteínas	12,3 ± 0,4
	Fibras alimentares	1,4 ± 0
	Gorduras totais	6,4 ± 1,6
Cor	L*	0,29 ± 0,05
	a*	0,34 ± 0,11
	b*	-0,77 ± 0,13
Teor de cafeína (µg.g ⁻¹)		326,9 ± 0,6

Os resultados estão expressos em base seca como a média das triplicatas ± desvio padrão.

Os valores encontrados para análise centesimal do extrato foram próximos aos valores reportados por Berté (2011) para erva-mate solúvel, produzida por *spray drying*. Na composição encontrada pelo autor, somente o teor de carboidratos apresentou uma porcentagem maior (80,71 g.100 g⁻¹) em relação aos valores encontrados no presente estudo. Para todos os outros componentes, os valores encontrados por Berté (2011) foram menores. O autor não registrou a presença de teor de fibras no extrato solúvel, enquanto os resultados da Tabela 4 mostram um teor pequeno de fibras, 0,6 e 0,7 g.100 g⁻¹ encontrados para os extratos concentrado e seco, respectivamente. Uma variação na composição centesimal do extrato seco foi observada em relação ao extrato concentrado. A variação na concentração desses componentes, entre outros como os compostos bioativos, pode ser atribuída o fato dos extratos serem provenientes de lotes de produção distintos, uma vez que variação nas condições de plantio e clima afetam diretamente a composição de produtos de origem natural.

Para o estudo de influência da concentração do extrato de erva-mate tostada nas propriedades das espumas formadas, foi utilizado o extrato concentrado (Ca) e duas diluições nas proporções de 1:1 (Cb) e 1:2 (Cc) de extrato:água (v/v). A densidade e o teor de sólidos solúveis dos extratos utilizados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades dos extratos de erva-mate tostada líquidos nas três concentrações selecionadas.

Identificação do extrato	Densidade (kg.m ⁻³)	Teor de sólidos solúveis (°Brix)
Ca	1211,2 ± 1,9	52,7 ± 0,1
Cb	1106,7 ± 0,4	18,9 ± 0,1
Cc	1071,8 ± 0,3	6,0 ± 0,3

Os resultados estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão.

As densidades do extrato de erva-mate tostada variaram entre 1071,8 e 1211,2 kg.m⁻³, apresentando uma tendência de aumento com o aumento da concentração de sólidos solúveis do extrato. A mesma tendência foi observada por Silva (2019) para extrato de café. A autora ajustou um modelo preditivo para a determinação da densidade do extrato em função da temperatura e fração de sólidos do extrato e observou que a fração de sólidos apresentou uma maior influência sobre a densidade do extrato de café em relação à temperatura.

Os teores de sólidos solúveis das amostras foram de 52,7 °Brix para o extrato concentrado (Ca) e 18,9 e 6 °Brix para os extratos diluídos Cb e Cc, respectivamente. A escala Brix é utilizada para medições aproximadas da quantidade de açúcares presentes em uma solução. A correspondência entre a escala e a concentração de sólidos solúveis é direta somente para soluções aquosas de sacarose e para outras soluções é preciso fazer uma correlação entre as grandezas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS

Os resultados de densidade, percentual de expansão e volume de fração de ar das espumas de extrato de erva-mate tostada estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Densidade, percentual de expansão e volume de fração de ar das espumas de extrato de erva-mate tostada.

	Amostra	Densidade (g.cm ⁻³)	Percentual de Expansão (%)	Volume de fração de ar (%)
Influência da concentração do extrato	Ca-SEM	0,2745 ± 0,0014 ^a	342 ± 2 ^c	77,3 ± 0,0 ^c
	Cb-SEM	0,1789 ± 0,0035 ^b	558 ± 20 ^b	83,8 ± 0,0 ^b
	Cc-SEM	0,1582 ± 0,0047 ^c	638 ± 49 ^a	85,2 ± 0,0 ^a
Influência do agente espumante	Cb-SEM	0,1789 ± 0,0035 ^b	558 ± 20 ^b	83,8 ± 0,0 ^b
	Cb-EMS1	0,2744 ± 0,0058 ^a	329 ± 13 ^c	75,2 ± 0,0 ^c
	Cb-SLN1	0,1676 ± 0,0048 ^c	603 ± 29 ^a	84,9 ± 0,0 ^a
Influência da concentração do agente	Cb-SLN1	0,1676 ± 0,0048 ^c	603 ± 29 ^a	84,9 ± 0,0 ^a
	Cb-SLN2	0,1771 ± 0,0028 ^b	565 ± 37 ^a	84,0 ± 0,0 ^b
	Cb-SLN3	0,1904 ± 0,0027 ^a	519 ± 29 ^a	82,8 ± 0,0 ^c

Os resultados estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan ($p < 0,05$) entre as amostras do mesmo estudo.

O extrato de erva-mate tostada apresentou capacidade de formação de espuma sem a necessidade de adição de agentes espumantes. Outras matrizes alimentares podem apresentar uma capacidade de formação de espuma dependendo de sua composição química. Falade e Omojola (2010) observaram, ao estudar o efeito de vários tratamentos nas propriedades do quiabo, que uma mistura de quiabo com água apresentou capacidade de formação de espuma sem adição de nenhum agente espumante e atribuíram essa característica ao elevado teor de proteínas presente nas sementes do vegetal. O extrato de erva-mate não apresenta um elevado teor de proteínas de modo que esse componente, provavelmente, não é o principal responsável pela capacidade de formação de espuma observada para o extrato de erva-mate tostada. Chaicouski *et al.* (2014) realizaram a secagem em camada de espuma de extratos aquoso e hidroalcoólico de erva-mate utilizando uma combinação de agentes: 2% de pectina, 2% de Emustab[®] e 2% de Super Liga Neutra[®]. No entanto, esses autores não avaliaram as propriedades da espuma formada.

Canto (2007) comprovou o potencial da fração de saponinas obtidas dos frutos da *Ilex paraguariensis* para aplicação como um adjuvante espumógeno de origem natural e renovável. Dessa forma, a capacidade de formação de espuma do extrato de erva-mate tostada observado no presente estudo pode ser atribuída a um elevado teor de saponinas presente nas folhas, as quais

apresentam composição química semelhante à dos frutos da espécie *Ilex paraguariensis*, como verificado por Canto (2007).

Çakmak (2020) estudou a secagem em camada de espuma de suco de *Malus floribunda* aplicando proteína de fava e maltodextrina como agentes espumantes. A maltodextrina não apresentou influência sobre as propriedades das espumas, enquanto o maior percentual de expansão (150,65 %) foi observado na espuma produzida com a adição de 10 % de proteína de fava. Dessa maneira, a autora sugere que a proteína de fava se apresenta como alternativa para o desenvolvimento de produtos veganos desidratados em camada de espuma, uma vez que uma grande parcela dos estudos de secagem em camada de espuma utiliza albumina (produto proveniente de origem animal) como agente espumante. Os resultados observados das espumas de extrato de erva-mate tostada indicam um potencial a ser investigado com relação à aplicação do extrato de erva-mate como agente espumante de origem vegetal. A sua utilização como agente espumante, além de trazer a vantagem de ser um ingrediente natural, pode agregar mais valor ao produto final através do aumento da sua atividade antioxidante. Contudo, o estudo de aceitação do consumidor é etapa essencial na formulação do produto, uma vez que a erva-mate apresenta um sabor característico intenso. Godoy *et al.* (2021) observaram que consumidoras mulheres já habituadas ao consumo de erva-mate apresentaram uma maior aceitação para chicletes adicionados de extrato de erva-mate nos sabores laranja e maçã verde.

A primeira variável estudada, com relação à sua influência sobre as propriedades das espumas, foi a concentração do extrato. Esta apresentou uma influência diretamente proporcional no valor da densidade e inversamente proporcional nos valores de percentual de expansão e volume de fração de ar. Os valores de densidade variaram entre 0,2754 e 0,1582 g.cm⁻³ para as espumas produzidas a partir do extrato sem adição de agentes espumantes. Esses valores estão dentro da faixa recomendada para secagem em camada de espuma, os quais estão entre 0,1 e 0,6 g.cm⁻³ (ARSDEL; WALLACE, 1964). Valores pequenos de densidade indicam uma maior velocidade de difusão da água através da amostra durante o processo de secagem (THUWAPANICHAYANAN; PRACHAYAWARAKORN; SOPONRONNARIT, 2008)

Valores elevados de percentual de expansão da espuma, como os obtidos para os extratos sem adição de agentes (342-658%) indicam uma elevada incorporação de ar à mistura e conseqüente aumento da área superficial. Foi possível perceber que a concentração do extrato apresentou uma influência significativa ($p < 0,05$) sobre as propriedades da espuma formada, e quanto maior a concentração de sólidos solúveis do extrato, maior a densidade e menor o percentual de expansão registrados. Portanto, a espuma produzida a partir do extrato Cc com menor concentração apresenta os melhores parâmetros em termos de densidade e percentual de expansão, no entanto, o extrato mais diluído também apresenta uma maior quantidade de água absoluta que precisará ser retirada do extrato durante o processo de secagem. Em vista disso, seria adequado realizar a otimização da concentração do extrato para encontrar a concentração ótima de extrato que produza uma espuma com menor densidade e maior percentual de expansão sem aumentar demasiadamente o consumo energético do processo.

O estudo do efeito dos agentes espumantes sobre as propriedades da espuma mostrou que a adição dos agentes Super Liga Neutra® e Emustab® na concentração mássica de 1% geraram respostas contrárias sobre as características das espumas formadas. A adição da Super Liga Neutra® diminuiu a densidade e aumentou o percentual de expansão da espuma, enquanto a adição do Emustab® resultou no efeito inverso, indicando que a sinergia dos componentes do último com o extrato não favoreceu uma maior incorporação de ar à mistura. Esse resultado difere dos encontrados por Souza (2011) que estudou a secagem em camada de espuma da polpa de cupuaçu e avaliou o efeito de quatro aditivos na espuma formada: albumina, maltodextrina, Super Liga Neutra® e Emustab®. Somente o Emustab® conferiu à espuma uma redução de densidade expressiva. Neto (2017) observou que, para a formação de espuma de polpa de cuxá, tanto a adição individual de albumina quanto Emustab® resultaram na redução da densidade da espuma. O Emustab® proporcionou uma redução maior do que a albumina, quando usados individualmente, porém o menor valor de densidade foi obtido ao adicionar ambos os agentes em uma proporção de 10% de cada.

Os valores de percentual de expansão (ou *overrun*) podem variar bastante de acordo com a matriz estudada e os agentes espumantes utilizados.

Foram observados valores de percentual de expansão nos intervalos de 5 a 243,5 % para espuma de cuxá (NETO, 2017) e de 25,75 a 566,43% para suco de yacon (FRANCO, 2015), sendo albumina e Emustab[®] os aditivos utilizados em ambos os estudos. Krasaekoopt e Bhatia (2012) obtiveram entre 31,8 % e 70 % de expansão para espuma de iogurte produzida com albumina como aditivo. Pode-se perceber, portanto, que o efeito dos agentes espumantes sobre a matriz é altamente dependente da sua composição.

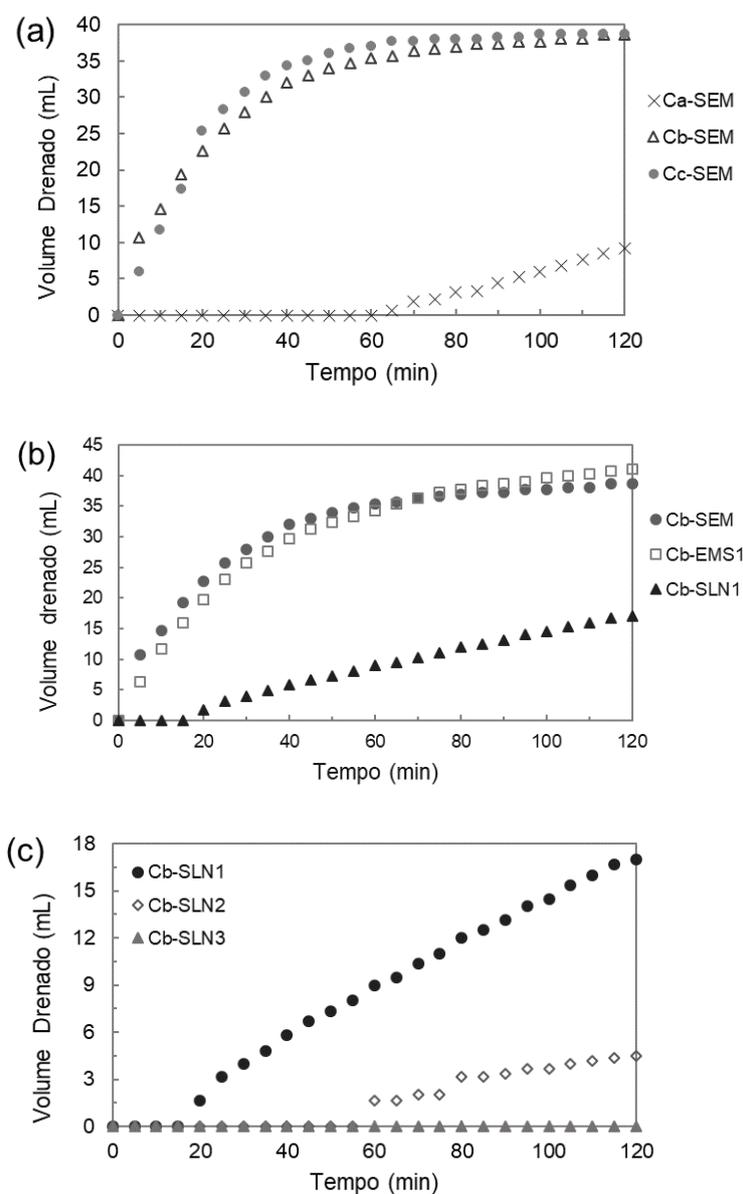
Tanto o volume de fração de ar, quanto o percentual de expansão estão correlacionados com os valores de densidade das espumas, e os resultados seguiram o mesmo comportamento. Os valores de volume de fração de ar variaram de 77,3 % e 85,2 % entre todas as espumas estudadas, indicando uma elevada incorporação de ar à espuma do extrato de erva-mate tostada. A expansão das espumas pode ser amplificada através da utilização de vácuo, técnica usualmente empregada para redução da temperatura em processos de secagem convectiva visando, em geral, a preservação de compostos termossensíveis. Sramek *et al.* (2015) estudaram a secagem em camada de espuma sob vácuo de extrato de tomate adicionado de maltodextrina. Espumas com volume de fração de ar inicial de 0,2 (após a incorporação mecânica) foram expandidas sob vácuo até um volume de fração de ar igual a 0,7.

A estabilidade da espuma é uma característica essencial do sistema para que a sua estrutura se mantenha intacta durante a secagem. Os resultados da estabilidade para cada estudo estão apresentados na Figura 12.

O aumento de concentração do extrato de 6 (Cc) para 19 °Brix (Cb) não acarretou em uma grande diferença na estabilidade da espuma do extrato, como é possível perceber na Figura 12a. A espuma formada com extrato a 53 °Brix, no entanto, apresentou uma estabilidade muito maior. Isso pode ser explicado pela maior viscosidade do extrato (HARDY; JIDEANI, 2017), conferida pela elevada concentração de açúcares. Os resultados estão em concordância com o encontrado por Souza (2011), que apontou a elevada viscosidade da polpa como um dos principais fatores que contribuíram para a elevada estabilidade da espuma de polpa de cupuaçu mesmo sem a adição de nenhum agente. De maneira semelhante, os resultados de Franco (2015) demonstraram um aumento significativo ($p < 0,05$) no índice de estabilidade das espumas produzidas a partir

do suco concentrado de yacon (24 °Brix), em comparação ao suco não concentrado (8 °Brix) para todas as formulações de espuma avaliadas.

Figura 12 – Volume de líquido drenado ao longo do tempo em espumas formadas com variação na concentração do extrato (a), presença aditivos (b) e concentração do aditivo (c).



Os aditivos estudados apresentaram efeitos diferentes na estabilidade espuma formada (ver Figura 12b). A adição de uma concentração mássica de 1 % de Emustab[®] não ocasionou uma alteração expressiva na estabilidade da espuma, enquanto a adição de 1 % de Super Liga Neutra[®] aumentou consideravelmente a estabilidade da espuma. Esses resultados se diferenciam de outros trabalhos, nos quais a presença do aditivo Emustab[®] aumentou a

estabilidade das espumas formadas, como verificou Franco (2015) em espumas de yacon e Cól *et al.* (2021) utilizando Emustab[®] em conjunto com albumina para formação de espuma de polpa de bacaba. O efeito adverso do Emustab[®] nas propriedades da espuma de extrato de erva-mate, em comparação com diversas outras matrizes alimentares, pode estar relacionado com a interação dos componentes do emulsificante com a fração de saponinas da erva-mate. Visto que as saponinas são as principais responsáveis pela formação da espuma no extrato de erva-mate (CANTO, 2007) e esses componentes não estão presentes, ou estão presentes em pequena quantidade, nas outras matrizes utilizadas como comparação. O efeito positivo sobre a estabilidade da espuma ocasionado pelo agente Super Liga Neutra[®] pode ter sido ocasionado pelo aumento da concentração de sólidos solúveis na mistura e pelo fato do agente ter principalmente dissacarídeos na sua composição. O tipo de estabilidade gerada pelos componentes do Super Liga Neutra[®] é o mesmo proporcionado à espuma pelo extrato concentrado resultando, portanto, em uma sinergia positiva.

O estudo da influência da concentração do aditivo sobre a espuma formada mostrou que a concentração da Super Liga Neutra[®] apresentou uma grande influência sobre a estabilidade da espuma formada a partir do extrato a 19 °Brix. A espuma formada com adição de 3% do agente espumante permaneceu estável durante as 2 horas da análise e o volume drenado não foi suficiente para leitura na proveta (< 2,5 mL). Ratti e Kudra (2006) consideram, no entanto, que espumas que não colapsam durante a primeira hora após o batimento apresentam um comportamento estável durante todo o processo de secagem. Isso é observado tanto a partir da adição de 2% do agente Super Liga Neutra[®] no extrato de 19 °Brix (Cb), como para o extrato de 53 °Brix (Ca) sem adição de nenhum agente, indicando a viabilidade da utilização de ambas as espumas no processo de secagem. Resultados semelhantes foram obtidos por Carvalho (2014), cujos valores de estabilidade das espumas de polpa de abóbora foram diretamente proporcionais à concentração para todos os agentes avaliados (albumina, maltodextrina, Emustab[®] e Super Liga Neutra[®]). Em concentrações de 2,5 %, o Emustab[®] garantiu uma maior estabilidade à espuma em comparação ao agente Super Liga Neutra[®], e ambos geraram uma estabilidade de aproximadamente 100 % ao serem aplicados em concentrações de 10 %.

4.3. AVALIAÇÃO DA SECAGEM DO EXTRATO DE ERVA-MATE

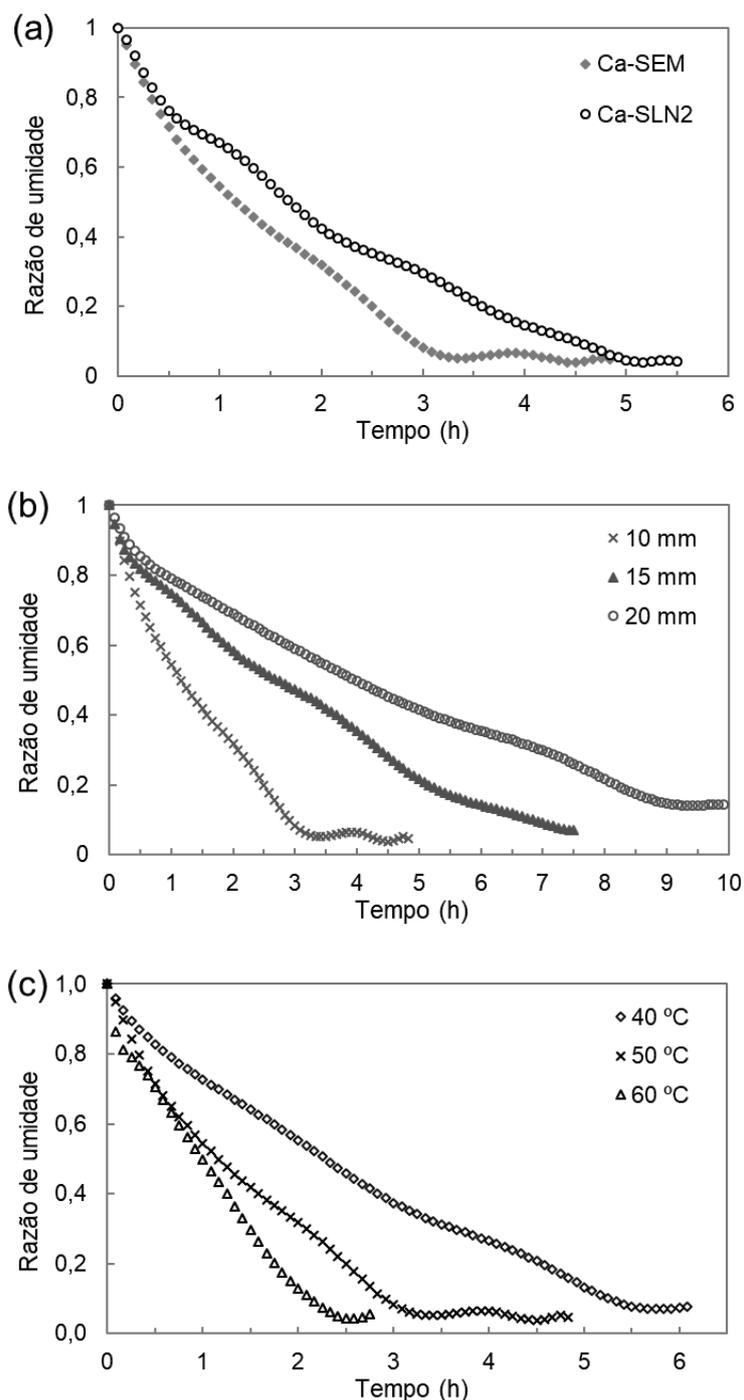
O extrato de erva-mate tostada a uma concentração de 53 °Brix (Ca) foi selecionado para os ensaios de secagem, uma vez que a sua espuma apresentou uma boa estabilidade. Ademais, uma menor quantidade de água a ser removida da amostra durante a etapa de secagem, diminui a carga energética dessa etapa do processamento. Optou-se por também realizar a secagem de uma amostra do extrato concentrado (Ca) adicionado de 2 % do agente Super Liga Neutra® para verificar o efeito da presença do agente sobre a cinética de secagem.

4.3.1. Cinética de secagem

O tempo de secagem de uma solução em camada de espuma é, em geral, menor em comparação à secagem da mesma massa do material em camada de líquido sob as mesmas condições de processo (KARIM; WAI, 1999). Isso ocorre, principalmente, devido às forças capilares que auxiliam o transporte de líquido através da estrutura da espuma seca. Ademais, a evaporação dentro das bolhas e difusão do gás através das lamelas secas também contribuem para facilitar a desidratação das espumas (KARIM; WAI, 1999). A otimização das condições de processo como a temperatura do ar de secagem e a espessura da camada de espuma podem diminuir ainda mais o tempo de secagem em camada de espuma. Neste contexto, os efeitos dessas variáveis, assim como a presença de aditivo na espuma formada foram avaliados e as curvas típicas de secagem para todas as condições de processo avaliadas estão apresentadas na Figura 13.

Observa-se na Figura 13a que a presença de aditivo na espuma aumentou levemente o tempo de secagem, mesmo a amostra Ca-SLN2 apresentando valores de umidade e atividade de água iniciais menores devido à adição do agente. Isso provavelmente se deve à forte interação das moléculas de sacarose, carboximetilcelulose e goma guar presentes na formulação do agente Super Liga Neutra® com as moléculas de água, dificultando a retirada de umidade da espuma.

Figura 13 – Curvas de secagem das espumas de extrato de erva-mate, com e sem aditivo (a), e desidratadas sob diferentes condições de espessura da camada (b) e temperatura (c).



Como era esperado, tanto a espessura de camada quanto a temperatura do ar de secagem tiveram um efeito significativo sobre a cinética de secagem da espuma do extrato de erva-mate tostada. O aumento da espessura da camada de espuma de 10 para 20 mm resultou em um aumento de 186 % no tempo de secagem (ver Figura 13b). Por outro lado, o aumento da temperatura de 40 °C

para 60 °C ocasionou uma redução de 54 % no tempo de secagem (ver Figura 13c). A mesma tendência foi observada por outros autores na secagem em camada de espuma de polpa de manga Keitt (GUIMARÃES; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2017) e polpa de papaia (EL-SALAM; ALI; HAMMAD, 2021).

Karim Wai (1999) estudaram a influência de diferentes condições de temperatura (70 °C e 90 °C) na cinética de secagem em camada de espuma de polpa de carambola e na qualidade do produto final. A temperatura de 90 °C promoveu a secagem do material em menor tempo, no entanto, uma perda considerável no seu sabor foi observada. Krasaekoopt e Bhatia (2012), por sua vez, não observaram uma influência significativa das temperaturas de secagem utilizadas (50, 60 e 70 °C) nos resultados da análise sensorial de iogurte em pó, produzido através da técnica de secagem em camada de espuma. Dessa maneira, percebe-se a necessidade da otimização de parâmetros do processo de secagem, de acordo com as especificidades de cada matriz, para alcançar o objetivo de preservar a qualidade do produto e ao mesmo tempo diminuir tempo e custos de processamento.

Além do tempo de secagem é importante verificar outras variáveis do processo como rendimento, umidade e atividade de água das amostras secas. Os resultados de rendimento, umidade e atividade de água das amostras desidratadas por secagem em camada de espuma nas diferentes condições de processo avaliadas estão apresentados na Tabela 7.

O rendimento do processo variou entre 47,2 % e 88,3 %, sendo o menor valor de rendimento observado para a condição de 50 °C e 20mm. É possível observar que a espessura de camada apresentou uma maior influência sobre o rendimento do processo do que a temperatura. Os valores menores de rendimento observados para as amostras secas em uma maior espessura de camada podem ser explicados pelo acúmulo de líquido drenado no recipiente. Isso ocorreu, muito provavelmente, devido à maior espessura de camada combinado ao prolongado tempo de secagem, diminuindo a estabilidade da espuma. Esse acúmulo de líquido no fundo do recipiente resultou na formação de dois materiais distintos durante o processo de secagem, um material que secou em camada de espuma e outro que secou em camada de líquido. A porção do extrato que secou em camada de líquido adquiriu um aspecto de produto vitrificado e aderiu ao fundo do recipiente (ver Figura 14). Como não foi possível

retirar essa porção do recipiente, a massa residual foi considerada perda de processo afetando o rendimento do processo.

Tabela 7 - Resultados de rendimento, umidade e atividade de água para as diferentes condições de secagem em camada de espuma.

Ensaio	Rendimento (%)	Umidade (g.100g ⁻¹ de extrato)	Atividade de água
Ca-SLN2_50C_10mm	82,1 ± 1,4 ^a	7,9 ± 0,2 ^{cd}	0,393 ± 0,007 ^a
Ca-SEM_50C_10mm	87,5 ± 4,0 ^a	7,1 ± 0,2 ^d	0,312 ± 0,003 ^d
Ca-SEM_50C_15mm	61,0 ± 5,5 ^{bc}	11,3 ± 0,8 ^b	0,360 ± 0,006 ^b
Ca-SEM_50C_20mm	47,2 ± 0,3 ^c	13,6 ± 0,1 ^a	0,333 ± 0,007 ^c
Ca-SEM_40C_10mm	88,3 ± 0,1 ^a	9,2 ± 0,7 ^{cd}	0,380 ± 0,003 ^a
Ca-SEM_60C_10mm	78,2 ± 1,1 ^{ab}	7,4 ± 0,0 ^d	0,263 ± 0,005 ^e

Os resultados estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).



Figura 14 - Perdas no processo de secagem em camada de espuma, ensaio a 50 °C e 15mm.

A umidade das amostras sofreu influência tanto da temperatura quanto da espessura da camada. O menor valor de umidade encontrado correspondeu à menor espessura de camada e à maior temperatura de secagem. De maneira similar, Cól *et al.* (2021) obtiveram valores de umidade entre 5,25 % e 13,1% sendo que o maior valor foi observado para menor temperatura de secagem e espessura de camada mais elevada. Para Franco (2015), o comportamento das amostras variou entre o suco de yacon não concentrado e concentrado. A espessura de camada não afetou de forma significativa ($p > 0,05$) a umidade das amostras de suco não-concentrado, enquanto a temperatura sim. Para o suco

concentrado de yacon o efeito foi contrário, sendo a temperatura a variável que não apresentou efeito significativo ($p > 0,05$) sobre a umidade final das amostras. Azizpour, Mohebbi e Khodaparast (2016) obtiveram valores de 1 % a 4 % de umidade em amostras de pó de camarão e também verificaram uma tendência de redução da umidade com o aumento da temperatura de secagem. Essa tendência era esperada, uma vez que uma mudança na temperatura do ar de secagem resulta em uma mudança na umidade de equilíbrio da amostra.

Observaram-se divergências entre os valores de umidade e atividade de água para algumas das amostras como, por exemplo, a amostra Ca-SEM_50C_20mm, que apresentou um valor de umidade ($13,6 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$) maior do que a amostra Ca-SEM_40C_10mm ($9,2 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$), enquanto os valores de atividade foram 0,333 e 0,380, respectivamente. Essas divergências podem estar correlacionadas com a de materiais com diferentes conformações observado nas amostras com uma maior espessura de camada (Ca-SEM_50C_15mm e Ca-SEM_50C_20mm). O líquido drenado que secou em camada de líquido apresentou, muito provavelmente, uma umidade maior do que a porção do material que secou em camada de espuma. Como o cálculo de umidade foi realizado a partir da massa de amostra no recipiente após o processo de secagem, a umidade total da amostra calculada foi maior. Porém não foi possível retirar a parte que secou em camada de líquido do recipiente, de modo que a análise de atividade de água foi realizada somente com extrato que secou em camada de espuma e apresentou, por tanto, valores menores de atividade de água.

4.3.2. Taxa de secagem

As taxas de secagem das espumas de extrato de erva-mate tostada em diferentes condições de processo estão apresentadas na Figura 15.

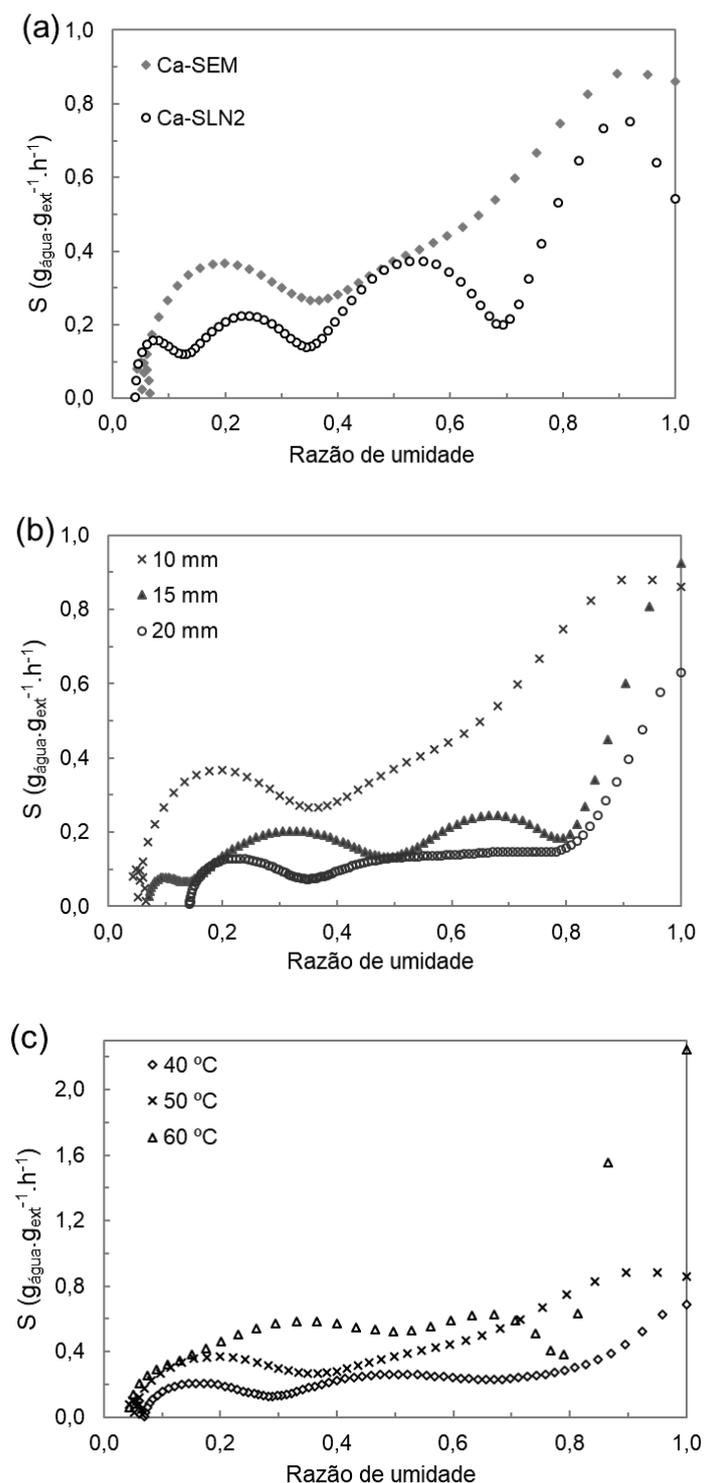
Um período de taxa de secagem constante pode ser observado na secagem de alimentos quando há uma grande exposição da água ao ar combinada com transporte de umidade para a superfície em quantidade suficiente para a manutenção da taxa de secagem (KUDRA; RATTI, 2006). Çakmak (2020) e El-Salam, Ali e Hammad (2021) verificaram a presença de um período de taxa constante na secagem em camada de espuma de suco de *Malus*

floribunda e de polpa de papaia, respectivamente. No entanto, no presente trabalho, foi possível observar um possível período de taxa constante. Porém, os ruídos nas medições resultaram em curvas 'onduladas' mesmo com a utilização do filtro. Desse modo, não foi possível determinar com precisão se a tendência observada corresponde ao um período de taxa constante.

Foi possível observar, em todas condições de secagem avaliadas, períodos de taxa de secagem decrescente. Resultados similares foram encontrados por Carvalho (2014) e Soares (2009) na secagem em camada de espuma de polpa de abóbora e polpa de araçá-boi, respectivamente. Não ficou evidente, no entanto, se a espuma do extrato de erva-mate tostada apresentou somente um ou dois períodos de taxa decrescente distintos. O período inicial de secagem, no qual a superfície da espuma apresenta elevada umidade, apresentou os maiores valores de taxa de secagem. Assim que toda água livre é removida, o processo de secagem pode entrar em um novo período de taxa decrescente com uma queda mais acentuada, como foi observado por Salahi, Mohebbi e Taghizadeh (2015) na secagem em camada de espuma de polpa de melão cantaloupe. No estágio final da secagem observam-se valores de taxa muito pequenos que são um indicativo da pequena quantidade de água livre disponível na amostra e dessa forma, a difusão de água ligada é o principal mecanismo de transporte controlando o processo (THUWAPANICHAYANAN; PRACHAYAWARAKORN; SOPONRONNARIT, 2008).

Com relação à espessura de camada, as amostras de 15 e 20 mm diferiram pouco entre si (ver Figura 15b). Por sua vez, a amostra 10 mm, apresentou taxas de secagem mais elevadas durante todo o período de secagem em relação às amostras desidratada em camada de 15 e 20 mm. A redução na espessura de camada de 20 mm para 10 mm resultou em um aumento de 147 % na taxa de secagem média em comparação com a amostra de 20 mm. Desse modo, foi possível perceber uma clara tendência de redução na taxa de secagem com o aumento da espessura de camada. Resultados similares sobre o efeito da espessura de camada e temperatura sobre a taxa de secagem foram encontrados por Dehghannya *et al.* (2018), que observou uma queda de 33,33% na taxa de secagem média do processo com aumento de 4 para 6 mm na espessura da camada de espuma de suco de limão.

Figura 15 - Taxa de secagem das espumas de extrato de erva-mate, com e sem aditivo (a), e desidratadas sob diferentes condições de espessura da camada (b) e temperatura (c).



A temperatura apresentou um efeito significativo nas taxas de secagem do processo. A amostra desidratada a 40 °C apresentou taxas de secagem menores do que as amostras de 50 e 60 °C durante todo o período de secagem. O aumento da temperatura do ar de secagem de 40 °C para 60 °C resultou em um aumento de 119% na taxa de secagem. Valores maiores de taxa de secagem

em temperaturas mais elevadas são esperados uma vez que a força motriz do processo de secagem convectiva é a diferença de pressão de vapor (RATTI, 2009) e o aumento na temperatura provoca uma redução na pressão de vapor da água no ar de secagem, aumentando a força motriz do processo e, conseqüentemente, as taxas de secagem.

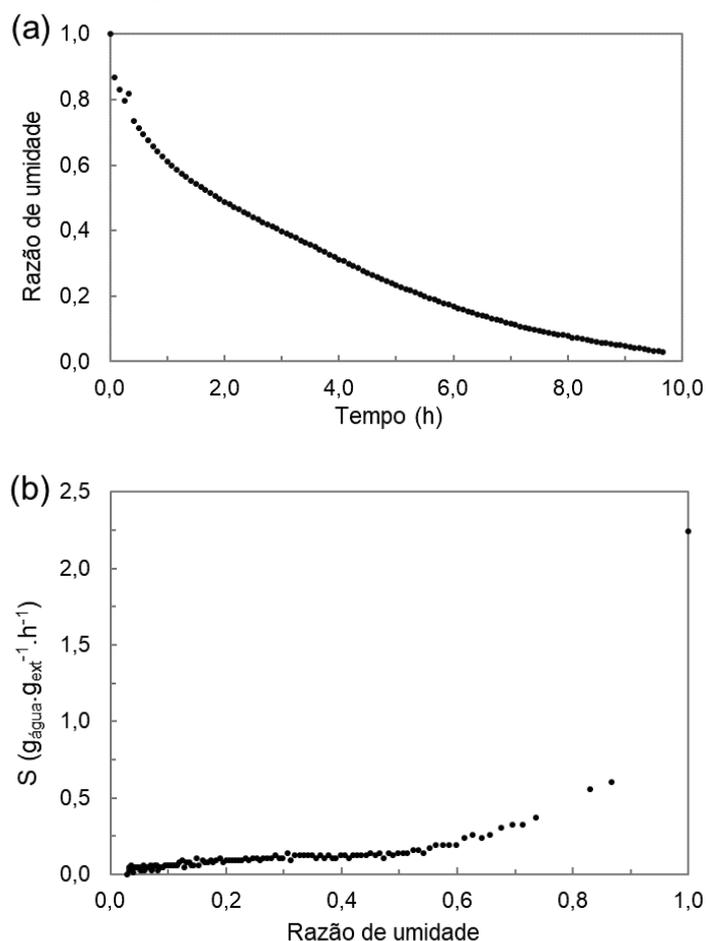
O aparato experimental utilizado para o monitoramento online da massa da amostra durante o período de secagem proporcionou um grande número pontos experimentais na cinética de secagem do extrato de erva-mate tostada. No entanto, a circulação de ar dentro da estufa gerou ruídos nas leituras, tornando necessária a suavização da curva de secagem. Essa suavização foi a responsável, muito provavelmente, pelas ondulações verificadas em todas as taxa de secagem avaliadas. Assim sendo, o aparato utilizado foi adequado para o estudo da cinética de secagem do extrato de erva-mate tostada nas condições avaliadas. Porém, a interferência causada pelo ruído dificultou a análise do comportamento da taxa de secagem. Dessa maneira, para futuros trabalhos, é interessante avaliar alternativas para reduzir o ruído nas medições, através da utilização de um suporte mais rígido, por exemplo.

4.3.3. Avaliação da secagem do extrato de erva-mate por liofilização

Os resultados da cinética e da taxa de liofilização do extrato utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial estão apresentados na Figura 16.

Os resultados apresentados na Figura 16 englobam tanto a etapa de congelamento a vácuo quanto as etapas de sublimação e dessorção do processo de liofilização do extrato. O congelamento da amostra ocorreu rapidamente, nos primeiros 200 s a partir do acionamento da bomba de vácuo, e é responsável pela queda íngreme na razão de umidade no início do processo. A perda de massa durante a etapa de congelamento, como consequência da evaporação da água livre e da sublimação do gelo formado, correspondeu à 7,9 % da perda total de massa do processo. Isso aponta a possibilidade da técnica em reduzir o consumo de energia durante as etapas subsequentes do processo. Além disso, destaca-se a possibilidade de se realizar todas as etapas da liofilização (congelamento, sublimação e dessorção) no mesmo equipamento.

Figura 16 - Cinética (a) e taxa de liofilização (b) do extrato de erva-mate utilizando o congelamento a vácuo como etapa inicial.



Durante o congelamento a vácuo foi observada a formação de uma camada de espuma (ver Figura 17) ocasionada pelo borbulhamento do extrato durante o resfriamento evaporativo - etapa inicial do congelamento a vácuo. Essa camada de espuma produzida durante o congelamento a vácuo apresentou bolhas muito maiores e mais irregulares em comparação com a espuma produzida através da incorporação mecânica de ar para secagem convectiva. Isso possibilitou o aumento da taxa de transferência de massa nas etapas subsequentes e a realização da liofilização em um tempo de secagem semelhante à secagem convectiva realizada a 50 °C com espessura da camada de espuma de 2 mm. Ainda, é importante destacar que o processo de liofilização foi realizado com uma massa total de amostra maior (≈ 34 g) do que a massa total de espuma desidratada na estufa (≈ 10 g), ou seja, uma maior massa total de amostra foi produzida na liofilização em um período de 10 horas do que o mesmo período na secagem convectiva nas condições de 50 °C e 20 mm de

espessura da camada de espuma. O processo de liofilização apresenta, tipicamente, tempos de secagem mais prolongados em comparação à secagem convectiva devido à etapa de dessorção da água ligada, que pode constituir até a metade do tempo de secagem total para a remoção de cerca de 10 % da umidade do material (RATTI, 2009).



Figura 17 - Camada de espuma produzida durante o congelamento a vácuo.

Silva (2019), aplicando o congelamento a vácuo como etapa inicial da liofilização em extrato de café, observou um aumento na taxa de secagem devido ao congelamento acelerado e à formação de uma matriz congelada em camada de espuma altamente porosa, facilitando a transferência de massa durante as etapas de sublimação e dessorção. A amostra submetida ao congelamento a vácuo apresentou uma perda de massa considerável nessa etapa (entre 26,3 % e 42,7 %), ao contrário do que foi observado para a amostra congelada por contato com ar frio. Além disso, durante a etapa de sublimação a taxa de secagem das amostras congeladas a vácuo foram até 3,3 vezes superior à taxa observada para as amostras submetidas ao congelamento convencional.

Raharitsifa e Ratti (2010) compararam a liofilização em camada de líquido e camada de espuma de suco de maçã, observando que a camada de

espuma diminuiu o tempo de processamento quando a comparação era feita entre amostras de mesma espessura. No entanto, devido à menor densidade da espuma, uma mesma espessura de camada resulta em uma menor quantidade de material processado pelo equipamento. Kudra e Ratti (2006) compararam o processo de secagem convectiva de suco de maçã e polpa de manga em camada de líquido e camada de espuma em termos de custos e consumo energético. Os resultados mostraram que a eficiência da secagem da camada de espuma é maior, consumindo somente 20 % da energia necessária para desidratação do suco de maçã em camada de líquido. Para a secagem da espuma da polpa de manga, considerando uma espessura de 1 mm, a taxa de secagem aumentou o suficiente para obtenção de uma produção total 18 % maior em relação à secagem da polpa na mesma espessura. Os autores concluem, portanto, que, para uma dada taxa de produção, o menor tempo de secagem necessário para a camada de espuma requer um equipamento menor, possibilitando uma economia de capital na ordem de até 10 % (KUDRA; RATTI, 2006). Dessa maneira, é possível perceber o potencial tanto do processo de secagem em camada de espuma, quanto do congelamento a vácuo como etapa inicial da liofilização para aumentar as taxas de secagem e diminuir custos de processos de desidratação em escala industrial.

4.3.4. Modelagem matemática

Os parâmetros dos modelos empíricos de Page e Lewis, obtidos a partir do ajuste desses aos dados experimentais da cinética de secagem do extrato de erva-mate tostada pelo método convectivo e liofilização, assim como os correspondentes índices estatísticos utilizados para verificar a qualidade do ajuste estão apresentados na Tabela 8. As curvas dos modelos ajustados aos dados experimentais estão apresentadas na Figura 18.

Um bom ajuste do modelo aos dados experimentais pode ser verificado através de valores elevados de R^2 e pequenos para χ^2 e RQMR. Dessa forma, foi observado que o modelo de Page se ajustou melhor aos dados, com coeficientes de correlação $R^2 \geq 0,98$ para todos os ensaios e valores menores de χ^2 e RQMR em comparação ao modelo de Lewis. Outros autores também verificaram que o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos seus dados

de secagem em camada de espuma (BRANCO *et al.*, 2016; GUIMARÃES; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2017; MARQUES; ARRUDA; SILVA, 2016). O modelo de Page se apresentou como mais adequado em 80 % de pesquisas avaliando o efeito da secagem em camada de espuma em compostos bioativos de matrizes alimentares de base vegetal (REIS; MORAES; MASSON, 2021), demonstrando sua versatilidade na descrição da secagem em camada de espuma para diversos tipos de matrizes diferentes.

Tabela 8 - Parâmetros de ajuste dos modelos empíricos de Page e Lewis às curvas de secagem do extrato de erva-mate tostada para diferentes condições de processo e índices estatísticos de ajuste.

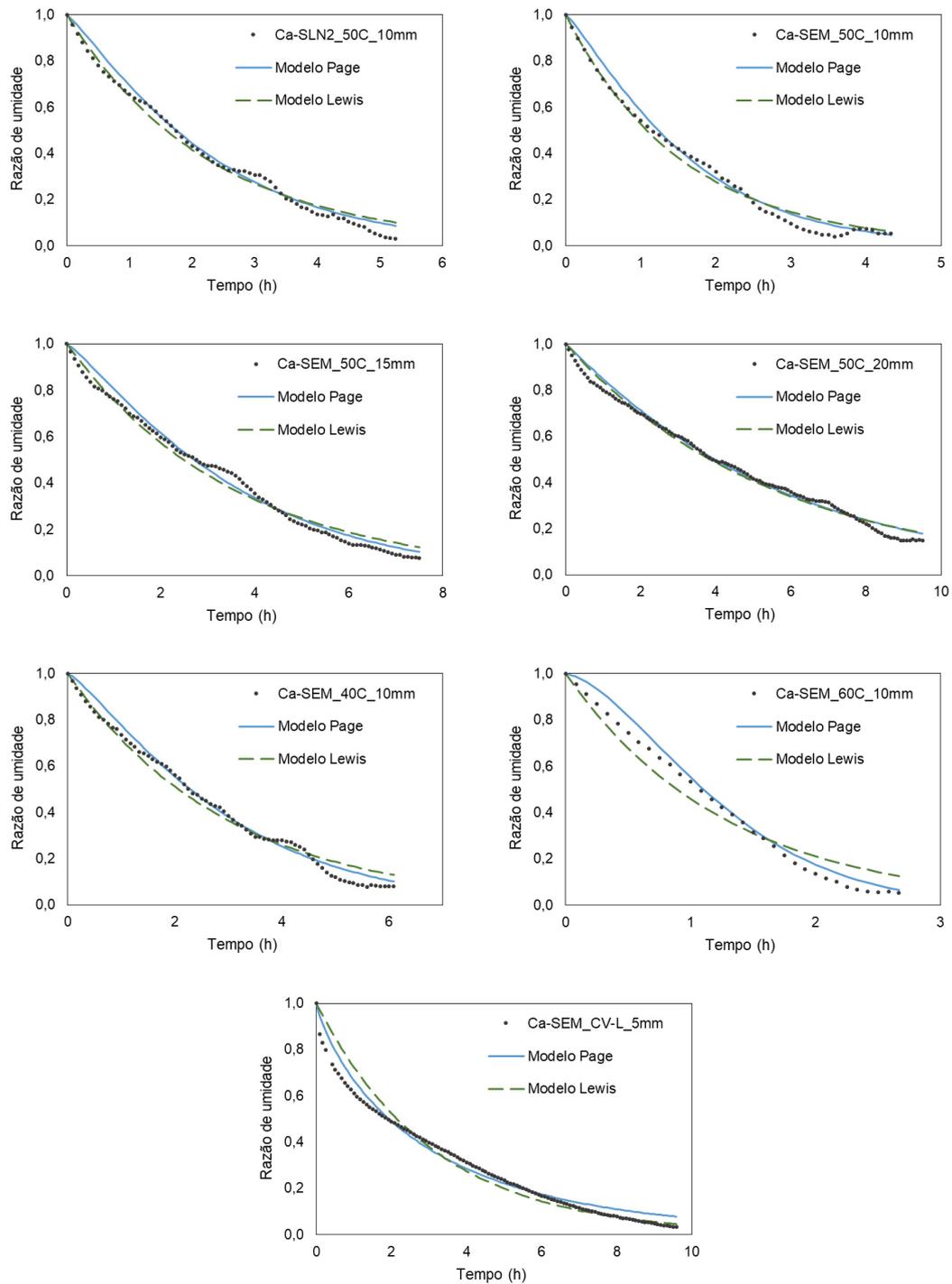
Modelo	Ensaio	k	n	R ²	χ ²	RQMR
Page	Ca-SLN2_50C_10mm	0,366	1,147	0,991	0,0007	0,0258
	Ca-SEM_50C_10mm	0,541	1,184	0,990	0,0007	0,0273
	Ca-SEM_50C_15mm	0,217	1,166	0,990	0,0008	0,0278
	Ca-SEM_50C_20mm	0,165	1,042	0,991	0,0005	0,0229
	Ca-SEM_40C_10mm	0,254	1,219	0,991	0,0007	0,0267
	Ca-SEM_60C_10mm	0,595	1,554	0,996	0,0005	0,0218
	Ca-SEM_CV-L_5mm	0,406	0,816	0,980	0,0009	0,0300
Lewis	Ca-SLN2_50C_10mm	0,439	-	0,987	0,0011	0,0328
	Ca-SEM_50C_10mm	0,643	-	0,987	0,0012	0,0340
	Ca-SEM_50C_15mm	0,279	-	0,984	0,0013	0,0359
	Ca-SEM_50C_20mm	0,181	-	0,989	0,0006	0,0247
	Ca-SEM_40C_10mm	0,337	-	0,984	0,0015	0,0388
	Ca-SEM_60C_10mm	0,780	-	0,977	0,0041	0,0643
	Ca-SEM_CV-L_5mm	0,323	-	0,980	0,0025	0,0501

Foi possível observar que os valores da constante k, tanto do modelo de Page quanto Lewis, são diretamente proporcionais a temperatura do ar de secagem. Essa tendência, que foi observada por outros autores (BRANCO *et al.*, 2016; GUIMARÃES; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2017; SALAH; MOHEBBI; TAGHIZADEH, 2015), era esperada, uma vez que maiores temperaturas aumentam a taxa de secagem do processo.

Os modelos empíricos de secagem, utilizados para descrever a cinética de secagem, apesar de não fornecerem informações direta sobre os fenômenos que estão ocorrendo em escala microscópica na amostra, são muito úteis em aplicações mais práticas como o dimensionamento de secadores. Contudo, é

importante lembrar que modelos empíricos devem ser utilizados somente para descrever o comportamento do material em condições dentro dos limites nos quais os parâmetros foram ajustados.

Figura 18 - Gráficos dos modelos de Page e Lewis ajustados aos dados experimentais em cada uma das condições de processo avaliadas.



A partir dos coeficientes ajustados do modelo de Page, o qual melhor se ajustou aos dados experimentais, o tempo de secagem necessário para se alcançar uma umidade de 5 % em base úmida (que corresponde à uma razão de umidade de 0,0376) foi determinado para cada uma das condições avaliadas, e os resultados estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Tempo de secagem necessário para a produção de extrato de erva-mate tostada em pó com 5 % de umidade para todas as condições de processo avaliadas calculados a partir dos coeficientes ajustados do modelo empírico de Page.

Ensaio	Tempo (h)
Ca-SLN2_50C_10mm	6,8
Ca-SEM_50C_10mm	4,6
Ca-SEM_50C_15mm	10,3
Ca-SEM_50C_20mm	17,6
Ca-SEM_40C_10mm	8,2
Ca-SEM_60C_10mm	3,0
Ca-SEM_CV-L_5mm	13,0

O maior tempo de secagem estimado (17,6 h) correspondeu à amostra Ca-SEM_50C_20mm, condição de maior espessura da camada. O menor tempo de secagem estimado (3,0 h) foi observado para a amostra Ca-SEM_60C_10mm que equivale à amostra desidratada nas condições de menor espessura de camada e maior temperatura. Dessa maneira, observou-se uma redução de 83 % no tempo total de secagem comparando essas condições de maior e menor tempo de secagem, indicando a importância da otimização das condições de processo para a obtenção do produto desejado com custos reduzidos. Cól *et al.* (2021) também observaram uma maior influência da espessura de camada do que da temperatura no tempo de secagem. O tempo de secagem da espuma de polpa de bacaba nas condições de 15 mm e 50 °C foi de 9,8 h, enquanto para a condição de 5 mm e 70 °C, o tempo total de secagem foi 4 h.

A formação da espuma diminui a condutividade térmica do material, aumentando a resistência interna à transferência de calor durante o processo de secagem. Por isso, para essa técnica de secagem, recomenda-se a utilização de uma faixa de espessura de camada entre 5 e 10 mm (MOUNIR, 2017). Em vista disso, com base nos resultados, é possível supor a viabilidade de se alcançar tempos de secagem menores que 3 h ao diminuir a espessura da

camada de espuma do extrato de erva-mate tostada para 5 mm e utilizando uma de temperatura de secagem igual a 60 °C.

A difusividade da água é um parâmetro de transporte importante e necessário para o dimensionamento e otimização de processos como a secagem de materiais (ZOGZAS; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1996). Essa propriedade apresenta como característica natural de materiais biológicos uma grande complexidade, sendo uma função da temperatura de secagem, porosidade e densidade do material, assim como de interações de diferentes compostos com a água (DEHGHANNYA *et al.*, 2018). As equações provenientes da lei de difusão de Fick se aplicam, em teoria, na predição de curvas de secagem nas quais o material sofre apenas uma pequena mudança na sua umidade, pois a difusividade da água é influenciada por essa condição. Contudo, essas equações são amplamente utilizadas oferecendo uma boa aproximação na determinação de um valor médio de coeficiente de difusão aparente da água na maioria dos alimentos (RATTI, 2009). As condições dos experimentos realizados não atendem a todos os critérios utilizados nas simplificações aplicadas à lei da difusão de Fick até a obtenção da Equação 6 e os valores calculados servem como uma aproximação e estimativa do comportamento do transporte de água através da espuma do extrato de erva-mate tostada durante o processo de secagem. Os resultados obtidos para o coeficiente de determinação do ajuste linear e o coeficiente de difusão aparente da água calculado a partir deste ajuste, nas condições de secagem estudadas, estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Coeficiente de difusão aparente da água nas espumas de extrato de erva-mate tostada submetidas a diferentes condições de secagem.

Ensaio	$D_{app} \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	R ²
Ca-SLN2_50C_10mm	2,06	0,7931
Ca-SEM_50C_10mm	3,11	0,8941
Ca-SEM_50C_15mm	3,63	0,8239
Ca-SEM_50C_20mm	1,36	0,7430
Ca-SEM_40C_10mm	1,85	0,7841
Ca-SEM_60C_10mm	5,26	0,8245
Ca-SEM_CV-L_5mm	0,30	0,8875

Os valores obtidos para o coeficiente de difusão aparente da água no extrato de erva-mate tostada nas condições avaliadas variaram entre $0,30 \cdot 10^{-9}$ e

$5,26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Esses valores estão dentro da faixa reportada em literatura para alimentos (ZOGZAS; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1996). O menor valor do coeficiente foi observado para o processo de liofilização (Ca-SEM_CV-L_5mm). Isso é um indicativo de uma elevada resistência ao transporte da umidade no processo de liofilização e se traduziu no tempo de secagem prolongado observado no ensaio de liofilização.

Não foi possível observar tendência clara na difusividade efetiva do extrato de erva-mate tostada em relação à espessura da camada de espuma, sendo o maior valor da difusividade correspondente à amostra Ca-SEM_50C_15mm, ou seja, na condição de espessura média. Cól *et al.* (2021) observaram uma relação diretamente proporcional entre o coeficiente de difusão aparente da água e a espessura de camada para a espuma de polpa de bacaba. Os autores correlacionaram os menores valores do coeficiente com um maior encolhimento que ocorreu nas amostras com menor espessura de camada.

A influência da temperatura sobre o coeficiente de difusão da água em alimentos foi comprovada por diversos autores (ZOGZAS; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1996). Com base nos resultados apresentados na Tabela 10, foi possível observar um aumento na difusividade aparente da água com o aumento da temperatura de secagem devido ao aumento da força motriz para a transferência de massa. Resultados similares sobre a influência da temperatura na difusividade efetiva foram encontrados por diversos autores (BRANCO *et al.*, 2016; CÓL *et al.*, 2021; FRANCO, 2015; SALAH; MOHEBBI; TAGHIZADEH, 2015).

Por fim, a secagem em camada de espuma foi uma técnica efetiva para desidratação do extrato de erva-mate tostada e com relação à cinética de secagem, os melhores resultados foram obtidos para a secagem do extrato sem adição de agente, em camada de 10 mm de espessura e temperatura de 60 °C. Todavia, é possível fazer a integração de outras técnicas à secagem em camada de espuma para intensificação das taxas de secagens e/ou obtenção de um produto desidratado com melhor qualidade. Por exemplo, Çakmak (2020) observou uma redução significativa no tempo de secagem ao realizar a secagem em camada de espuma de suco de *Malus floribunda* utilizando micro-ondas. Além disso, a autora verificou uma maior preservação do teor de antocianinas da matriz submetida ao processo de secagem por micro-ondas em comparação

com a secagem convectiva em estufa a 70 °C. Sramek *et al.* (2015) estudaram a secagem a vácuo em camada de espuma de extrato de tomate. Os autores verificaram uma pequena redução (3 - 7 %) no tempo de secagem do processo realizado sob vácuo em comparação ao processo de secagem convectiva. Contudo, a qualidade do pó obtido pelo processo com utilização do vácuo foi comparável à qualidade do extrato seco obtido por liofilização. Logo, observam-se possibilidades de aplicação das técnicas de vácuo e micro-ondas, entre outras, para melhoria do processo de secagem em camada de espuma do extrato de erva-mate.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS EM PÓ

Cada processo de secagem apresenta suas vantagens e desvantagens em termos de operação, consumo energético, entre outros, e a qualidade do produto final é um importante parâmetro de avaliação da viabilidade da técnica. Por isso, foram avaliadas diversas propriedades dos extratos secos produzidos pela secagem em camada de espuma nas três temperaturas avaliadas: 40 (CE-40), 50 (CE-50) e 60 °C (CE-60), assim a amostra liofilizada e a amostra comercial, a qual foi produzida através do método *spray drying*.

4.4.1. Umidade, atividade de água, solubilidade, higroscopicidade

Os resultados de umidade, atividade de água, solubilidade e higroscopicidade estão apresentados na Tabela 11.

Somente o extrato liofilizado apresentou umidade inferior à 5 g.100 g⁻¹ de extrato, valor estabelecido pela Anvisa para produtos solúveis (BRASIL, 2005). A amostra liofilizada apresentou o menor valor de umidade (3,9 g.100 g⁻¹) enquanto o maior valor foi observado para o extrato seco em camada de espuma a 40 °C (8,4 g.100 g⁻¹). O mesmo comportamento foi observado para a atividade de água, que variou entre 0,093 e 0,380 indicando que todos os extratos apresentam baixa disponibilidade de água para promoção de crescimento microbiano. Negrão-Murakami *et al.* (2017) relataram valores de

0,237 de atividade de água e 3,9 g.100 g⁻¹ de umidade para o extrato de erva-mate em pó obtido através da secagem em *spray dryer* sem aditivos.

Tabela 11 - Umidade, atividade de água, solubilidade e higroscopicidade dos extratos secos produzidos por diferentes métodos/condições de secagem.

Amostra	Umidade (g.100 g ⁻¹)	Atividade de água	Solubilidade (%)	Higroscopicidade (%)
Comercial	5,6 ± 0,1 ^c	0,362 ± 0,020 ^a	94,8 ± 0,4 ^a	15,3 ± 0,1 ^b
Liofilizada	3,9 ± 0,0 ^d	0,093 ± 0,004 ^d	93,3 ± 0,5 ^{ab}	16,5 ± 0,1 ^a
CE-40	8,4 ± 0,6 ^a	0,380 ± 0,003 ^a	91,4 ± 0,5 ^b	14,0 ± 0,2 ^c
CE-50	6,6 ± 0,2 ^{bc}	0,312 ± 0,003 ^b	93,2 ± 1,1 ^{ab}	15,2 ± 0,2 ^b
CE-60	6,9 ± 0,0 ^b	0,263 ± 0,005 ^c	93,0 ± 0,9 ^{ab}	16,4 ± 0,1 ^a

Os resultados estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão. Os valores de umidade estão expressos em base úmida. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan (p<0,05).

Darniadi, Ho e Murray (2018) não encontraram diferença significativa (p>0,05) entre os valores de umidade resultantes da liofilização em camada de espuma de suco de mirtilo em comparação com a secagem por *spray drying*. Rocha *et al.* (2020) realizaram a secagem em camada de espuma de um mix de polpa de açaí, morango e acerola e obtiveram valores de atividade de água abaixo de 0,3 para todos os tratamentos realizados: secagem convectiva do mix de polpas e em camada de espuma, assim como liofilização e liofilização em camada de espuma. O maior valor de umidade correspondeu à polpa liofilizada, enquanto o maior valor de atividade de água foi observado para a polpa desidratada por secagem convectiva (ROCHA *et al.*, 2020).

Todas as amostras apresentaram solubilidade acima 91%, e somente as amostras comercial e CE-40 apresentaram diferença significativa (p<0,05) entre os valores de solubilidade encontrados. Azizpour, Mohebbi e Khodaparast (2016) observaram uma redução significativa (p<0,05) na solubilidade do pó de camarão seco a 45 °C em comparação com pó produzido a 60 °C. As amostras processadas a 60, 75 e 90 °C, no entanto, não apresentaram diferença significativa (p>0,05) entre si na solubilidade dos pós. Os valores de solubilidade obtidos no presente trabalho estão na mesma faixa dos valores relatados por Berté (2011), que observou valores de solubilidade de 96,82 % para o extrato de erva-mate seco por *spray dryer* sem adição de nenhum agente e entre 90,5 e 95,4 % para os extratos adicionados de agentes encapsulantes. Darniadi, Ho e Murray (2018) também não encontraram diferença significativa (p>0,05) na

solubilidade das amostras produzidas por diferentes métodos de secagem (secagem em camada de espuma e *spray drying*), mesmo utilizando diferentes proporções de proteína isolada de soro de leite e maltodextrina.

Os valores de higroscopicidade ficaram entre 14 e 16,5 %, sendo os maiores valores observados para as amostras liofilizada e CE-60, enquanto o menor valor correspondeu à amostra CE-40. A influência da temperatura de secagem na higroscopicidade do pó pode ser correlacionada ao valor de umidade das amostras. A amostra CE-40 apresentou menor higroscopicidade devido à maior umidade presente na amostra, gerando um menor gradiente de concentração entre o produto e o ambiente resultando em valores maiores de higroscopicidade (FRANCO *et al.*, 2016). Todos os extratos em pó de erva-mate tostada produzidos apresentaram valores de higroscopicidade menor que o extrato produzido por Negrão-Murakami *et al.* (2017) (26,30 %) e mais higroscópico que o obtido produzido por Berté (2011) (12,32 %). Os valores de higroscopicidade de ambos os autores são referentes à extrato de erva-mate verde produzido por *spray drying* sem adição de agentes carreadores.

4.4.2. Densidades e porosidade

Os resultados de densidade e porosidade dos pós produzidos por diferentes técnicas/condições de secagem estão apresentados na Tabela 12.

Os valores de densidade aparente das amostras analisadas ficaram entre 325 e 794 kg.m⁻³ e foi possível observar a compactação do pó em todas as amostras gerando valores entre 481 e 950 kg.m⁻³ de densidade compactada. A amostra comercial, produzido a partir de *spray drying*, apresentou os menores valores de densidades dentre as amostras avaliadas. Resultados divergentes foram encontrados por Darniadi, Ho e Murray (2018), que observaram uma densidade aparente maior para as amostras de suco de mirtilo secas por *spray dryer* em comparação com a amostra liofilizada em camada de espuma. O valor de densidade aparente determinado para a amostra comercial foi diferente dos valores reportados por Yatsu, Borghetti e Bassani (2011) para o extrato de erva-mate adicionado de dióxido de silício e produzido por *spray dryer* (0,75 g.mL⁻¹), e dos encontrados por Berté (2011) para o extrato de erva-mate puro (0,14 g.mL⁻¹).

¹⁾ ou com agentes encapsulantes (0,10 - 0,20 g.mL⁻¹) produzidos através do método de *spray drying*.

Tabela 12 - Densidades e porosidades dos extratos de erva-mate tostada secos produzidos por diferentes métodos/condições de secagem.

Amostra	Densidade aparente (kg.m ⁻³)	Densidade compactada (kg.m ⁻³)	Densidade absoluta (kg.m ⁻³)	Porosidade (%)
Comercial	325 ± 12 ^c	481 ± 27 ^d	719 ± 1 ^c	54,8 ± 1,7 ^{bc}
Liofilizada	553 ± 30 ^b	762 ± 58 ^c	1468 ± 13 ^b	62,3 ± 2,1 ^a
CE-40	745 ± 31 ^a	950 ± 25 ^a	1629 ± 98 ^a	54,3 ± 1,9 ^{bc}
CE-50	794 ± 19 ^a	926 ± 22 ^{ab}	1642 ± 86 ^a	51,7 ± 1,2 ^c
CE-60	749 ± 4 ^a	862 ± 7 ^b	1699 ± 15 ^a	55,9 ± 0,2 ^b

Os resultados estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan (p<0,05).

Valores maiores de densidade do pó representam um menor volume ocupado pelo produto e, conseqüentemente, menores custos de transporte e armazenamento. Nesse quesito, a secagem em camada de estufa se apresentou como melhor opção para desidratação do extrato, uma vez que produziu os pós com maior densidade em comparação com os processos de *spray drying* e liofilização. As diferentes condições de secagem para os pós produzidos por secagem em camada de espuma tiveram efeito significativo (p<0,05) somente sobre os valores de densidade compactada. Para as densidades aparente e absoluta não houve influência da temperatura de secagem, e resultados similares foram encontrados por Franco *et al.* (2016) para sucos de yacon em pó produzidos em diferentes condições de secagem em camada de espuma. Jakubczyk, Gondek e Tambor (2011) obtiveram resultados divergentes, nos quais as amostras liofilizadas em camada de espuma e sem a formação de espuma apresentaram valores de densidade absoluta maiores (1,49 e 1,54 g.cm⁻³, respectivamente) do que as amostras secas por secagem convectiva ou micro-ondas (1,43 e 1,47 g.cm⁻³, respectivamente).

A porosidade é uma propriedade importante para alimentos sólidos, sendo um indicativo da facilidade com a qual os componentes da matriz podem sofrer oxidação devido ao grau de exposição da matriz ao ar, e possui um papel fundamental nas propriedades de reidratação dos materiais (RATTI, 2009). A porosidade das amostras de extrato de erva-mate tostada não seguiu a mesma tendência que os valores de densidade. Os valores encontrados foram similares

entre as amostras secas em camada de espuma (51,7 -55,9 %) e a amostra comercial (54,8 %), somente a amostra liofilizada apresentou um valor significativamente maior ($p < 0,05$) de porosidade (62,3 %). A maior porosidade da amostra liofilizada pode ser explicada pela sublimação da água, a qual resulta na formação de poros do tamanho dos cristais de gelo formados, e este poro mantém sua estrutura devido à pequena mobilidade das moléculas congeladas. A quantidade total, assim como a taxa de dessecção de água durante o processo de secagem pode ser influenciado pela porosidade do material (BARBOSA-CÁNOVAS; JULIANO, 2020), de modo que a menor umidade final observada para a amostra liofilizada pode ser correlacionada com a maior porosidade do pó em comparação às amostras produzidas pelos outros métodos de secagem.

4.4.3. Cor

A cor é um aspecto importante das propriedades sensoriais dos alimentos e, conseqüentemente, da aceitação dos consumidores. Visualmente foi possível perceber que os extratos secos obtidos através da secagem em camada de espuma apresentaram uma cor mais escura do que os extratos comercial e liofilizado (ver Figura 19). Os resultados das coordenadas L^* , a^* e b^* para as amostras dos extratos secos de erva-mate tostada estão apresentados na Tabela 13.

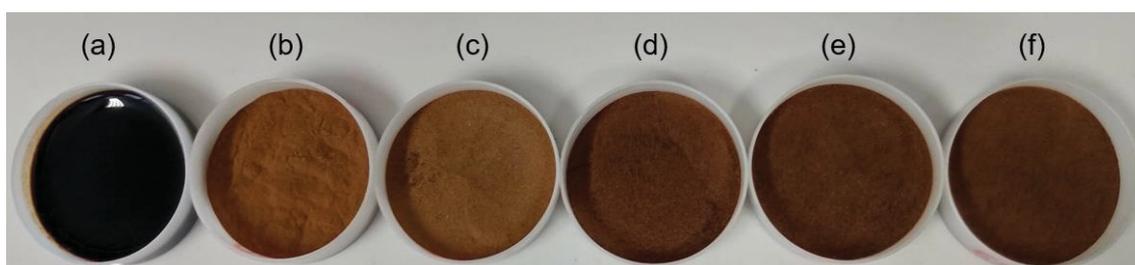


Figura 19 - Análise de cor das diferentes amostras de extrato de erva-mate tostada: extrato concentrado (a) comercial (b) liofilizado (c) CE-40 (d) CE-50 (e) CE-60 (f).

Foi possível observar diferenças significativas ($p < 0,05$) nos valores de todas as coordenadas da escala de cores para o extrato de erva-mate tostada desidratado por diferentes técnicas de secagem. A amostra liofilizada apresentou o maior valor da coordenada L^* (44,33) em comparação às outras

amostras. A amostra comercial apresentou valores positivos e mais elevados para as coordenadas a^* e b^* , indicando uma maior tendência ao vermelho (do que verde) e ao amarelo (do que azul), respectivamente.

Tabela 13 - Coordenadas L^* , a^* e b^* relacionados à cor dos extratos de erva-mate secos obtidos por diferentes métodos/condições de secagem.

Amostra	Coordenadas de cor		
	L^*	a^*	b^*
Comercial	40,68 ± 0,47 ^b	11,14 ± 0,07 ^a	27,82 ± 0,32 ^a
Liofilizado	44,33 ± 0,33 ^a	9,35 ± 0,07 ^b	25,38 ± 0,25 ^b
CE-40	30,44 ± 0,40 ^c	8,78 ± 0,18 ^c	17,59 ± 0,38 ^c
CE-50	29,82 ± 0,44 ^d	8,44 ± 0,28 ^d	16,98 ± 0,72 ^d
CE-60	30,18 ± 0,58 ^{cd}	8,28 ± 0,09 ^d	16,81 ± 0,44 ^d

Os resultados estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

Diferenças significativas ($p < 0,05$) na coloração do pó em consequência do método de secagem utilizado também foram observados por Rocha *et al.* (2020). Amostras desidratadas a partir da polpa do mix do morango, açaí e acerola eram mais escuras do que as amostras desidratadas em camada de espuma. Esse comportamento se repetiu na comparação dos métodos de secagem convectiva e liofilização. Entre as amostras secas em camada de espuma, a secagem convectiva resultou em um pó mais escuro do que a liofilização, indicando a ocorrência de reações de escurecimento de Maillard (ROCHA *et al.*, 2020). Sramek *et al.* (2015), por sua vez, não observaram uma alteração de cor significativa ($p < 0,05$) entre o extrato de tomate *in natura* e o reconstituído a partir do pó obtido por secagem em camada de espuma sob vácuo. As perdas de carotenoides, principais componentes responsáveis pela pigmentação do tomate, foi insignificante corroborando com os resultados dos parâmetros de cor. Os autores concluíram que foi possível produzir um pó através da secagem em camada de espuma sob vácuo de qualidade semelhante ao liofilizado (SRAMEK *et al.*, 2015).

4.4.4. Compostos bioativos

A concentração de compostos bioativos e atividade antioxidante da matriz são parâmetros de suma importância quando pensamos em aplicações

do extrato de erva-mate como alimentos funcionais ou nutracêuticos. Os resultados de capacidade redutora por total (por Folin Ciocalteu) e compostos flavonoides totais estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Capacidade redutora total e teor de flavonoides totais nas amostras de extrato seco produzidas a partir de diferentes métodos/condições de secagem.

Amostras	Capacidade redutora total (CRT) (mg GAE.g ⁻¹)	Flavonoides totais (TFC) (mg CE.g ⁻¹)
Comercial	98 ± 7 ^a	178 ± 7 ^a
Liofilizada	88 ± 3 ^{bc}	130 ± 3 ^c
CE-40	72 ± 7 ^d	145 ± 5 ^b
CE-50	85 ± 4 ^c	142 ± 18 ^b
CE-60	92 ± 6 ^{ab}	153 ± 8 ^b

Os resultados estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão, mg GAE - mg equivalente de ácido gálico; mg CE - mg equivalente de catequina. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

Os resultados de capacidade redutora por total e flavonoides totais variaram entre 72 e 92 mg GAE.g⁻¹ e 130 e 153 mg CE.g⁻¹, respectivamente. Os resultados encontrados foram próximos aos reportados por Berté (2011) para extrato de erva-mate verde atomizado (178,32 mg CE.g⁻¹) e por Deladino *et al.* (2013) para extrato de erva-mate verde liofilizado (110,5 mg GAE.g⁻¹).

Os valores de CRT e TFC das amostras obtidas por secagem em camada de espuma e liofilizada foram próximos, porém significativamente menores ($p < 0,05$) em relação à amostra comercial. Diferenças na composição de matrizes alimentares são frequentemente observadas em consequência de alterações no local e condições de cultivo. Como a amostra comercial não foi produzida a partir do mesmo lote de extrato concentrado, não é possível afirmar que a diferença observada entre a amostra comercial e as outras amostras avaliadas esteja correlacionada com o método de secagem utilizado. Deladino *et al.* (2013) demonstrou como os principais compostos fenólicos presente na erva-mate (*Ilex paraguariensis*) influenciam na sua atividade antioxidante, e muitos estudos vêm explorando essa elevada concentração de compostos bioativos desse extrato e seus efeitos benéficos para a saúde. Logo, é interessante a realização de mais estudos focados na otimização da secagem em camada de espuma do extrato de erva-mate variando diferentes parâmetros de processo visando a maior preservação desses compostos. Dessa maneira, será possível determinar se a secagem em camada de espuma é uma técnica

de secagem que permite a produção de extrato de erva-mate com teor de fenólicos e flavonoides totais equivalente ou maior que o extrato comercial atualmente disponível.

A capacidade redutora total das amostras produzidas em camada de espuma diminuiu com a redução da temperatura de secagem. Esses resultados estão, muito provavelmente, mais correlacionados com o tempo de processamento do que à temperatura de secagem das amostras, uma vez que o tempo de secagem da amostra CE-40 foi aproximadamente duas vezes maior que o da amostra CE-60. Chaicouski *et al.* (2014) obtiveram um extrato de erva-mate desidratado por secagem convectiva em camada de espuma com uma capacidade redutora total igual a 0,41 mg CE.g⁻¹ de extrato, valor significativamente menor do que 3,0 mg CE.g⁻¹ encontrado para o extrato liofilizado. Resultados semelhantes foram encontrados por Cól *et al.* (2021) para a capacidade redutora total do pó de bacaba, o qual foi menor para todas as condições estudadas de secagem em camada de espuma em comparação com a amostra controle liofilizada. Esses resultados diferiram dos encontrados no presente trabalho, onde somente uma das amostras produzidas em camada de espuma (CE-40) apresentou uma CRT significativamente menor ($p < 0,05$) do que a amostra liofilizada. Além disso, para todas as condições de temperatura de secagem em camada de espuma avaliadas foram obtidas amostras de extrato em pó com TFC significativamente maior (142 - 153 mg CE.g⁻¹) do que a amostra liofilizada (130 mg CE.g⁻¹).

A temperatura de secagem nas condições avaliadas de 40, 50 e 60 °C não apresentou uma influência significativa ($p > 0,05$) no teor de compostos flavonoides totais do extrato de erva-mate tostada. Resultados similares foram encontrados por Cól *et al.* (2021). Os autores não observaram uma influência significativa ($p < 0,05$) da temperatura (50, 60 e 70 °C) e da espessura da camada de espuma (5, 10 e 15 mm) utilizadas na secagem de polpa de bacaba sobre a capacidade redutora total do pó.

Duarte *et al.* (2020) estudaram a influência de diferentes genótipos da *Ilex paraguariensis*, assim como do processo de torrefação, na composição dos compostos bioativos do extrato de erva-mate. Os autores observaram uma variação significativa ($p < 0,05$) na capacidade redutora total entre os genótipos estudados de 60,88 a 111,27 mg GAE.g⁻¹ para o extrato de erva-mate verde e

de 54,54 a 81,17 mg GAE.g⁻¹ para o extrato de erva-mate tosada. O processo de torrefação impactou de forma negativa tanto a CRT como o teor de cafeína dos extratos. Os genótipos de *Ilex paraguariensis* selecionados apresentaram quantidades variadas de cafeína, de forma que os valores de teor e cafeína observados variaram entre 0,09 a 10,18 mg.g⁻¹ de extrato de erva-mate tostada. A redução média de cafeína ocasionada pelo processo de torrefação foi igual a 32 % nas amostras analisadas indicando a influência negativa do processamento a elevadas temperaturas no teor de cafeína da matriz.

A cafeína é um importante parâmetro de qualidade do extrato e pode precisar ser removida do extrato, caso o extrato seja aplicado em produtos classificados como descafeinados, ou adicionada quando o teor de cafeína presente no extrato não é elevado o suficiente para sua utilização em aplicações específicas como, por exemplo, na fabricação de bebidas estimulantes. O teor de cafeína presente nos extratos secos foi quantificado e comparado com os resultados obtidos no laboratório de controle de qualidade da empresa Triunfo do Brasil, utilizando a metodologia interna adaptada, descrita no item 3.5.11. Os resultados estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Teor de cafeína das amostras de extrato seco produzidas a partir de diferentes métodos/condições de secagem

Amostras	Laboratório da UFPR	Laboratório da empresa Triunfo do Brasil Ltda.
Comercial	351,5 ± 0,2 ^a	357
Liofilizada	317,2 ± 0,2 ^a	315
CE-40	321,7 ± 0,2 ^b	322
CE-50	316,6 ± 0,2 ^a	320
CE-60	316,7 ± 0,2 ^a	324

Os resultados de cafeína obtidos no Laboratório da UFPR estão expressos como a média das triplicatas ± desvio padrão e em µg. g⁻¹ de extrato b.s. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan (p<0,05).

Os valores de concentração de cafeína dos extratos secos obtidos variou entre 316,6 e 351,5 µg.g⁻¹ de extrato e foram próximos dos valores quantificados no laboratório de qualidade da empresa Triunfo do Brasil Ltda. (315 e 357 µg.g⁻¹). Cabe mencionar que a metodologia de quantificação da cafeína por espectrofotometria, empregada em ambas as análises, pode sofrer interferência dos compostos fenólicos presentes no extrato (DE MARIA; MOREIRA, 2007). No

entanto, ela serve como uma técnica rápida e de baixo custo para verificação da qualidade do extrato na indústria.

O processo de liofilização resultou em uma redução de 3 % no teor de cafeína da amostra em relação à concentração de cafeína do extrato concentrado ($326,9 \mu\text{g.g}^{-1}$, ver Tabela 4), valor muito próximo do obtido para as amostras CE-50 e CE-60, enquanto a amostra CE-40 apresentou uma menor redução no seu teor de cafeína (1,6 %) em decorrência do processo de secagem. A redução no teor de cafeína durante a secagem observada no presente trabalho foi consideravelmente menor que a observada por Deladino *et al.* (2013). Os autores obtiveram um extrato de erva-mate verde liofilizado com $6,3 \text{ mg.g}^{-1}$ de cafeína a partir de um extrato líquido com $7,3 \text{ mg.g}^{-1}$ indicando uma perda de cerca de 14 % de cafeína durante o processo de liofilização.

De modo geral, ao comparar os resultados das duas análises realizadas não foi possível observar uma influência da temperatura de secagem, nas condições avaliadas, no teor de cafeína do extrato de erva-mate tostada desidratada em camada de espuma. No entanto, os resultados obtidos indicam o potencial da técnica de secagem em camada de espuma na preservação da cafeína do extrato de erva-mate semelhante ao da liofilização.

Foi possível perceber que a secagem em camada de espuma foi capaz de produzir um extrato seco de erva-mate tostada sem ocasionar em uma elevada degradação da cafeína durante o processo de secagem e os teores de cafeína obtido em todas as amostras foi próximo ao valor do extrato comercial. Esse resultado é significativo uma vez que no extrato comercial é frequentemente necessário fazer a adição de cafeína de outras fontes para atender critérios de qualidade do produto. Isso acontece porque a cafeína, que está presente em elevada concentração nas folhas da *Ilex paraguariensis* sofre degradação nas diversas etapas do processamento que fazem utilização de temperaturas elevadas, como demonstrado por diversos autores (ESMELINDRO *et al.*, 2002; ISOLABELLA *et al.*, 2010; MALLMANN, 2018; SCHMALKO; ALZAMORA, 2001).

Desse modo, o desenvolvimento de processos que minimizem a degradação da cafeína pode gerar grande economia para a indústria eliminando a necessidade de repor o teor de cafeína do extrato que é, atualmente, degradado/perdido durante o processamento industrial a elevadas temperaturas.

No entanto, é importante destacar que são necessários mais estudos focados na técnica de secagem em camada de espuma aplicados ao extrato de erva-mate. A otimização das condições de processo e avaliação econômica são elementos importantes para verificar a viabilidade de aplicação da técnica em escala industrial e possível redução nos custos de produção do extrato em relação à técnica de *spray drying* utilizada tradicionalmente.

4.4.5. Atividade antioxidante

Devido à complexidade da composição das matrizes alimentares e da natureza da atividade antioxidante é importante realizar a sua quantificação através de dois ou mais métodos (TAVARES *et al.*, 2019). Desse modo, os resultados de atividade antioxidante do extrato de erva-mate tostada em pó, de acordo com as três metodologias diferentes aplicadas, estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Atividade antioxidante (FRAP, DPPH e ABTS) dos extratos secos produzidos sob diferentes métodos/condições de secagem.

Amostra	FRAP	DPPH	ABTS
Comercial	1437 ± 63 ^a	1312 ± 81 ^a	648 ± 53 ^a
Liofilizada	1248 ± 40 ^{bc}	1160 ± 49 ^b	475 ± 54 ^b
CE-40	1253 ± 22 ^{bc}	1075 ± 46 ^b	681 ± 65 ^a
CE-50	1263 ± 52 ^b	1097 ± 108 ^b	635 ± 82 ^a
CE-60	1205 ± 5 ^c	1125 ± 54 ^b	504 ± 50 ^b

Os resultados das três metodologias de atividade antioxidante estão expressos em (μmol equivalente de Trolox.g⁻¹ de extrato b.s.). Os resultados estão expressos como a média das triplicatas \pm desvio padrão. Letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Duncan ($p < 0,05$).

Produtos liofilizados são frequentemente utilizados como amostra controle na verificação da qualidade de produtos desidratados. Essa técnica produz, em geral, produtos com qualidade superior em relação a processos que fazem uso de temperaturas elevadas, sendo sua utilização em larga escala restringida somente pelos elevados custos de processo (RATTI, 2009). No presente estudo, o valor de atividade antioxidante, obtido tanto pelo método FRAP quanto DPPH, das amostras obtidas por secagem em camada de espuma não diferiu significativamente ($p > 0,05$) da amostra liofilizada e diferiu significativamente ($p < 0,05$) da amostra comercial. A metodologia de ABTS

resultou em valores de atividade antioxidante semelhantes entre as amostras CE-40 e CE-50 e a amostra comercial, enquanto a atividade antioxidante da amostra CE-40 não diferiu significativamente da amostra CV-L. Esses resultados diferiram dos apresentados por Tavares *et al.* (2019) e Cól *et al.* (2021).

Tavares *et al.* (2019) aplicaram tanto FRAP quanto DPPH para quantificação da atividade antioxidante de suco de uva desidratado por secagem convectiva em camada de espuma. Os autores observaram uma redução na atividade antioxidante de todas as amostras desidratadas por secagem convectiva em camada de espuma em comparação com a amostra liofilizada. A mesma tendência foi reportada por Cól *et al.* (2021) para a atividade antioxidante da polpa de bacaba quantificada pelo método ORAC (*Oxygen Radical Absorbance Capacity*). Dessa maneira, os valores próximos de atividade antioxidante das amostras submetidas aos dois métodos avaliados neste trabalho podem estar correlacionados com uma redução expressiva da atividade antioxidante do extrato causada pelo maior tempo de exposição da amostra à luz durante a liofilização. Esse fator combinado com a formação de uma camada de espuma durante o congelamento a vácuo, que aumentou a superfície do material exposto, e com o prolongado tempo de secagem provavelmente resultaram em uma perda de atividade antioxidante equivalente à redução observada para a secagem em camada de espuma.

Os resultados encontrados para atividade antioxidante do extrato de erva-mate tostada determinada pelo método DPPH ficaram na faixa de 1075 a 1312 $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$. Esses resultados foram semelhantes aos reportados por Duarte *et al.* (2020) também para extrato de erva-mate tostada (872,74 - 1047,04 $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$). Os autores avaliaram a atividade antioxidante dos extratos obtidos a partir de diferentes genótipos da *Ilex paraguariensis*, cujas folhas foram submetidas a dois tratamentos: com e sem torrefação, os quais correspondem à erva-mate tostada e erva-mate verde, respectivamente. A torrefação diminuiu de forma significativa ($p < 0,05$) a atividade antioxidante do extrato determinada tanto pela metodologia DPPH quanto ABTS. Os valores de atividade antioxidante obtidos pelos autores através da metodologia ABTS foram maiores do que os obtidos por DPPH. Esses resultados se diferenciam dos resultados do presente trabalho, no qual os valores de atividade antioxidante obtidos por DPPH (1075 -

1312 $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$) foram maiores em relação aos obtidos pela metodologia ABTS (475 - 681 $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$).

Os maiores valores de atividade antioxidante do extrato de erva-mate tostada foram obtidos pelo método FRAP (1205 - 1437 $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$), e ambos os resultados da metodologia FRAP quanto DPPH apresentaram uma correlação com a capacidade redutora total do extrato. Os resultados de atividade antioxidante para o extrato de erva-mate obtidos pela metodologia de redução do radical ABTS, por sua vez, não seguiram a mesma tendência da CRT e apresentaram os menores valores dentre as três técnicas avaliadas. Valores menores de atividade antioxidante obtidos com a metodologia ABTS em relação à metodologia FRAP também foram observados por Ferreira (2017), que estudou secagem em camada de espuma de polpa de jabuticaba. Os valores obtidos para FRAP (380,25 - 932,08 $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$) foram consideravelmente maiores que os do ABTS (16,96 - 37,34 $\mu\text{mol TE.g}^{-1}$). Tavares *et al.* (2019) obtiveram resultados semelhantes ao comparar as metodologias de FRAP e DPPH para a quantificação da atividade antioxidante de suco de uva em pó. Os valores de atividade antioxidante obtidos, tanto para as amostras desidratadas por secagem convectiva em camada de espuma quanto a amostra liofilizada, foram maiores pelo método FRAP do que pela metodologia DPPH. Hornung *et al.* (2020) estudaram a aplicação de extratos de frutos de *Ilex paraguariensis* na produção de filmes biodegradáveis de amido de milho de modo a incorporar a atividade antioxidante do extrato para maior preservação de alimentos contra o estresse oxidativo. O potencial antioxidante dos filmes preparados a partir de diferentes extratos foi determinado através de três metodologias (DPPH, FRAP e ABTS) e expresso em mmol equivalente de trolox. Os maiores valores foram encontrados pelos autores através do método DPPH e FRAP. Para o método ABTS, os valores foram substancialmente menores, assim como os encontrados no presente trabalho.

Por fim, os elevados valores de atividade antioxidante encontrados para todas as amostras confirmam o elevado potencial antioxidante do extrato em pó de erva-mate tostada. Desse modo, é possível observar que o extrato de erva-mate tostada, assim como o extrato da erva-mate verde, apresenta potencial para aplicação no desenvolvimento de produtos fitoterápicos e nutracêuticos.

5. CONCLUSÕES

O extrato de erva-mate apresenta capacidade de formação de espuma mesmo sem a adição de agentes espumantes. Foi possível obter a formação de uma espuma com elevado percentual de expansão a partir do extrato de erva-mate tostada, e uma alta concentração de sólidos solúveis no extrato proporcionou uma elevada estabilidade à espuma. A espuma com melhores condições de percentual de expansão e estabilidade foi a espuma obtida a partir do extrato concentrado (53 °Brix) e sem a adição de agente espumante.

O processo de secagem em camada de espuma é uma alternativa eficiente para a desidratação do extrato de erva-mate tostada, sendo outra opção para o processamento para obtenção do extrato solúvel. A combinação de maior temperatura (60 °C) e menor espessura de camada (10 mm) avaliadas resultou no menor tempo de secagem da amostra. Todas as etapas de liofilização podem ser realizadas em um mesmo equipamento ao aplicar o congelamento a vácuo à matriz. Diferentes técnicas de secagem, assim como diferentes condições de temperaturas aplicadas à desidratação do extrato apresentam efeitos diversos nas propriedades do extrato seco.

Ademais, essa dissertação contribui com o trabalho que vem sendo realizado pelo grupo de pesquisa na área de congelamento a vácuo, assim como na experiência de pesquisadores do mesmo programa de pós-graduação que vêm trabalhando no desenvolvimento tecnológico relacionado ao processamento e elaboração produtos derivados da erva-mate.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram a possibilidade de aplicação de uma nova técnica de secagem na desidratação do extrato de erva-mate tostada, e através destes, emergem questões que podem ser esclarecidas e/ou aprofundadas em trabalhos futuros, como:

- Aplicação da técnica de secagem em camada de espuma no extrato de erva-mate verde e verificação de como a matriz se comporta de maneira diferente.
- Otimização das condições (velocidade e tempo de batimento) para formação de espuma do extrato de erva-mate.
- Comparação dos métodos de liofilização em camada de espuma e liofilização com congelamento a vácuo como etapa inicial.
- Otimização das condições de processo (temperatura, velocidade de circulação de ar, espessura de camada) da secagem em camada de espuma do extrato
- Investigar a intensificação das taxas de secagem através de técnicas como vácuo e/ou micro-ondas.
- Realização de análises mais aprofundadas no extrato seco através da secagem em camada de espuma para avaliação da qualidade do produto desidratado, como microscopia eletrônica de varredura e calorimetria exploratória diferencial.
- Estudar a viabilidade da aplicação do extrato de erva-mate em pó como agente espumante em outras matrizes alimentares.

REFERÊNCIAS

- ANESINI, Claudia *et al.* Study of the participation of caffeine and polyphenols on the overall antioxidant activity of mate (*Ilex paraguariensis*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 299–304, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.06.015>
- AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 19th eded. Washington, DC, 2012.
- ARÇARI, Demétrius Paiva *et al.* Effect of mate tea (*Ilex paraguariensis*) supplementation on oxidative stress biomarkers and LDL oxidisability in normo- and hyperlipidaemic humans. **Journal of Functional Foods**, v. 3, n. 3, p. 190–197, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2011.04.001>
- ARSDEL, Van; WALLACE, B. **Food dehydration**. Westport, Connecticut: Avi Publishing, 1964.
- ASHIHARA, Hiroshi; SUZUKI, Takeo. Distribution and biosynthesis of caffeine in plants. **Frontiers in Bioscience**, [s. l.], v. 9, n. October, p. 1864–1876, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.2741/1367>
- AZIZPOUR, Mehran; MOHEBBI, Mohebbat; KHODAPARAST, Mohammad Hosein Haddad. Effects of foam-mat drying temperature on physico-chemical and microstructural properties of shrimp powder. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 34, p. 122–126, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.01.002>
- BAPTISTA, Rami Fanticelli. **Avaliação da qualidade interna de ovos de codorna (*Coturnix coturnix japonica*) em função da variação da temperatura de armazenamento**. 2002. - Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2002.
- BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V.; JULIANO, Pablo. Desorption Phenomena in Food Dehydration Processes. *In*: BARBOSA-CÁNOVAS, Gustavo V. *et al.* (org.). **Water Activity in Foods: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. p. 425–452. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118765982.ch17>
- BENZIE, Iris; STRAIN, John J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the assay. **Analytical biochemistry**, v. 239, n. 1, p. 70–76, 1996.
- BERTÉ, Kleber A.S. *et al.* Chemical composition and antioxidant activity of yerba-mate (*Ilex paraguariensis* A.St.-Hil., Aquifoliaceae) extract as obtained by spray drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 10, p. 5523–5527, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf2008343>
- BERTÉ, Kleber A.S. **Tecnologia Da Erva-Mate Solúvel**. 2011. - Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

BERTÉ, Kleber Alves Santos *et al.* Desenvolvimento de gelatina funcional de erva-mate. **Ciencia Rural**, v. 41, n. 2, p. 354–360, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782011000200029>

BLIGH, E. Graham; DYER, W. Justin. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911–917, 1959.

BLOIS, Marsden. Antioxidant Determination by the Use of a Stable Free Radical. **Nature**, v. 181, p. 1199–1200, 1958.

BOJIĆ, Mirza *et al.* Determination of flavonoids, phenolic acids, and xanthines in mate tea (*Ilex paraguariensis* St.-Hil.). **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2013, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/658596>

BRACESCO, N. *et al.* Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: Minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 136, n. 3, p. 378–384, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jep.2010.06.032>

BRANCO, Ivanise Guilherme *et al.* Drying kinetics and quality of uvaia (*Hexachlamys edulis* (O. Berg)) powder obtained by foam-mat drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 7, p. 1703–1710, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/ijfs.13145>

BRAND-WILLIAMS, Wendy; CUVÉLIER, Marie-Elisabeth; BERSET, C. L. W. T. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT - Food Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA**. Resolução da diretoria colegiada-RDC nº277, de setembro de 2005. Estabelece o regulamento técnico para café, cevada, chá, erva-mate e produtos solúveis. Diário Oficial da União, DF, 22 de dezembro de 2005.

BRYGIDYR, A.M.; RZEPECKA, M.A.; MCCONNELL, M.B. Characterization and Drying of Tomato Paste Foam by Hot Air and Microwave Energy. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 10, n. 4, p. 313–319, 1977. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s0315-5463\(77\)73553-9](https://doi.org/10.1016/s0315-5463(77)73553-9)

BURRIS, Kellie P. *et al.* Aqueous extracts of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) as a natural antimicrobial against *Escherichia coli* O157:H7 in a microbiological medium and pH 6.0 apple juice. **Journal of Food Protection**, v. 75, n. 4, p. 753–757, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-11-214>

CAI, Y. Z.; CORKE, H. Production and properties of spray-dried *Amaranthis* Betacyanin Pigments. **Sensory and Nutritive Qualities of Food**, v. 65, n. 6, p. 1248–1252, 2000.

ÇAKMAK, Hülya. Evaluation of foam-mat drying behaviour of crab apple (*Malus floribunda*) fruit juice and powder quality. **Gida**, v. 45, n. 3, p. 530–543, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.15237/gida.gd20010>

CAMPBELL, Grant M.; MOUGEOT, Estelle. Creation and characterisation of

aerated food products. **Trends in Food Science and Technology**, v. 10, n. 9, p. 283–296, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(00\)00008-X](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(00)00008-X)

CANO-CHAUCA, Milton *et al.* Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 6, n. 4, p. 420–428, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2005.05.003>

CANTERI, M. G. *et al.* SAMS - Agri: Sistema para análise e separação de médias em experimentos agrícolas pelos métodos Scoft-Knott, Tukey e Duncan. **Revista Brasileira de Agrocomputação**, v. 1, n. 2, p. 18–24, 2001.

CANTO, Gizele Scotti do. **Avaliação físico-química e tecnológica da fração saponosídica dos frutos de Ilex paraguariensis A. St. Hil.: potencialidade como adjuvante espumógeno**. 2007. - Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CAPARINO, O. A. *et al.* Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine “Carabao” var.) powder. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 1, p. 135–148, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.01.010>

CARVALHO, M. S. **Produção De Polpa De Abóbora Em Pó Pelo Processo De Secagem Em Leito De Espuma**. 2014. - Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, Minas Gerais, 2014. Disponível em: <https://locus.ufv.br//handle/123456789/3676>

CASAL, S.; OLIVEIRA, M. Beatriz; FERREIRA, Margarida A. HPLC/diode-array applied to the thermal degradation of trigonelline, nicotinic acid and caffeine in coffee. **Food Chemistry**, v. 68, n. 4, p. 481–485, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(99\)00228-9](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(99)00228-9)

CHAICOUSKI, Adeline *et al.* Determinação da quantidade de compostos fenólicos totais presentes em extratos líquido e seco de era-mate (*Ilex paraguariensis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 33–41, 2014.

CLARKE, R J; MACRAE, R. **Coffee - Volume 1: Chemistry**. London: Elsevier Science Publishers LTD, 1985.

CÓL, Carla Dettenborn de *et al.* Foam-mat drying of bacaba (*Oenocarpus bacaba*): Process characterization, physicochemical properties, and antioxidant activity. **Food and Bioproducts Processing**, v. 126, p. 23–31, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.12.004>

COLOMBO, V; NUÑEZ, R. Cafeína y pigmentos vegetales. Observaciones experimentales de importância para los procesos de la yerba mate. *In*: CONTRIBUCIÓN A LA BIBLIOGRAFÍA DE LA YERBA MATE. Buenos Aires: Buenos Aires, 1983. p. 144.

CONFORTI, Andrea S.; GALLO, María E.; SARAVÍ, Fernando D. Yerba Mate

(*Ilex paraguariensis*) consumption is associated with higher bone mineral density in postmenopausal women. **Bone**, v. 50, n. 1, p. 9–13, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bone.2011.08.029>

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2. ed. Oxford: Claredon Press, 1975.

CRUZ, Welliton Fagner da. **Obtenção de polpa de goiaba (*Psidium guajava* L.) em pó pelo método de secagem em camada de espuma**. 2013. - Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2013.

DARNIADI, Sandi; HO, Peter; MURRAY, Brent S. Comparison of blueberry powder produced via foam-mat freeze-drying versus spray-drying: evaluation of foam and powder properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, n. 5, p. 2002–2010, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.8685>

DE MARIA, Carlos A.B.; MOREIRA, Ricardo F.A. Cafeína: Revisão sobre métodos de análise. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 99–105, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000100021>

DEHGANNYA, Jalal *et al.* Influence of foam thickness on production of lime juice powder during foam-mat drying: Experimental and numerical investigation. **Powder Technology**, v. 328, p. 470–484, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.034>

DELADINO, Lorena *et al.* Major Phenolics in Yerba Mate Extracts (*Ilex paraguariensis*) and Their Contribution to the Total Antioxidant Capacity. **Food and Nutrition Sciences**, v. 04, n. 08, p. 154–162, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.4236/fns.2013.48a019>

DUARTE, Manoela Mendes *et al.* Caffeinated and decaffeinated mate tea: Effect of toasting on bioactive compounds and consumer acceptance. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 15, n. 3, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5039/agraria.v15i3a8513>

EASTMAN, James E.; MOORE, Carl O. **Cold-water-soluble granular starch for gelled food compositions**. Concessão: 1984.

EL-SALAM, Ekram Abd El-Salam Abd; ALI, Afaf Mohammed; HAMMAD, Karima Said. Foaming process optimization, drying kinetics and quality of foam mat dried papaya pulp. **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, n. 4, p. 1449–1461, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04657-2>

ESMELINDRO, Maria Carolina *et al.* Caracterização físico-química da erva mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** v. 22, n. 2, p. 199–204, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0101-20612002000200016>

FALADE, Kolawole O.; OMOJOLA, Bukola S. Effect of processing methods on physical, chemical, rheological, and sensory properties of okra (*Abelmoschus esculentus*). **Food and Bioprocess Technology** v. 3, n. 3, p. 387–394, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-008-0126-2>

FELLOWS, P. J. **Food Processing Technology-Principles and Practice**. 4th ed.ed. Woodhead Publishing, 2017. ISSN 1098-6596.

FENOGLIO, Daniela *et al.* Active food additive based on encapsulated yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extract: effect of drying methods on the oxidative stability of a real food matrix (mayonnaise). **Journal of Food Science and Technology**, v. 58, n. 4, p. 1574–1584, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04669-y>

FERREIRA, Mário Nogueira. **Estudo da secagem de jabuticaba (polpa e casca) pelo método de camada de espuma**. 43 f. 2017. - Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Goiás. Goiânia, Goiás, 2017. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/7962/5/Dissertação - Mário Nogueira Ferreira - 2017.pdf>

FRANCO, Talita Szlapak. **Desidratação de suco de yacon pelo método de camada de espuma**. 2015. - Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, 2015.

FRANCO, Talita Szlapak *et al.* Effects of foam mat drying on physicochemical and microstructural properties of yacon juice powder. **LWT - Food Science and Technology**, v. 66, p. 503–513, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.11.009>

GERKE, Isabel B.B. *et al.* Clarification of crude extract of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) by membrane processes: Analysis of fouling and loss of bioactive compounds. **Food and Bioproducts Processing**, v. 102, p. 204–212, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.12.008>

GERKE, Isabel Boger Bubans *et al.* Solid–liquid extraction of bioactive compounds from yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves: Experimental study, kinetics and modeling. **Journal of Food Process Engineering**, v. 41, n. 8, p. 1–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpe.12892>

GHIO, S.; BARRESI, A. A.; ROVERO, G. A comparison of evaporative and conventional freezing prior to freeze-drying of fruits and vegetables. **Food and Bioproducts Processing**, v. 78, n. 4, p. 187–192, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1205/09603080051065287>

GODOY, Rossana Catie Bueno de *et al.* Chewing gums with yerba mate and different flavors: An initial study with consumers. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 2, p. 1–12, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpp.15175>

GOMES, Jaqueline Vieira Piovezana *et al.* Comparison of bioactive compounds and nutrient contents in whey protein concentrate admixture of turmeric extract produced by spray drying and foam mat drying. **Food Chemistry**, v. 345, n. November 2020, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128772>

GOULA, Athanasia M.; ADAMOPOULOS, Konstantinos G.; KAZAKIS, Nikolaos

A. Influence of spray drying conditions on tomato powder properties. **Drying Technology**, v. 22, n. 5, p. 1129–1151, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/DRT-120038584>

GRIS, Cintia Cassia Tonieto *et al.* In vitro digestibility and stability of encapsulated yerba mate extract and its impact on yogurt properties. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 2, p. 2000–2009, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11694-020-00788-4>

GUIMARÃES, Karlla Mary Araújo; FIGUEIRÊDO, Rossana Maria Feitosa de; QUEIROZ, Alexandre José de Melo. FOAM - MAT DRYING KINETICS OF KEITT MANGO PULP 1. **Revista Caatinga**, v. 30, n. 1, p. 172–180, 2017.

HARDY, Z.; JIDEANI, V. A. Foam-mat drying technology: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 12, p. 2560–2572, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1020359>

HEČIMOVIĆ, Ivana *et al.* Comparative study of polyphenols and caffeine in different coffee varieties affected by the degree of roasting. **Food Chemistry**, v. 129, n. 3, p. 991–1000, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.059>

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

HORNUNG, Polyanna Silveira *et al.* Sustainable Use of *Ilex paraguariensis* Waste in Improving Biodegradable Corn Starch Films' Mechanical, Thermal and Bioactive Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 6, p. 1696–1709, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01723-w>

IBGE. **Produção Agrícola Municipal. Tabela 5457 - Área plantada ou destinada à colheita, área colhida, quantidade produzida, rendimento médio e valor da produção das lavouras temporárias e permanentes.** 2020a. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457>. Acesso em: 4 mar. 2020.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura. Tabela 289 - Quantidade produzida e valor da produção na extração vegetal, por tipo de produto extrativo.** 2020b. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/289>. Acesso em: 4 mar. 2020.

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

JAKUBCZYK, E; GONDEK, E; TAMBOR, K. Characteristics of selected functional properties of apple powders obtained by the foam-mat drying method. *In:* , 2011, Atenas, Grécia. **ICEF 11 International Congress on Engineering and Food.** Atenas, Grécia: International Association of Engineering and Food, 2011.

JINAPONG, Nakarin; SUPHANTHARIKA, Manop; JAMNONG, Pimon. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 2, p. 194–205, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.032>

JUNIOR, Euclides Lara Cardozo; MORAND, Christine. Interest of mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) as a new natural functional food to preserve human cardiovascular health - A review. **Journal of Functional Foods**, v. 21, p. 440–454, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.12.010>

KADAM, Dattatreya M.; BALASUBRAMANIAN, S. Foam mat drying of tomato juice. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, n. 4, p. 488–495, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1745-4549.2010.00492.x>

KAREL, Marcus; LUND, Daryl. **Physical Principles of Food Preservation**. 2nd ed.ed. New York: Marcel Dekker, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9780203911792>

KARIM, A. Abd; WAI, C. Chee. Foam-mat drying of starfruit (*Averrhoa carambola* L.) purée. Stability and air drying characteristics. **Food Chemistry**, v. 64, n. 3, p. 337–343, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00119-8](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00119-8)

KRAMER, Martin; SENNHENN, Bernd; LEE, Geoffrey. Freeze-drying using vacuum-induced surface freezing. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 91, n. 2, p. 433–443, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.10035>

KRASAEKOOPT, W; BHATIA, S. Production of Yogurt Powder Using Foam-Mat Drying. **Au Journal of Technology**, v. 15, n. 3, p. 166–171, 2012.

KUDRA, T.; RATTI, C. Foam-mat drying: Energy and cost analyses. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 48, p. 27–32, 2006.

LABELLE, R. L. Characterization of foam for foam-mat drying. **Food Technology**, v. 20, n. 8, p. 1065, 1966.

LARRAURI, José A.; RUPÉREZ, Pilar; SAURA-CALIXTO, Fulgencio. Effect of Drying Temperature on the Stability of Polyphenols and Antioxidant Activity of Red Grape Pomace Peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 1390–1393, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf960282f>

LAZZAROTTO, Simone Rosa da Silveira *et al.* Corn starch incorporated with freeze-concentrated *Ilex paraguariensis* extracts: a potential nutraceutical product. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, p. 1–6, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09971-7>

LEWIS, W. Km. The rate of drying solid materials. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 427–432, 1921.

LIMA, Isabela Ferrari Pereira *et al.* Development of an innovative nutraceutical fermented beverage from herbal mate (*Ilex paraguariensis* A.St.-Hil.) extract. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 1, p. 788–800, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijms13010788>

LIN, Chih-Yi *et al.* Supplementation with Mix of Garcinia cambogia Extract, Yerba Mate Extract, and Guarana Extract Lowers Body Fat but has no Effects on High-Density Lipoprotein Cholesterol Level. **Obesity Research - Open Journal**, v. 5, n. 1, p. 5–10, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.17140/oroj-5-134>

LUTZ, Adolfo. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. IVed. São Paulo: Núcleo de Informação e Tecnologia, 2008.

MALLMANN, Milena. **Industrialização sobre os compostos fenólicos e compostos metilxantinas da erva-mate industrialização sobre os compostos fenólicos matilxantinas da erva-mate**. 2018. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

MARQUES, Gutto Monzelle Rios; ARRUDA, Rosa Sampaio de; SILVA, Arienilmar Araújo Lopes da. Secagem de caldo de cana em leito de espuma e avaliação sensorial do produto. **Brazilian Journal of Food Research**, v. 7, n. 2, p. 16–29, 2016.

MELLO, Beatriz C.B.S.; PETRUS, José Carlos Cunha; HUBINGER, Miriam Dupas. Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration. **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 4, p. 533–539, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.08.040>

MOUNIR, Sabah. Foam Mat Drying. *In*: DRYING TECHNOLOGY FOR FOODS. 2017. p. 171–191. *E-book*.

MUJUMDAR, A. S. Drying Fundamentals. *In*: INDUSTRIAL DRYING OF FOODS. London: Chapman & Hall, 1997.

NEGRÃO-MURAKAMI, Aureanna N. *et al.* Influence of DE-value of maltodextrin on the physicochemical properties, antioxidant activity, and storage stability of spray dried concentrated mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 79, p. 561–567, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.002>

NETO, Adeval Alexandre Cavalcante. **Desidratação de Cuxá em Leito de Espuma – Avaliação da Cinética de Secagem e da Qualidade do Produto em Pó**. 2017. - Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2017.

PAGE, G. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. 1989. - Purdue University, 1989.

PERRY, John Howard; PERRY, Robert H.; GREEN, Don W. Physical and Chemical Data. *In*: PERRY'S CHEMICAL ENGINEERS' HADBOOK. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997. p. 96.

PUANGPRAPHANT, Sirima; BERHOW, Mark A.; DE MEJIA, Elvira Gonzalez. Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hilaire) saponins induce caspase-3-dependent apoptosis in human colon cancer cells in vitro. **Food Chemistry**, v. 125, n. 4, p.

1171–1178, 2011. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.10.023>

RACANICCI, Aline M.C.; DANIELSEN, Bente; SKIBSTED, Leif H. Mate (*Ilex paraguariensis*) as a source of water extractable antioxidant for use in chicken meat. **European Food Research and Technology**, v. 227, n. 1, p. 255–260, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00217-007-0718-5>

RAHARITSIFA, Narindra; RATTI, Cristina. Foam-mat freeze-drying of apple juice part 1: Experimental data and ann simulations. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, p. 268–283, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.2009.00400.x>

RATTI, C. **Advances in Food Dehydration**. New York: CRC Press, 2009.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 4, p. 311–319, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00228-4)

RATTI, C.; KUDRA, T. Drying of foamed biological materials: Opportunities and challenges. **Drying Technology**, v. 24, n. 9, p. 1101–1108, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/07373930600778213>

RE, Roberta *et al.* Antioxidant Activity Applying an Improved ABTS Radical Cation Decolorization Assay. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 26, p. 1231–1237, 1999.

REIS, Felipe Richter; MORAES, Ana Carolina Sales de; MASSON, Maria Lucia. Impact of Foam-Mat Drying on Plant-Based Foods Bioactive Compounds: a Review. **Plant Foods for Human Nutrition**, v. 76, n. 2, p. 153–160, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11130-021-00899-3>

RIACHI, Liza Ghassan *et al.* Effect of light intensity and processing conditions on bioactive compounds in maté extracted from yerba mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.). **Food Chemistry**, v. 266, n. June, p. 317–322, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.06.028>

ROCHA, Carolina Tatagiba *et al.* Effect of different drying methods on physical-chemical characteristics and drying time of mixed açaí, strawberry and acerola pulp. *In: TECNOLOGIA DE ALIMENTOS - TÓPICOS FÍSICOS, QUÍMICOS E BIOLÓGICOS - VOLUME 2. 1ª ed.ed.* Guarujá: Editora Científica Digital, 2020. p. 205–220.

SALAH, Mohammad Reza; MOHEBBI, Mohebbat; TAGHIZADEH, Masoud. Foam-Mat Drying of Cantaloupe (*Cucumis melo*): Optimization of Foaming Parameters and Investigating Drying Characteristics. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 39, n. 6, p. 1798–1808, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpp.12414>

SATOH, Isao; FUSHINOBU, Kazuyoshi; HASHIMOTO, Yu. Freezing of a water due to evaporation - heat transfer dominating the evaporation-freezing phenomena and the effect of boiling on freezing characteristics. **International**

Journal of Refrigeration, v. 25, n. 2, p. 226–234, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(01\)00083-4](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(01)00083-4)

SCHMALKO, Miguel E.; ALZAMORA, Stella M. Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba maté processing. **Drying Technology**, v. 19, n. 3–4, p. 599–610, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/DRT-100103937>

SEERANGURAYAR, T. *et al.* Effect of carrier agents on flowability and microstructural properties of foam-mat freeze dried date powder. **Journal of Food Engineering**, v. 215, p. 33–43, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.07.016>

SERAFIM, Rodolfo Angelo. **Efeito da aplicação de extrato de erva-mate (Ilex paraguariensis) assistido por ultrassom na estabilidade oxidativa de linguiça suína**. 58 f. 2016. - Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

SILVA, A. C.C.; SCHMIDT, F. C. Vacuum Freezing of Coffee Extract Under Different Process Conditions. **Food and Bioprocess Technology**, v. 12, n. 10, p. 1683–1695, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02314-x>

SILVA, Andressa Carla Cintra da. **Avaliação do congelamento a vácuo como alternativa para a etapa inicial da liofilização de extrato de café**. 52 f. 2019. - Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

SINGLETON, Vernon L; ROSSI, JOseph A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

SOARES, Eliza Caldas. **Caracterização de aditivos para secagem de araçá-boi (Eugenia stipitata Mc Vaugh) em leite de espuma**. 2009. - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2009.

SOUZA, Vinícius Carvalho. **Efeito da liofilização e desidratação em leite de espuma sobre a qualidade do pó de polpa de cupuaçu**. 2011. - Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, Bahia, 2011.

SRAMEK, Martin *et al.* Preparation of High-Grade Powders from Tomato Paste Using a Vacuum Foam Drying Method. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 8, p. E1755–E1762, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12965>

STAPLEY, Andy. Freeze Drying. *In*: EVANS, Judith A. (org.). **Frozen Food Science and Technology**. 1 ed.ed. Blackwell Publishing, 2008. p. 258–285. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781444302325.ch7>

TAVARES, Iasnaia Maria de Carvalho *et al.* BRS Violeta (BRS Rúbea × IAC 1398-21) grape juice powder produced by foam mat drying. Part I: Effect of drying temperature on phenolic compounds and antioxidant activity. **Food Chemistry**,

v. 298, n. February, p. 124971, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.124971>

THUWAPANICHAYANAN, Ratiya; PRACHAYAWARAKORN, Somkiat; SOPONRONNARIT, Somchart. Drying characteristics and quality of banana foam mat. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 4, p. 573–583, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.11.008>

TOLEDO, Romeo T.; SINGH, Rakesh K.; KONG, Fanbin. **Fundamentals of Food Process Engineering (Food Science Text Series)**. 4th ed.ed. New York: Springer, 2018. *E-book*.

TONET, Andressa; ZARA, Ricardo Fiori; TIUMAN, Tatiana Shioji. Atividade biológica e quantificação de compostos bioativos em extrato de erva-mate e sua aplicação em hambúrguer de peixe. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 22, p. 1–12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1981-6723.05418>

YATSU, Francini K.J.; BORGHETTI, Greice S.; BASSANI, Valquiria L. Technological characterization and stability of *Ilex paraguariensis* St. Hil. Aquifoliaceae (maté) spray-dried powder. **Journal of Medicinal Food**, v. 14, n. 4, p. 413–419, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1089/jmf.2010.0044>

ZHISHEN, Jia; MENGCHENG, Tang; JIANMING, Wu. **The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals**. 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(98\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(98)00102-2)

ZOGZAS, N.P; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuff. **Drying Technology**, v. 14, n. 10, p. 37–41, 1996.