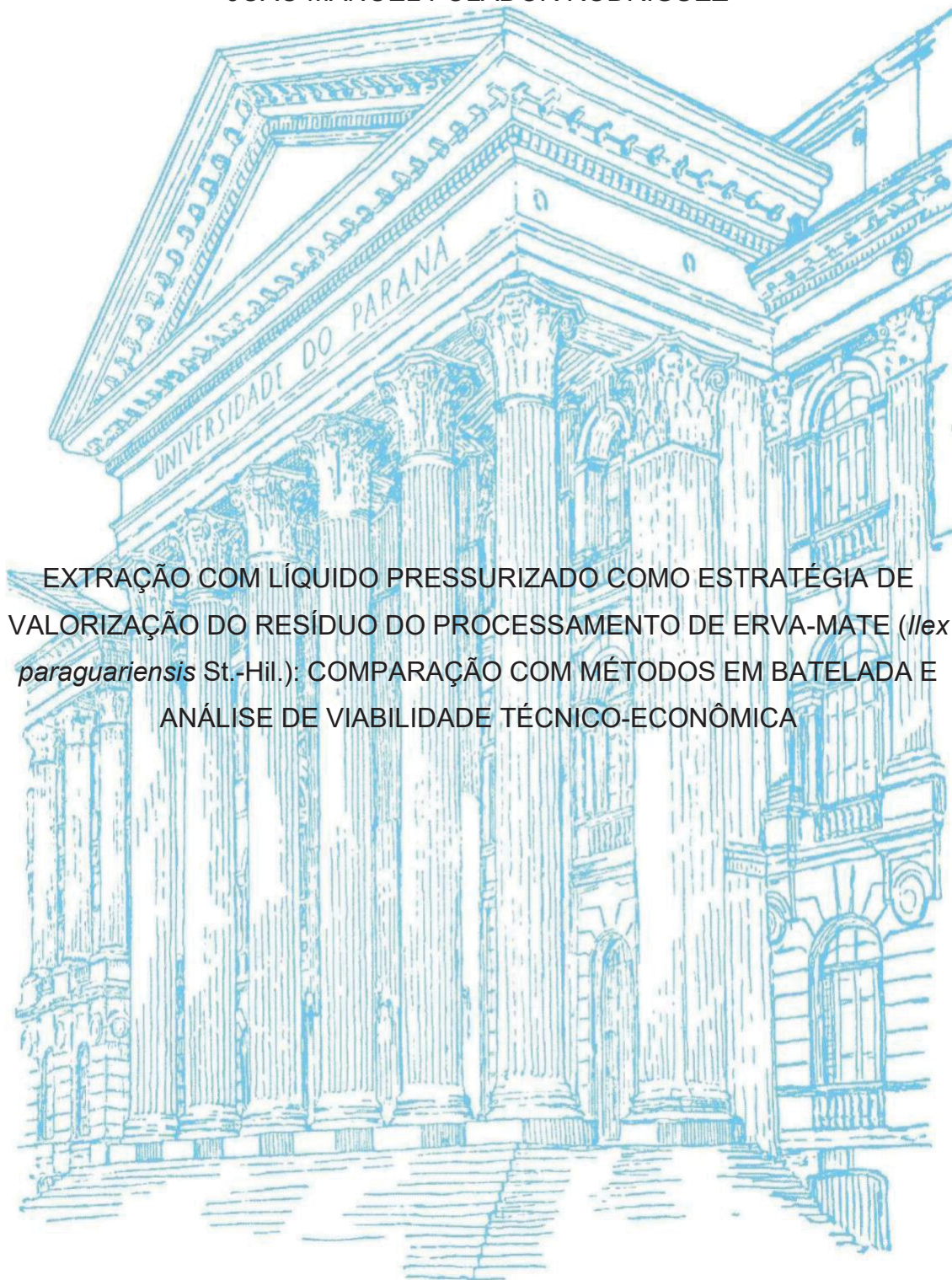


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JOÃO MANOEL FOLADOR RODRIGUEZ



EXTRAÇÃO COM LÍQUIDO PRESSURIZADO COMO ESTRATÉGIA DE
VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE ERVA-MATE (*Ilex
paraguariensis* St.-Hil.): COMPARAÇÃO COM MÉTODOS EM BATELADA E
ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA

CURITIBA

2023

JOÃO MANOEL FOLADOR RODRIGUEZ

EXTRAÇÃO COM LÍQUIDO PRESSURIZADO COMO ESTRATÉGIA DE
VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE ERVA-MATE (*Ilex
paraguariensis* St.-Hil.): COMPARAÇÃO COM MÉTODOS EM BATELADA E
ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva
Coorientadora: Prof. Dra. Roberta Leticia Kruger

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Rodriguez, João Manoel Folador

Extração com líquido pressurizado como estratégia de valorização do resíduo do processamento de erva-mate (*ilex paraguariensis* St.-Hil.): comparação com métodos em batelada e análise de viabilidade técnico-econômica . / João Manoel Folador Rodriguez. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva

Coorientadora: Prof. Dra. Roberta Leticia Kruger

1. Sustentabilidade ambiental. 2. Tecnologia verde. 3. Resíduos orgânicos – Aspectos econômicos. I. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. II. Silva, Vitor Renan da. III. Kruger, Roberta Leticia. IV. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

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 tese de Doutorado de **JOÃO MANOEL FOLADOR RODRIGUEZ** intitulada: **EXTRAÇÃO COM LÍQUIDO PRESSURIZADO COMO ESTRATÉGIA DE VALORIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE ERVA-MATE (Ilex paraguariensis St.-Hil.): COMPARAÇÃO COM MÉTODOS EM BATELADA E ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA**, sob orientação do Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor 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, 14 de Dezembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

18/12/2023 13:49:15.0

VITOR RENAN DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

18/12/2023 12:02:11.0

GRAZIELLE DE OLIVEIRA

Avaliador Externo (null)

Assinatura Eletrônica

18/12/2023 15:36:04.0

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

20/12/2023 10:12:07.0

MICHELE CRISTIANE MESOMO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO-OESTE)

Assinatura Eletrônica

18/12/2023 12:03:57.0

FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

À minha amada mãe, Luciane,
por tudo que fez por mim.
Te amo!

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proporcionar as oportunidades e por ter me dado condições de subir mais um degrau.

À minha querida mãe, Luciane, pelo amor e apoio incondicionais. Se eu cheguei até aqui, você é a responsável!

À minha esposa, Raissa, por todos os momentos compartilhados. Dividir a vida contigo é especial!

À minha querida nona, Lila, por todos os cuidados e sábios conselhos.

Ao meu saudoso nono, Lori, por tudo que me ensinou. Ah, como eu queria que estivesse aqui!

Ao meu orientador, prof. Vitor R. da Silva, por toda sua categoria na solução de problemas e no direcionamento deste trabalho.

À minha coorientadora e amiga, prof. Roberta L. Kruger, por todo o suporte nestes anos. Minha profunda admiração pela pessoa e profissional.

Ao amigo e ex-orientador, Marcos L. Corazza, pela parceria de anos e por ceder a estrutura do LACTA-UFPR.

Aos estimados amigos do DEALI-UNICENTRO pela parceria de sempre e por todos os “cafés com terapia” ao longo deste período.

Aos colegas do LACTA pelo apoio e disponibilidade.

Ao LaPros-UNICENTRO por ceder a estrutura para a realização de parte dos experimentos.

Ao PPGEAL pela oportunidade de realização deste trabalho.

“Vaca não dá leite”
Mario Sérgio Cortella

RESUMO

O processamento industrial da erva-mate gera uma quantidade relevante de resíduos sólidos que é reutilizada de diferentes formas. Entretanto, estas abordagens não valorizam os compostos bioativos presentes neste material. Diante disso, este estudo buscou avaliar o processo de extração com líquido pressurizado (PLE) na obtenção de extratos com propriedades biológicas importantes a partir do resíduo do processamento da erva-mate utilizando água destilada como solvente. De forma complementar, foram avaliadas as técnicas de extração em batelada (BAE) e batelada assistida por ultrassom (UAE). Para avaliar as propriedades biológicas dos extratos, foi mensurado o conteúdo fenólico total (TPC). A composição química e a atividade antioxidante (AA) dos extratos foram analisadas sob condições específicas de operação. As condições que maximizaram o rendimento de TPC na técnica PLE foram utilizadas para estimar o custo de manufatura (COM) para três capacidades de operação: 50, 100 e 500 L. Uma análise de sensibilidade foi realizada considerando diferentes preços de venda do extrato seco. Os resultados obtidos revelaram que a técnica PLE é uma estratégia consideravelmente mais eficiente para extrair compostos bioativos do resíduo do processamento da erva-mate em comparação aos demais métodos testados. O maior TPC (1256,18 mg_{GAE}.100 g_{MS}⁻¹) foi alcançado utilizando a PLE operando a 120 °C, 9 mL.min⁻¹ e 10 MPa. A temperatura de extração afetou significativamente as PLE em termos de características biológicas dos extratos, especialmente o conteúdo fenólico. Os principais compostos recuperados via PLE foram a cafeína, rutina e os ácidos clorogênico e cafeico. O COM reduziu sensivelmente em função do aumento de escala do processo. Os resultados obtidos na análise de sensibilidade sugerem cenários promissores para a venda do extrato seco do resíduo do processamento da erva-mate. As análises realizadas neste trabalho revelaram que a técnica PLE é uma abordagem viável para obter extratos com propriedades biológicas relevantes. Estes resultados podem guiar as indústrias de beneficiamento de erva-mate no sentido de desenvolver produtos de alto valor agregado a partir de um resíduo.

Palavras-chave: valorização de resíduo, tecnologia verde, extração não convencional, sustentabilidade ambiental, geração de valor agregado

ABSTRACT

The yerba mate industrial processing creates a relevant waste quantity, which is reused in different ways. However, these approaches do not value this material's bioactive compounds. To obtain a valuable extract from yerba mate waste, we tested the pressurized liquid extraction (PLE) using distilled water as solvent. Additionally, we evaluated the batch extraction (BAE) and ultrasound assisted extraction (UAE) techniques. To evaluate the biological properties of the extracts, we measured the total phenolic content (TPC). The extracts' chemical composition and antioxidant activity (AA) were analyzed under specific operational conditions. The conditions that maximized the TPC were used to estimate the cost of manufacturing (COM) for three different operational capacities: 50, 100, and 500 L. A sensitivity analysis was performed considering different dry extract selling prices. The results revealed that the PLE method is a strategy considerably more efficient to extract bioactive compounds from the yerba mate process waste than other techniques tested. The best TPC result (1256.18 mg_{GAE}.100 g_{MS}⁻¹) was reached using PLE at 120°C, 9 mL.min⁻¹, and 10 MPa. Temperature significantly influenced all extracts' biological characteristics obtained by PLE, especially the phenolic content. The main compounds recovered by PLE were caffeine, rutin, and chlorogenic and caffeic acids. COM reduced sensibly according to the manufacturing scale increase. The sensitivity analysis results suggest promising scenarios for the yerba mate waste dry extract selling. Our analyses revealed that the PLE technique is a viable approach for obtaining extracts with good biological properties. These results can guide the yerba mate industries to develop higher added-value products from a residue.

Keywords: waste valorization; green technology; non-conventional extraction; environmental sustainability; added-value generation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - (a) VISTA GERAL DA ÁRVORE DE <i>Ilex paraguariensis</i> St.-Hil.; (b) FOLHAS DE <i>Ilex paraguariensis</i> St.-Hil.; (c) FLORES DE <i>Ilex paraguariensis</i> St.-Hil.	19
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE	22
FIGURA 3 - CLASSIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS ANTIOXIDANTES	31
FIGURA 4 - ESQUEMA DO EXTRATOR SOXHLET CONVENCIONAL	39
FIGURA 5 - FENÔMENO DE FORMAÇÃO E COLAPSO DE BOLHAS	40
FIGURA 6- AMOSTRA DO RESÍDUO DE <i>Ilex paraguariensis</i> SUBMETIDO AOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO.....	47
FIGURA 7 - ESQUEMA DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA (BAE) E BATELADA ASSISTIDA POR ULTRASSOM (UAE).....	51
FIGURA 8 - SISTEMA DE EXTRAÇÃO COM LÍQUIDO PRESSURIZADO (PLE)	52
FIGURA 9 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO GLOBAL DAS BAE: GRÁFICO DE PARETO PADRONIZADO PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA (A) TEMPERATURA, (B) VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E (C) RAZÃO SOLUTO-SOLVENTE ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	60
FIGURA 10 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR BAE USANDO (♦) 50 °C/ 100 RPM/ 1:10, (●) 50 °C/ 100 RPM/ 1:20, (●) 50 °C/ 300 RPM/ 1:15, (■) 50 °C/ 500 RPM/ 1:10 E (▲) 50 °C/ 500 RPM/ 1:15.....	61
FIGURA 11 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO GLOBAL DAS UAE: GRÁFICO DE PARETO PADRONIZADO PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA (A) TEMPERATURA, (B) VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E (C) RAZÃO SOLUTO-SOLVENTE ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	66
FIGURA 12 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR UAE USANDO (♦) 60 °C/ 100 RPM/ 1:15, (●) 40 °C/ 500 RPM/ 1:15, (●) 50 °C/ 300 RPM/ 1:15, (■) 60 °C/ 500 RPM/ 1:15 E (▲) 40 °C/ 100 RPM/ 1:15.....	67
FIGURA 13 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (BAE E UAE) DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS BIOATIVOS DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: 60 °C, 300 RPM e 1:20.....	71
FIGURA 14 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO GLOBAL DAS PLE: GRÁFICO DE PARETO PADRONIZADO PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA (A) TEMPERATURA E (B) VAZÃO DE SOLVENTE ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.	73
FIGURA 15 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR PLE USANDO (●) 90	

°C/ 6 mL.min ⁻¹ , (●) 60 °C/ 3 mL.min ⁻¹ , (◆) 120 °C/ 3 mL.min ⁻¹ , (■) 60 °C/ 9 mL.min ⁻¹ E (▲)120 °C/ 9 mL.min ⁻¹	75
FIGURA 16 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÕES (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR PLE. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: (▲) 5 MPa, (●) 10 MPa E (■) 15 MPa. TEMPERATURA DE OPERAÇÃO DE 90 °C E VAZÃO DE SOLVENTE DE 6 mL.min ⁻¹	78
FIGURA 17 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (PLE) DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS BIOATIVOS DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: 6 mL.min ⁻¹ E 10 MPa.	84
FIGURA 18 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE ERVA-MATE	87
FIGURA 19 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA COMPONENTE DO COM PARA O SISTEMA PLE APLICADO NA OBTENÇÃO DO EXTRATO DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE PARA DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).	91
FIGURA 20 - INFLUÊNCIA DO PREÇO DE VENDA DO EXTRATO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE SOBRE OS PRINCIPAIS ÍNDICES DE VIABILIDADE DE PROJETO PARA AS DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONTEÚDO MINERAL DE FOLHAS DE ERVA-MATE NATIVA E PLANTADA.....	26
TABELA 2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E TPC PARA EXTRAÇÕES DE RESÍDUO ERVA-MATE OBTIDOS POR BAE.....	59
TABELA 3 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E TPC PARA EXTRAÇÕES DE RESÍDUO ERVA-MATE OBTIDOS POR UAE.....	65
TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DOS DIFERENTES COMPOSTOS BIOATIVOS DOS EXTRATOS OBTIDOS VIA BAE E UAE.	70
TABELA 5 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E TPC PARA EXTRAÇÕES DE RESÍDUO ERVA-MATE OBTIDOS POR PLE.	74
TABELA 6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E CONCENTRAÇÃO DOS DIFERENTES COMPOSTOS BIOATIVOS DOS EXTRATOS OBTIDOS VIA PLE.	81
TABELA 7 - CUSTOS BASE PARA CADA COMPONENTE DO SISTEMA PLE PARA DIFERENTES ESCALAS (1, 50, 100 E 500 L).	89
TABELA 8 - PARÂMETROS DE ENTRADA, CUSTO SEGMENTADO E CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE PARA DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).....	90
TABELA 9 - ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROCESSO PLE (120 °C, 9 mL.min ⁻¹ e 10 MPa) PARA A OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE RESÍDUOS DO PROCESSO DE ERVA-MATE PARA DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).	93

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 <i>Ilex paraguariensis</i> St.-Hil.	19
3.2 PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE.....	21
3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	25
3.4 ÓLEOS ESSENCIAIS E EXTRATOS	29
3.5 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	30
3.5.1 Métodos de avaliação da atividade antioxidante	33
3.6 EXTRAÇÃO	36
3.6.1 Extração por solventes orgânicos	37
3.6.2 Extração assistida por ultrassom (UAE).....	39
3.6.3 Extração por líquido pressurizado (PLE).....	41
3.7 ANÁLISE DE VIABILIDADE DE PROJETO	43
3.7.1 Viabilidade econômica	43
3.7.2 Parâmetros de rentabilidade.....	44
3.7.3 Análise de sensibilidade	45
3.8 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 PREPARO DA MATÉRIA PRIMA.....	47
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	47
4.2.1 Densidade da partícula	48
4.2.2 Porosidade do leito	48
4.3 EXTRAÇÕES	49
4.3.1 Extração clássica	49

4.3.2 Extração em batelada (BAE)	49
4.3.3 Extração em batelada assistida por ultrassom (UAE)	50
4.3.4 Extração com líquido pressurizado (PLE)	51
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS	53
4.4.1 Conteúdo fenólico total	53
4.4.2 Composição química.....	53
4.4.3 Atividade antioxidante total	54
4.5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO PLE	54
4.5.1 Aumento de escala do processo	54
4.5.2 Parâmetros de avaliação econômica	55
4.5.3 Análise de sensibilidade	56
4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 EXTRAÇÃO EM BATELADA (BAE)	58
5.1.1 Efeito da temperatura	58
5.1.2 Efeito da velocidade de agitação.....	62
5.1.3 Efeito da razão soluto-solvente	63
5.2 EXTRAÇÃO EM BATELADA ASSISTIDA POR ULTRASSOM (UAE)	64
5.2.1 Efeito da temperatura	64
5.2.2 Efeito da velocidade de agitação.....	67
5.2.3 Efeito da razão soluto-solvente	68
5.3 EXTRAÇÃO COM LÍQUIDO PRESSURIZADO (PLE)	72
5.3.1 Efeito da temperatura e da vazão do solvente	72
5.3.2 Efeito da pressão	77
5.3.3 Efeito do período de extração estática.....	78
5.3.4 Efeito da granulometria da amostra	79
5.3.4 Efeito da temperatura na composição química dos extratos.....	81
5.3.5 Efeito da temperatura sobre a atividade antioxidante (AA) dos extratos	85
5.4 AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO PLE	87
5.4.1 Produtividade e custo de manufatura (COM).....	88

5.4.2 Análise de sensibilidade	91
6 CONCLUSÃO	94
REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Os extratos obtidos da erva-mate apresentam várias propriedades benéficas à saúde (Heck e de Mejia, 2007). A erva-mate é o principal produto obtido da planta *Ilex paraguariensis* St.-Hil. e é amplamente consumida na forma de bebida em diferentes países da América do Sul (Colpo *et al.*, 2016). O aumento da popularidade a nível mundial desta planta é devido à variedade de componentes bioativos presentes em sua composição, o que promove diferentes efeitos estimulantes, energéticos e promotores de saúde. Os benefícios à saúde já reportados incluem as atividades antimicrobiana, antioxidante, anti-inflamatória, antidiabética, anticâncer, antiobesidade e diurética (Heck e de Mejia, 2007; Orjuela-Palacio, Zamora e Lanari, 2014). Os principais compostos bioativos da erva-mate são os alcaloides (caféina e teobromina), saponinas, flavonoides (rutina e quercetina) e compostos fenólicos (ácidos clorogênico e cafeico) (Gerke *et al.*, 2017; Lima, 2010).

O processamento da *I. paraguariensis* gera uma quantidade considerável de resíduo. A fim de preservar a maior parte das propriedades da erva-mate *in natura*, a matéria-prima é submetida a diferentes operações, tais como sapeco, secagem, cancheamento e estacionamento (Esmelindro *et al.*, 2002; Ramallo, Lovera e Schmalko, 2010). Comercialmente, o produto final é composto por folhas e pequenos galhos. A produção brasileira é estimada em aproximadamente 600.000 t por ano (IBGE, 2022) e uma parte importante deste montante é classificada como resíduo por não apresentar características granulométricas apropriadas (Gonçalves *et al.*, 2007). Este resíduo contém uma composição similar à da erva-mate, mas é frequentemente subutilizado. Desta forma, um desafio chave é encontrar uma maneira viável para agregar valor econômico ao resíduo do processamento da erva-mate. Este cenário impulsiona a aplicação de técnicas de extração como alternativa para valorizar materiais desta natureza.

A qualidade dos extratos está intimamente associada à metodologia de extração utilizada (Mesomo *et al.*, 2013). Geralmente, a recuperação dos compostos bioativos de matrizes vegetais é realizada através da extração com solventes orgânicos sob uma temperatura específica e combinada ou não com agitação (Machado *et al.*, 2015). No entanto, as técnicas tradicionais, como

Soxhlet, são limitadas pelas temperaturas de operação e requerem longos tempos de processo, o que pode levar à degradação dos compostos alvo. Além disso, em geral, estes métodos exigem grandes quantidades de solventes orgânicos que, em muitos casos, são nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (Ivanovic *et al.*, 2014; Roseiro *et al.*, 2013). Assim, a extração com líquido pressurizado (PLE) emerge como uma abordagem alternativa mais eficiente para a obtenção de extratos de matrizes vegetais. A PLE é uma tecnologia verde comparada aos métodos convencionais de extração, especialmente quando se utiliza água como solvente.

No processo de PLE, as altas pressões utilizadas permitem que a extração seja conduzida em altas temperaturas com o solvente ainda no estado líquido. De maneira geral, a PLE apresenta melhores resultados em termos de extração de compostos fenólicos em comparação aos métodos convencionais. Em processos conduzidos em temperaturas mais altas que o ponto de ebulição do solvente, o sistema PLE provoca a redução da viscosidade do solvente e um aumento na solubilização dos compostos de interesse. Assim, o desempenho da extração é otimizado devido ao aumento dos coeficientes de difusão e transferência de massa (Mustafa e Turner, 2011). Entretanto, a aplicação desta abordagem para a obtenção de compostos bioativos da erva-mate ainda é pouco explorada.

Neste contexto, este trabalho visou responder se o processo PLE é uma estratégia viável para obtenção de compostos com propriedades biológicas do resíduo de erva-mate em comparação com métodos tradicionais de extração. Para isso, foram avaliadas diferentes condições de operação para os métodos de extração e sua influência sobre o rendimento global, conteúdo fenólico total, composição química e atividade antioxidante dos extratos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar os potenciais técnico e econômico da PLE em comparação com métodos convencionais na obtenção de extratos ricos em compostos bioativos a partir de resíduos sólidos gerados durante o processo produtivo da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St.-Hil).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

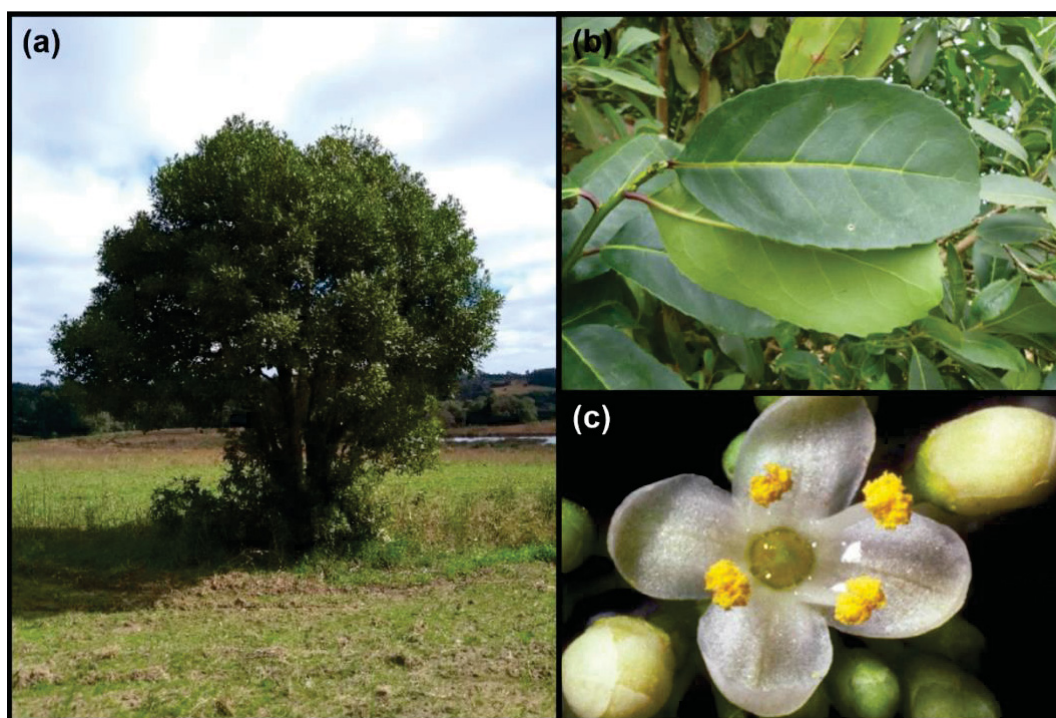
- Determinar a composição centesimal do resíduo do processamento da erva-mate;
- Selecionar o solvente mais adequado para o processo por meio da avaliação de rendimento global e de extração de compostos fenólicos via Soxhlet;
- Definir as condições de temperatura, tempo e razão soluto-solvente que maximizam a eficiência das extrações em batelada convencional e assistida por ultrassom;
- Definir as condições de temperatura, vazão do solvente, pressão e granulometria da amostra que maximizam a eficiência da extração com líquido pressurizado;
- Avaliar o rendimento de compostos fenólicos dos extratos obtidos pelos diferentes métodos de extração;
- Mensurar a quantidade recuperada dos compostos mais relevantes dos extratos obtidos pelos diferentes métodos de extração em condições específicas de operação;
- Mensurar a atividade antioxidante dos extratos obtidos pelos diferentes métodos de extração em condições específicas de operação;
- Analisar a viabilidade técnico-econômica da implantação de uma unidade de PLE em diferentes escalas;
- Analisar a lucratividade do projeto de aumento de escala frente a diferentes preços de venda do extrato seco.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 *Ilex paraguariensis* St.-Hil.

A *Ilex paraguariensis* St.-Hil. (Figura 1) é uma planta pertencente à família Aquifoliaceae e possui diferentes denominações de acordo com a região de cultivo, como erva-mate, caaguaçu, orelha-de-burro, caá, erva-mate-de-talo-branco, erva-piriquita, entre outras (Daniel, 2009). A erva-mate tem sua origem associada às regiões subtropicais da América do Sul (Costa, 1989), em especial o Noroeste da Argentina, Leste do Paraguai e Sul do Brasil (Santos, 2004). Em terras brasileiras, a erva-mate nativa ocorre, principalmente nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, embora exista em menor quantidade no Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Rio de Janeiro (Dartora, 2010).

FIGURA 1 - (a) VISTA GERAL DA ÁRVORE DE *Ilex paraguariensis* St.-Hil.; (b) FOLHAS DE *Ilex paraguariensis* St.-Hil.; (c) FLORES DE *Ilex paraguariensis* St.-Hil.



FONTE: Daniel (2009); Tavares (2020).

A árvore de erva-mate é de pequeno porte e sua altura pode chegar à 15 m dependendo de sua idade e das características do solo. É uma planta perene de caule curto, copa densa e que pode viver por até 100 anos (Gauer e Cavalli-

Molina, 2000). Suas folhas possuem entre 5 e 8 cm de comprimento, são verdes e com bordas serrilhadas. Seu florescimento ocorre na primavera, principalmente no mês de outubro, produzindo flores de pequeno porte, unissexuais e com pétalas brancas (Colpo, 2012). As folhas e talos desta espécie possuem grande variação fenotípica o que representa uma grande capacidade de adaptações à diferentes ambientes. A existência de diferentes morfologias sugere indícios da domesticação da erva-mate (Mattos, 2015; Sturion, de Resende e Mendes, 1995).

A classificação botânica da erva-mate é atribuída ao naturalista francês Auguste de Saint-Hilaire (1779-1853) e é cercada por algumas controvérsias. Dentre as histórias que explicam o processo de classificação botânica desta planta, a versão mais difundida relata que, em 1819, Saint-Hilaire recebeu na Europa amostras de *Herva-Mate* oriundas do Paraguai. Ele a classificou no gênero *Ilex* e na espécie *paraguariensis* em razão da origem das amostras. No ano seguinte, em viagem de pesquisa pelo Brasil, Saint-Hilaire conheceu a planta na comarca de Curitiba e tomou seu primeiro mate em uma fazenda nos Campos Gerais. A planta que crescia no Brasil era idêntica à do Paraguai e, portanto, o pesquisador a enquadrrou na mesma classe e espécie. Durante suas pesquisas, Saint-Hilaire percebeu que a maior parte da erva-mate estava fora do Paraguai e, ao voltar à Europa, o pesquisador alterou o nome da planta para *Ilex mate*. No entanto, a primeira denominação acabou prevalecendo (Linhares, 1969; Tavares, 2020).

O termo erva surgiu em decorrência de um costume de uma tribo de guaranis que habitava uma região a Oeste do atual território do Paraná. Os integrantes desta tribo consumiam uma bebida elaborada com folhas tostadas e moídas de erva-mate, servida em um porongo com um canudo de taquara que possuía em sua base um trançado de fibras para impedir a passagem das partículas das folhas. A bebida era chamada de *caá-i*, que significa água de erva saborosa (da Croce e Floss, 1999; Lessa, 1986; Linhares, 1969; Tavares, 2020). Já o termo mate vem de *mati* da língua indígena quíchua, que significa porongo, cuia ou cabaça, isto é, o recipiente em que era preparada a bebida à base de folhas de erva-mate (Carvalho, 1994).

3.2 PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE

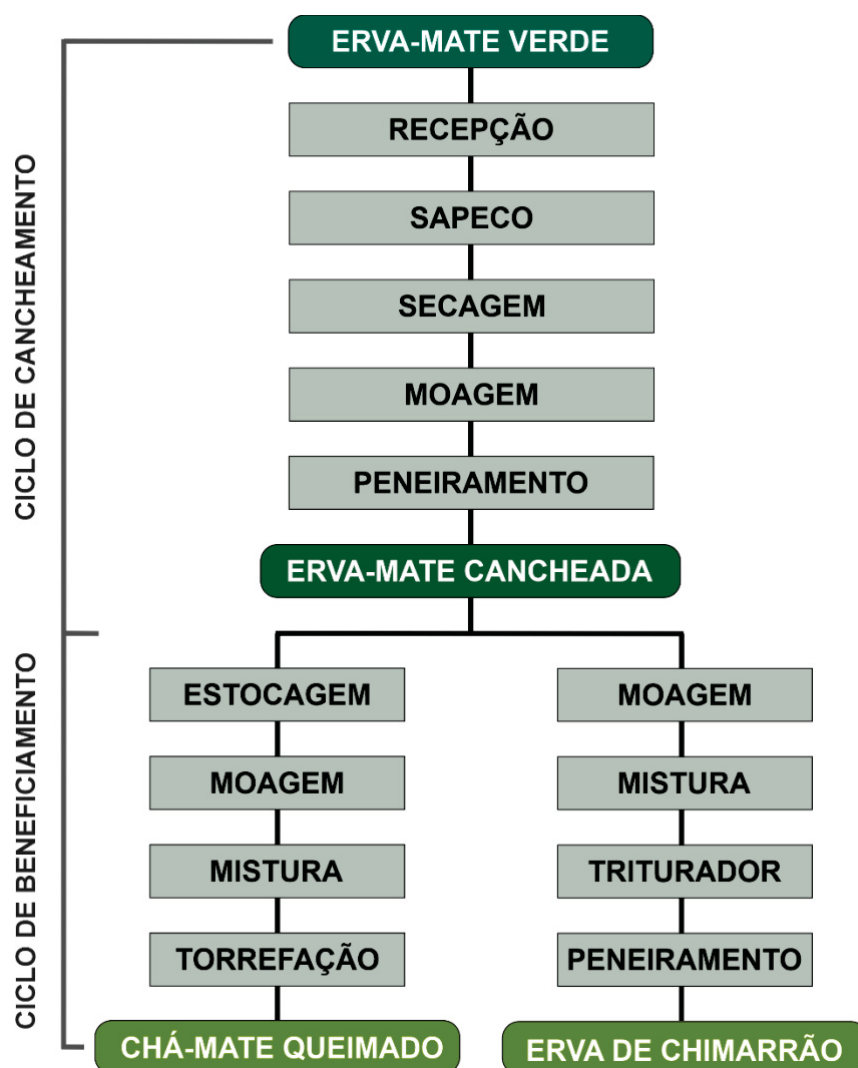
A tecnologia envolvida no processamento da erva-mate sofreu poucas atualizações nos últimos anos (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018). A fim de garantir a preservação de suas propriedades, a erva-mate *in natura* (folhas, ramos inteiros e galhos) passa por algumas etapas de processamento (Esmelindro *et al.*, 2002; Ramallo, Lovera e Schmalko, 2010). O processamento da erva-mate após a sua colheita pode ser dividido em dois ciclos: cancheamento e beneficiamento, conforme pode ser observado na Figura 2. O ciclo do cancheamento compreende os processos de corte, sapeco, secagem, fragmentação e peneiramento. Já o ciclo do beneficiamento é composto pelas etapas de retificação da secagem, limpeza, trituração e separação de frações por meio de peneiras (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018).

Na indústria de alimentos, é comum dividir os ciclos em pré-processamento e processamento propriamente dito. O pré-processamento da erva-mate equivale ao ciclo de cancheamento e tem como produto a erva-mate cancheada. Já o processamento se refere ao ciclo de beneficiamento, do qual se originam os produtos do mate, como chá-mate torrado e erva para chimarrão (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018). Embora existam diversas operações durante o processo, a conservação da erva-mate é alcançada principalmente pelas etapas de sapeco e secagem (Valduga, Battestin e Finzer, 2003). Além disso, os processos de moagem e desidratação da erva-mate são particularmente interessantes porque aumentam a taxa de extração de compostos solúveis quando o produto é submetido à infusão, como na preparação de chás (Jensen, 2011).

O sapeco é a operação destinada à inativação de enzimas oxidantes (peroxidases e polifenoloxidas) e diminuição de umidade (Santos, 2009; Zanoelo, Abitante e Meleiro, 2008). Esta operação evita o enegrecimento das folhas após a secagem, além de diminuir em aproximadamente 20 % a sua umidade e fixar a coloração verde-dourada, característica das ervas de boa qualidade (Daniel, 2009). O processo tradicional de inativação enzimática em nível industrial consiste no contato rápido entre a matéria prima e uma chama provocada pela queima de madeira que ocorre em um cilindro metálico, inclinado e giratório (Zanoelo, Abitante e Meleiro, 2008). Em média, a temperatura na

entrada do sapecador é de 400 °C e na saída é de 65 °C. O tempo de permanência do material no equipamento é de aproximadamente 8 min (Valduga, 1995). É importante ressaltar que a erva-mate deve ser submetida ao sapeco no mesmo dia do corte a fim de evitar a perda de qualidade do produto. Caso não seja possível, deve-se armazenar a erva em camadas finas com revolvimento periódico (Daniel, 2009).

FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE



FONTE: ADAPTADA DE FILHO (2018).

Na etapa seguinte, a erva-mate é submetida ao processo de secagem que, pela ação indireta do fogo, reduz a umidade das folhas até valores inferiores a 10 % (Abitante, 2007), conferindo consistência quebradiça e crespa ao produto (Colpo, 2012). Durante a secagem, a folha sofre perdas expressivas de massa

(60 %) e volume, o que minimiza os custos de embalagem, transporte e armazenamento (Mujumdar, 2006). A secagem da erva-mate pode ser feita em secadores do tipo esteira ou rotativo, classificados como equipamentos de secagem lenta e rápida, respectivamente (Esmelindro *et al.*, 2002). O desidratador rotativo é o sistema mais aplicado no Brasil devido a facilidade de implementação, menor risco de incêndios e maior conforto para os operadores. O equipamento é composto por um cilindro rotativo de alimentação contínua no qual a erva-mate é submetida à 300 °C por cerca de 5 min. Na saída, as folhas são retiradas pela ação de uma turbina (Daniel, 2009).

As operações de sapeco e secagem possuem grande influência no amargor da erva-mate cancheada (Daniel, 2009). O sapeco associado à secagem forçada promove a redução do amargor da erva-mate quando comparada com a desidratada naturalmente à sombra (Bassani e Campos, 1997). Provavelmente, a diminuição no sabor amargor da erva está relacionada à redução do seu conteúdo de cafeína, que pode ser sublimada durante o sapeco ou complexada com polifenóis presentes (Daniel, 2009). A eficiência da secagem está relacionada ao tamanho das partículas submetidas ao processamento. Em razão disto, alguns autores defendem que a erva-mate deve passar por um processo de fragmentação previamente à secagem ou que os materiais de maior tamanho sejam separados e submetidos à uma nova etapa de desidratação (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018).

Uma vez desidratada, a erva-mate passa por um processo de fragmentação denominado cancheamento, que pode ser realizado por trituradores de madeira dura ou, em escala industrial, por cancheadores metálicos (Serafim, 2016). O termo cancheamento é derivado da palavra cancha, equipamento utilizado para a moagem da erva-mate (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018). O método rústico e mais antigo, do qual se origina o nome da operação, consiste em adicionar as folhas da erva-mate a um recipiente de madeira circular com orifícios no fundo, denominado cancha. Sobre a cancha, opera um cone dentado que é responsável pela fragmentação das folhas. Na indústria, a fragmentação das folhas é realizada pela ação de roscas sem fim. O grau da moagem é determinado pela velocidade de rotação das roscas. Após o cancheamento, a erva-mate é denominada erva cancheada (Rocha Junior, 2001) e pode ser comercializada nesta condição (Daniel, 2009) ou destinada

para beneficiamento para produção de erva para chimarrão (Esmelindro *et al.*, 2002).

Na sequência, a erva fragmentada é submetida a um processo chamado de tamisação, que consiste na passagem do produto por uma série de peneiras (tamis). A operação é responsável por classificar o material de acordo com seu tamanho, promovendo a separação dos paus (palitos), da goma (pó) e das folhas de diferentes dimensões (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018). A proporção da mistura é controlada de acordo com o mercado à que destina o produto (Serafim, 2016). A quantidade de palitos na mistura da erva-mate está associada à suavidade do sabor do produto final (Rocha Junior, 2001).

Em geral, na composição da erva-mate cancheada são utilizadas somente folhas e pequenos ramos (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018). As partículas fora de padrão, classificadas como resíduo, correspondem à aproximadamente 2 % da produção em massa (Gonçalves *et al.*, 2007). Normalmente, este resíduo é utilizado para a geração de energia em caldeiras (Cunha *et al.*, 2019). No entanto, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de agregar valor a este material. As principais alternativas estudadas são a aplicação do resíduo como cobertura morta para aumentar a produtividade das árvores de erva-mate (Lourenço *et al.*, 2001), na produção de carvão vegetal visando a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso (Gonçalves *et al.*, 2007), na dieta de bovinos leiteiros (Chaves *et al.*, 2014) e na produção de painéis de partículas (Cunha *et al.*, 2019).

A erva-mate cancheada pode ser comercializada imediatamente ou armazenada para passar por um período de descanso, também chamado de estacionamento. O produto não descansado possui coloração verde-vivo e é preferida pelo mercado brasileiro. O mercado externo tem preferência pela erva-mate descansada, que possui cor amarela em função da decomposição da clorofila, o que acentua o amargor do produto (Andrade, 2002). O estacionamento é o período necessário para que o produto adquira coloração, sabor e aroma desejados (Colpo, 2012). Este processo pode ocorrer em condições naturais ou controladas de umidade e temperatura. Em condições naturais, o tempo de armazenamento varia de 9 a 12 meses, enquanto que em condições controladas, este período deve ser de 30 a 60 dias (Isolabella *et al.*, 2010).

O ciclo de beneficiamento da erva-mate tem seu início com a erva já cancheada e envolve operações que visam adequar o produto aos padrões comerciais. As principais etapas de processamento no ciclo de beneficiamento são a secagem, moagem, separação e mistura (Colpo, 2012; Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018). Quando necessário, a erva cancheada deve ser submetida à secagem adicional para a retificação da umidade (Maccari Júnior, Berté e Lima, 2018). Neste ciclo, a moagem, também chamada de soque, é realizada por uma série de pilões mecânicos em que a erva permanece até atingir a granulometria requerida. A separação é realizada para promover a limpeza e classificação granulométrica da erva-mate por meio de peneiras, ventiladores e filtros coletores de pó. Os palitos e folhas são submetidos à secagem separadamente e misturados novamente conforme o tipo de produto desejado (Isolabella *et al.*, 2010; Rocha Junior, 2001).

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A composição das plantas pode ser dividida em dois grupos de metabólitos: primários e secundários. Os metabólitos primários estão relacionados à sobrevivência do vegetal, permitindo a ocorrência de processos fundamentais, como a fotossíntese e a respiração. Tratam-se principalmente de açúcares simples, proteínas e ácidos nucleicos. Já os metabólitos secundários estão associados à adaptação e propagação da planta. Este grupo é responsável pela defesa contra herbívoros e micro-organismos, proteção contra raios UV e ainda pela produção de cor e aroma como agentes de atração de insetos polinizadores ou de animais que disseminam seus frutos. Os metabólitos secundários variam em termos de quantidade e composição nos vegetais e são representados por três classes principais: alcaloides, terpenoides e compostos fenólicos (Raven, Evert e Eichhorn, 2001; Simões *et al.*, 2001).

As características das espécies, posição e idade das folhas, condições do solo, clima e época de colheita são fatores que interferem na composição química da erva-mate (Valduga *et al.*, 1997). A forma de preparo também pode influenciar esta composição. O teor de sólidos solúveis em um extrato obtido de folhas secas é aproximadamente quatro vez maior que em um extrato de folhas frescas. Provavelmente, isto se deve ao rompimento celular ocasionado pelo

impacto mecânico que ocorre durante as etapas do processamento da erva-mate (Bastos *et al.*, 2006).

As folhas *in natura* são basicamente compostas por açúcares, proteínas, gorduras, fibras, vitaminas e sais minerais (Esmelindro *et al.*, 2002; Giulian *et al.*, 2007). Ainda, há evidências da presença de compostos bioativos como saponinas (terpenóides) (Coelho *et al.*, 2010), alcalóides (metilxantinas) (Cardozo *et al.*, 2007; Meinhart *et al.*, 2010), compostos fenólicos (Bastos *et al.*, 2006; Berté *et al.*, 2011) e aproximadamente 200 espécies de compostos voláteis (Kawakami e Kobayashi, 1991).

Terhaag (2019) desenvolveu um estudo para avaliar a composição química de folhas de erva-mate de árvores nativas e plantadas. As amostras provenientes de folhas nativas apresentaram em sua composição, aproximadamente, 16 % de proteínas, 19,8 % de fibras, 7,7 % de lipídios e 50,1 % de carboidratos. Já os conteúdos de proteínas, fibras, lipídios e carboidratos das folhas de árvores plantadas foram em torno de 12,4 %, 19,5 %, 8,1 % e 53,7 %, respectivamente. O conteúdo de minerais de ambas as amostras pode ser observado na Tabela 1. Além disso, constatou-se a presença de alguns ácidos orgânicos, como os ácidos cítrico, málico, tartárico e láctico. Em linhas gerais, observou-se que as folhas de árvores plantadas possuem maior quantidade de compostos fenólicos e maior capacidade antioxidante. A folha da erva-mate também possui aminoácidos essenciais e as vitaminas E, C e do complexo B (de Mejia *et al.*, 2005).

TABELA 1 – CONTEÚDO MINERAL DE FOLHAS DE ERVA-MATE NATIVA E PLANTADA.

Minerais	Erva-mate (mg.100 g ⁻¹)	
	Nativa	Plantada
Potássio	667,2 ± 54,0	588,5 ± 11,0
Cálcio	15,7 ± 4,3	41,7 ± 2,9
Fósforo	7,1 ± 0,3	12,6 ± 0,2
Magnésio	2,9 ± 0,2	2,3 ± 0,1
Ferro	0,019 ± 0,0003	0,020 ± 0,0002

FONTE: ADAPTADA DE TERHAAG (2019).

Além disso, a erva-mate contém uma quantidade relevante de alcaloides, especialmente cafeína, teobromina e teofilina. Ainda, são encontrados

flavonoides e taninos, que são responsáveis pelo sabor adstringente do produto. A planta também contém aminoácidos (ácidos aspártico e glutâmico), lipídios (ácidos palmítico, oleico e linoleico), enzimas, saponinas, carotenoides, celulose, lignina e material nitrogenado (Lima, 2010).

A erva-mate possui diversas propriedades de grande importância nos campos farmacológico e medicinal. As mais importantes são as capacidades antioxidante, anti-inflamatória, antirreumática, anticarcinogênica, antimutagênica, estimulante, diurética e terapêutica (Arçari *et al.*, 2009). Na medicina popular, há recomendações da utilização de erva-mate no tratamento de artrite, dor de cabeça, reumatismo, constipação, fadiga, hemorroidas, obesidade, retenção de líquido, digestão lenta, hipertensão e problemas hepáticos (Anesini, Ferraro e Filip, 2006).

Geralmente, a erva-mate é consumida em forma de infusão (Borges, Lazzari e Lazzari, 2003). A infusão de erva-mate é uma bebida que possui características estimulantes e é capaz de eliminar a fadiga. As vitaminas do complexo B presentes em sua composição atuam sobre os nervos e músculos, favorecendo as atividades intelectuais. Além disso, as vitaminas C e E, agem como antioxidantes e são benéficas para os tecidos do organismo (Dartora, 2010). Os minerais que ocorrem em maior concentração nas infusões de erva-mate são o potássio, magnésio, enxofre, cálcio e fósforo. O potássio estimula o trabalho cardíaco, ajudando da circulação do sangue e reduzindo a pressão arterial. O magnésio age como ativador de enzimas (cofator) no organismo ou sendo parte integrante do sistema enzimático (Heinrichs e Malavolta, 2001).

Alguns dos componentes da erva-mate são denominados compostos bioativos. Os compostos bioativos de uma planta são os seus metabólitos secundários que possuem efeitos farmacológicos ou toxicológicos em humanos e animais (Bernhoft, 2010). Os principais compostos com capacidade bioativa presentes na erva-mate são os compostos fenólicos, metilxantinas e saponinas. Os compostos fenólicos são representados principalmente por ácidos clorogênicos e pequenas quantidades de rutina e quercitina. Por sua vez, as metilxantinas encontradas em maior quantidade na erva-mate são a cafeína e a teobromina (Bracesco *et al.*, 2011; Deladino *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2016; Heck e de Mejia, 2007). Dos compostos mencionados, as metilxantinas e os

compostos fenólicos presentes na erva-mate têm sido amplamente estudadas (Gerke, 2016).

Uma das principais classes de metabólitos secundários é a de compostos fenólicos, apresentando uma ampla variedade de estruturas e funções. Estes compostos podem estar acumulados em todas as partes das plantas, isto é, raízes, caules, folhas, flores e frutos (Raven, Evert e Eichhorn, 2001). Os ácidos clorogênicos são os compostos fenólicos mais abundantes nos alimentos (Gris, 2018). Na erva-mate, os principais representantes deste grupo são polifenóis derivados do ácido cafeico, como os ácidos 5-cafeoilquínico, 3,4-dicafeoilquínico, 3,5-dicafeoilquínico e 4,5-dicafeoilquínico, e os flavonoides, como rutina, quercitina e kaempferol (Filip et al., 2001; Heck, Schmalko e de Mejia, 2008; Marques e Farah, 2009). Destes, os mais mencionados são o ácido 5-cafeoilquínico, um ácido quínico esterificado ao ácido cafeico, e a rutina, um flavonol glicosídico formado pela quercetina e um dissacarídeo (Gerke, 2016).

Os compostos fenólicos são classificados como bioativos em função do seu comportamento antioxidante resultante da capacidade em quelar metais, inibir a ação da lipoxigenase e eliminar radicais livres (Decker, 1997). O consumo de alimentos que possuem antioxidantes naturais ajuda a prevenir doenças por retardar os danos decorrentes do estresse oxidativo dos componentes celulares (DNA, lipídios e proteínas) e das células somáticas associadas ao desenvolvimento de doenças degenerativas, como câncer, cardiopatias e osteoporose (Scalbert *et al.*, 2005). O extrato de erva-mate possui efeito anti-inflamatório, antimutagênico e a capacidade de metabolismo de lipídios devido ao seu conteúdo de compostos fenólicos, que inclui o ácido 5-cafeoilquínico e rutina, gerando efeitos benéficos à saúde humana (Bracesco et al., 2011).

Na dieta ocidental, a principal fonte de ácidos clorogênicos é o café (Crozier, Jaganath e Clifford, 2009). Entretanto, a erva-mate, na forma de chimarrão, constitui uma das fontes de maior importância destes compostos à nível regional (Lima *et al.*, 2016). Alguns estudos sugerem que uma dieta rica em ácidos clorogênicos é capaz de regular o metabolismo de glicose e lipídios e melhorar a sensibilidade à insulina. Além disso, pode atuar na prevenção e tratamento da obesidade, diabetes mellitus e síndrome metabólica (Meng *et al.*, 2013; Tajik *et al.*, 2017).

A classe de metilxantinas ou alcaloides se refere ao grupo de metabólitos secundários derivados da xantina. Nesta classe, os compostos encontrados em maior quantidade na erva-mate são a cafeína (1-2 % da massa seca) e a teobromina (0,3-0,9 % da massa seca) (Ito, Crozier e Ashihara, 1997). A teofilina é encontrada em quantidade mínima (Heck e de Mejia, 2007). As principais metilxantinas, cafeína e teobromina, atuam sobre o sistema nervoso central e coração e possuem ação diurética (Meinhart *et al.*, 2010). O conteúdo de cafeína e teobromina da erva-mate sofre variações significativas em função de sua origem geográfica. Este aspecto torna o controle de qualidade química de ingredientes à base de plantas um grande desafio (Pinto *et al.*, 2015; Streit *et al.*, 2007).

As saponinas são compostos altamente solúveis e que, por isso, conferem o amargor às bebidas à base de erva-mate, além de terem a capacidade de formação de espuma. Estes componentes podem ser responsáveis por efeitos anti-inflamatórios e antiobesogênicos (Arçari *et al.*, 2009; Clifford, 2004; Baisch, Johnston e Stein, 1998).

3.4 ÓLEOS ESSENCIAIS E EXTRATOS

Há indícios da existência dos óleos essenciais desde alguns séculos antes da era cristã. Historicamente, os processos de obtenção e aplicação dos óleos essenciais são atribuídos aos países orientais, especialmente Egito, Japão, China, Índia e Pérsia, atual Irã (Vitti e Brito, 2003). Tratam-se de metabólitos secundários que podem ser encontrados em diversas partes das plantas. Possuem uma composição química complexa e são caracterizados por garantir a capacidade de adaptação das plantas no meio em que estão inseridas (Oussalah *et al.*, 2007). Basicamente, a composição dos óleos essenciais se resume à derivados terpênicos, como mono e sesquiterpenos., além de fenilpropanoides (Solórzano-Santos e Miranda-Novales, 2012).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), através da Resolução RDC nº725, de 6 de julho de 2022, define os óleos essenciais como produtos voláteis de origem vegetal que são obtidos por processo físico específico, como destilação por arraste com vapor de água, destilação à pressão reduzida ou por outro método adequado. Além disso, esta resolução determina que os óleos essenciais podem se apresentar isoladamente ou em forma de

mistura, retificados, desterpenados ou concentrados. Os óleos retificados são os que foram submetidos à destilação fracionada com intuito de concentrar determinados componentes. Óleos essenciais desterpenados são aqueles dos quais retira-se praticamente todo o conteúdo de terpenos. Por fim, os óleos classificados como concentrados são aqueles parcialmente desterpenados (Brasil, 2022)

A nível mundial, a ISO (International Organization for Standardization) 9235, define óleo essencial como o produto obtido da planta em estado *in natura* através de destilação à vapor, por processos mecânicos a partir do epicarpo de frutas cítricas ou ainda por destilação à seco após a separação da fase aquosa, caso exista, por processos físicos (ISO, 2021).

Os extratos são os produtos obtidos por esgotamento à quente ou à frio de matrizes de origem animal, vegetal ou microbiana utilizando solventes permitidos. Estes produtos devem preservar os princípios sápidos aromáticos voláteis e fixos do produto natural e podem se apresentar como extratos líquidos ou secos. Os extratos líquidos são aqueles cujo solvente não é eliminado ou ocorre uma eliminação parcial. Já os extratos secos são obtidos quando ocorre a eliminação total do solvente utilizado na extração. Os extratos secos podem ser classificados em concretos, resinoides e purificados absolutos. Os extratos concretos são provenientes de vegetais frescos, enquanto os resinoides são originados de vegetais secos ou oleorresinas. Extratos purificados absolutos são obtidos pela dissolução em etanol dos extratos secos, seguida do esfriamento, filtração e da eliminação do solvente (Brasil, 2022).

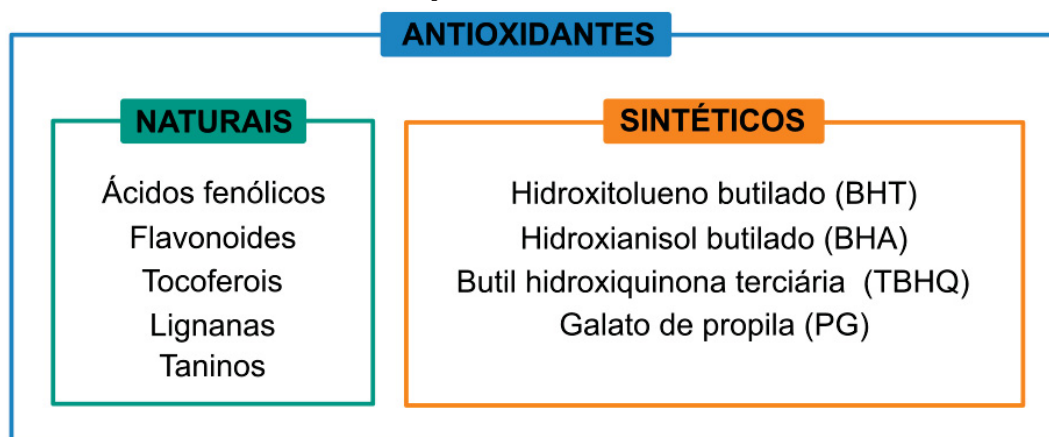
O produto obtido por métodos de extração, incluindo a extração com fluido supercrítico e com fluido pressurizado, que não sejam os descritos pela norma ISO 9235, é classificado como não conforme e, por este motivo, não pode ser declarado um óleo essencial. Produtos obtidos em condições alternativas às descritas na norma são comumente conhecidos como extratos (Baser e Buchbauer, 2010).

3.5 ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Quando expostos aos efeitos de ambientes oxigenados, os organismos sofrem estresse oxidativo. Para se defender da oxidação, cada organismo

desenvolveu um sistema particular de defesa antioxidante. Os compostos de defesa ou, simplesmente, antioxidantes estão contidos no grupo de metabólitos secundários das plantas (Nass, 2007). Os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticos (Dorman *et al.*, 2003). Na Figura 3 pode ser observado um esquema que relaciona os principais compostos antioxidantes de origem natural e sintética.

FIGURA 3 - CLASSIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS ANTIOXIDANTES



FONTE: Adaptado de Shahidi e Ambigaipalan (2015).

As reações de oxidação nas células humanas são associadas ao risco de desenvolvimento de várias doenças, como cardiopatias e câncer, além de acelerar o envelhecimento (Halliwell, 1995; Moreira, Villas Boas e Ferreira, 2014). Neste contexto, os antioxidantes possuem papel essencial na prevenção e retardamento de doenças devido ao seu potencial em controlar radicais livres. Os radicais livres são moléculas caracterizadas pela capacidade de associação com outros átomos de maneira rápida, o que desencadeia uma reação química capaz de realizar a transferência de energia para células e tecidos do corpo humano, provocando danos (Yepez *et al.*, 2002).

Os compostos antioxidantes são caracterizados por possuírem estruturas e propriedades variadas, além de conterem uma vasta quantidade de grupos químicos (Cortesi *et al.*, 1999). De maneira geral, é possível definir os antioxidantes como substâncias que, quando em concentrações menores que às do substrato oxidável, possuem a capacidade de inibir ou retardar o mecanismo de oxidação deste substrato (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010;

Halliwell, 1995). Os minerais, pigmentos, vitaminas, proteínas (especialmente a de soja), carotenoides e compostos fenólicos são os principais componentes oriundos de matrizes vegetais capazes de atuar como agentes antioxidantes (Van Acker, *et al.*, 1996; Kähkönen *et al.*, 1999; Soares, 2002). Basicamente, estes compostos funcionam de três formas: controle de radicais livres, de intermediários da oxidação ou de pró-oxidantes (Damodaran, Parkin e Fennema, 2010).

Ainda, é possível classificar os compostos antioxidantes em primários ou sinérgicos. Antioxidantes primários bloqueiam a ação dos radicais livres a partir da sua conversão em produtos estáveis por meio da doação de hidrogênio ou elétrons. Pertencem à esta classe os compostos fenólicos polihidroxilados (galatos) e os fenóis com impedimento estrutural, como o BHA e BHT, além dos tocoferóis. Já os antioxidantes sinérgicos são classificados, de maneira genérica, como removedores de oxigênio e complexantes. Compostos removedores reagem com o oxigênio livre removendo-o de um sistema fechado (quantidade limitada). São exemplos de compostos removedores o ácido ascórbico e seus derivados, tais como ácido eritórbico e palmitato de ascorbila. Já os agentes complexantes agem imobilizando íons metálicos, promovendo um aumento na energia de ativação das reações iniciais da oxidação. O ácido cítrico, fosfatos e o EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) são exemplos de compostos complexantes (Araújo, 2004).

Os compostos fenólicos possuem um alto poder antioxidante em função de suas propriedades redutoras. Eles são capazes de atuar como doadores de hidrogênio, agentes redutores e quelantes de oxigênio (Brum, 2010). A geração dos compostos fenólicos ocorre no metabolismo secundário das plantas e são essenciais para sua reprodução e crescimento, além de contribuírem para sua pigmentação e agirem como agentes antipatogênicos. A formação destes compostos ocorre em ocasiões em que a planta é submetida a situações de estresse, como quando sofre ferimentos, infecções e exposição à radiação UV (Naczek e Shahidi, 2004). Os compostos fenólicos ocorrem com muita frequência em plantas e já foram detectados sob mais de 8000 formas (Silva *et al.*, 2010).

Em alimentos, as reações de oxidação são a principal causa de deterioração de vários produtos biologicamente importantes, provocando alterações na qualidade sensorial, funcionalidade, valor nutricional e toxidez

(Araújo, 2004). Portanto, os antioxidantes possuem uma grande relevância na indústria de alimentos pois conseguem minimizar a rancidez e retardar a formação de produtos tóxicos resultantes das reações de oxidação. Isto promove a preservação das qualidade físico-químicas e sensorial dos produtos, além de aumentar a sua vida útil (Fukumoto e Mazza, 2000).

Nos últimos anos, muitos estudos vêm comprovando a capacidade antioxidante de extratos vegetais e óleos essenciais. Dentre eles, pode-se citar os extratos de alecrim, orégano (Bhale *et al.*, 2007), alcaçuz (Jiang *et al.*, 2013), cúrcuma (Pezeshk, Rezaei e Hosseini, 2011), manjerição, louro, salsa, zimbro, anis, erva-doce, cominho, gengibre (Hinneburg, Dorman e Hiltunen, 2006), raízes e folhas de bardana (Rodriguez *et al.*, 2018; Souza, de *et al.*, 2018), além do extrato de erva-mate (Serafim, 2016).

3.5.1 Métodos de avaliação da atividade antioxidante

Avaliar as propriedades antioxidantes dos compostos naturais possui uma grande importância devido às suas aplicações nos campos da medicina e das indústrias de alimentos, farmacêutica e cosmética. A atividade antioxidante de uma amostra é medida de maneira indireta por meio da associação com a sua capacidade em controlar o grau de oxidação. O conteúdo de compostos com capacidade antioxidante pode sofrer influência da estrutura química, método de extração utilizado, método de análise, seleção de padrões, presença de interferentes (gorduras, clorofilas e terpenos), tamanho das partículas da amostra, tempo e condições de armazenamento. Por isso, diferentes técnicas podem ser adotadas para a quantificação da capacidade antioxidante e do conteúdo de fenólicos totais de um produto (Antolovich *et al.*; 2002). No entanto, diversos autores demonstraram que a atividade antioxidante sofre influência significativa do método de determinação, dificultando a comparação entre os dados da literatura (Dorman e Deans, 2000; El-Ghorab, Mansour e El-massry, 2004; Lee e Shibamoto, 2001, 2002; Mesomo *et al.*, 2013; Ruberto e Baratta, 2000).

A solubilidade dos polifenóis pode ser afetada por vários fatores, como a polaridade do solvente, interação entre fenólicos e outros compostos, grau de polimerização dos fenólicos e a formação de complexos insolúveis. Os solventes

mais frequentemente utilizados para a extração de compostos fenólicos incluem água, etanol, metanol, propanol, acetona, acetato de etila e dimetilformamida (Antolovich *et al.*, 2002).

3.5.1.1 Método de sequestro de radical livre DPPH

A técnica mais antiga utilizada na determinação da atividade antioxidante de substâncias de origem natural é o teste DPPH (2,2-diphenil-1-picrilhidrazil). Consiste em um ensaio espectrofotométrico que avalia a capacidade de reação entre os compostos antioxidantes e os radicais livres DPPH (Roginsky e Lissi, 2005). O composto DPPH é um radical livre estável em razão da deslocalização do elétron desemparelhado por toda a molécula, o que lhe confere a coloração violeta, caracterizada por uma banda de absorção em etanol próxima de 520 nm (Molyneux, 2004).

Este método está baseado na captura do radical por antioxidantes, já que o DPPH é capaz de receber um átomo de hidrogênio ou elétron doado pelo átomo da molécula sequestrante (antioxidante). A reação provoca a redução do DPPH à DPPH-H, promovendo uma mudança da cor púrpura para amarela. A variação na cor é acompanhada por espectrofotometria e os dados da absorbância são utilizados para determinar a capacidade antioxidante da amostra (Mishra, Ojha e Chaudhury, 2012).

A atividade antioxidante em percentual, representada por %AA, corresponde à quantidade de DPPH consumida pela amostra. Um parâmetro muito utilizado para expressar os resultados por este método é a concentração eficiente (EC_{50}), que representa a quantidade de amostra necessária para provocar uma redução de 50 % na concentração inicial de DPPH. Em resumo, quanto mais DPPH uma amostra consumir, menor será o EC_{50} e, consequentemente, maior será a sua atividade antioxidante (Sousa *et al.*, 2007).

3.5.1.2 Método de redução do complexo fosfomolibdênio

Este método está baseado na redução do Mo^{+6} para Mo^{+5} , em meio ácido, provocada pelo analito da amostra, seguida da formação do composto fosfato Mo^{+5} , caracterizado pela coloração esverdeada. A determinação dos resultados é realizada por meio da leitura espectrofotométrica em comprimento de onda de

695 nm. No início, a solução teste possui coloração amarela. No entanto, à medida que ocorre a redução da solução de fosfato de molibdênio, a cor se torna esverdeada. Este método passou por aperfeiçoamento e foi caracterizado em relação ao intervalo de linearidade, repetitividade, reprodutibilidade e coeficientes de absorção molar para a quantificação de uma ampla gama de antioxidantes (Prieto *et al.*; 1999).

3.5.1.3 Método ABTS

A metodologia ABTS•+ para avaliação da atividade antioxidante está baseada na reação química entre 2-2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico – ABTS) e persulfato de potássio, gerando o radical ABTS•+ como produto final. Este radical é um composto cromóforo quimicamente estável (Miller *et al.*, 1993) caracterizado pela coloração azul esverdeada, cuja absorbância máxima ocorre em 645, 734 e 815 nm. Ao ser exposto à uma substância com potencial antioxidante, uma reação de redução do radical monocatión (ABTS•+) à sua forma inicial (ABTS) é desencadeada, provocando a perda da coloração inicial do meio reacional (Re *et al.*, 1999). Com a perda da coloração, a porcentagem de inibição do ABTS•+ é determinada em função de um padrão submetido às mesmas condições de análise do composto antioxidante (Sucupira *et al.*, 2012). Este método possui uma alta estabilidade e permite a análise de compostos de natureza hidrofílica ou lipofílica, além de ser um dos testes mais rápidos para a determinação da atividade antioxidante e oferecer resultados reprodutíveis (Kuskoski *et al.*, 2005).

3.5.1.3 Método FRAP

O método FRAP (*Ferric Reducing Antioxidant Power*) é frequentemente aplicado para a determinação da capacidade antioxidante. Nesta metodologia, o complexo férrico-tripiridiltriazina (Fe^{3+} -TPZ) é reduzido ao complexo ferroso (Fe^{2+} -TPZ) na presença de composto antioxidante e meio ácido (pH 3,6). O complexo resultante da reação, caso haja potencial antioxidante, possui uma coloração azul intensa, cuja absorbância é monitorada no comprimento de onda de 595 nm. Os resultados são expressos em micromolar de Fe^{2+} ou em relação

à solução padrão antioxidante, como o Trolox (Pulido; Bravo; Saura-Calixto, 2000; Benzie, 1996).

3.5.1.4 Método para determinação de compostos fenólicos totais

Embora haja algumas alternativas, o método mais relevante e utilizado para determinar o conteúdo de compostos fenólicos em extratos de plantas é o de Folin-Ciocalteu. Este método foi desenvolvido em 1927 por Folin e Ciocalteu e, em 1999, modificado por Singleton e Rossi. A alteração ocorreu para converter um método, que originalmente foi desenvolvido para análise de proteínas, em um voltado para a determinação do conteúdo de fenólicos em vinhos (Stratil, Klejdus e Kubáň, 2007; Huang, Ou e Prior, 2005; Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós, 1999; Singleton e Rossi, 1965).

O método é de fácil execução, além de ser sensível e preciso. O reagente de Folin-Ciocalteu é composto por uma mistura entre os ácidos fosfomolibdico e fosfotungstístico. Quando esta mistura é colocada em contato com compostos fenólicos, há a formação de um radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Este radical reage com o molibdato e forma o óxido de molibdênio (MoO_4^+), de coloração azul. A absorbância deve ser lida em 760 nm (Huang, Ou e Prior, 2005; Roginsky e Lissi, 2005; Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós, 1999)

3.6 EXTRAÇÃO

O processo de extração é uma etapa de extrema importância para viabilizar a separação, identificação e utilização dos compostos de alto valor biológico presentes nas matrizes vegetais. O rendimento do extrato e a pureza dos compostos de interesse são fortemente influenciados pelo método de extração utilizado (Danlami *et al.*, 2014). Além disso, grande parte das substâncias com potencial bioativo são termodegradáveis e, por isso, a metodologia pode afetar negativamente a qualidade e composição dos extratos (Simões *et al.*, 2001).

Existe uma série de métodos aplicados para a extração de compostos de origem vegetal, cuja escolha está condicionada às características da matriz estudada. Os métodos mais tradicionais são a destilação à vapor, destilação à vácuo, hidrodestilação e a extração por solventes orgânicos. Entretanto, estas

abordagens possuem alguns aspectos negativos e limitações de processo que estão associados a alterações na composição dos extratos, podendo diminuir sua eficiência biológica. Em geral, os métodos de extração tradicionais possuem um alto consumo energético (grandes períodos de extração), necessitam de volumes elevados de solvente e geram um grande volume de resíduos no extrato. Além disso, pode ocorrer a degradação das substâncias termicamente sensíveis devido à aplicação de altas temperaturas para viabilizar a extração e a separação da mistura soluto-solvente, afetando o rendimento do processo (Danlami *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2004).

As limitações dos métodos de extração mais comuns associadas ao aumento da demanda por componentes bioativos de óleos essenciais e extratos vegetais impulsionaram a busca por novas tecnologias de maior eficiência. Atualmente, existem alternativas mais interessantes e capazes de driblar todos os inconvenientes expostos, como a extração com líquido pressurizado (de Souza, 2019).

3.6.1 Extração por solventes orgânicos

O método de extração utilizando solventes orgânicos é um dos mais antigos aplicados para processos de separação de compostos. Em geral, é empregado, devido à sua natureza lipossolúvel, na obtenção de extratos de grãos, oleaginosas e tecidos biológicos (Saini e Keum, 2016). Os compostos são separados das matrizes por meio da sua transferência entre as fases, seja sólido-líquido ou líquido-líquido (Rydberg, 1992; Wennersten, 1992). Como, muitas vezes, os extratos vegetais são aplicados à alimentos, a escolha do solvente deve ser cuidadosa, levando em consideração a sua toxicidade (Danlami *et al.*, 2014).

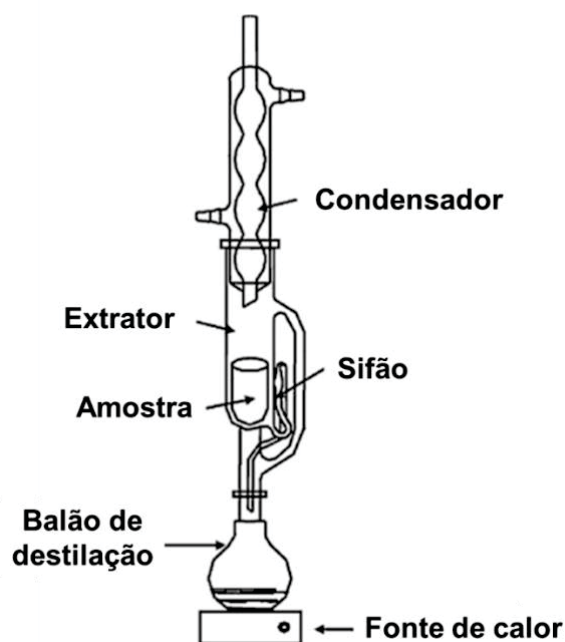
A extração de componentes de amostras sólidas a partir da aplicação de solvente, ou extração sólido-líquido, é um método que foi desenvolvido para permitir um maior rendimento de extração a temperaturas mais baixas. Consiste em manter o solvente em contato com matriz vegetal pelo tempo necessário para que ocorra a transferência dos componentes solúveis entre fases. Para a obtenção do extrato, é necessário que haja a completa evaporação do solvente (Geankoplis, 2003; de Castro e Priego-Capote, 2010; Steffani, 2003). O processo

é composto por duas etapas: dissolução e difusão. A etapa de dissolução é simples e rápida, enquanto a de difusão é mais demorada e é considerada a etapa limitante do processo. Na prática, este tipo de processo de extração não atinge a remoção máxima. Previamente à extração, é comum submeter a matriz vegetal à processos de fragmentação a fim de facilitar a penetração do solvente durante a extração (Moretto e Fett, 1998).

A técnica de Soxhlet é uma das mais utilizadas entre os métodos tradicionais de extração por solventes orgânicos. Esta metodologia foi desenvolvida em 1879 por Von Soxhlet e é considerada padrão há mais de um século (de Castro e Priego-Capote, 2010). Um sistema convencional de Soxhlet (Figura 4) é composto por um extrator Soxhlet acoplado à um condensador e a um balão volumétrico contendo solvente sobre uma chapa de aquecimento ou manta térmica. Basicamente, o método consiste no refluxo intermitente de solvente. Inicialmente, o solvente é aquecido até alcançar a fase de vapor. Em seguida, o solvente retorna ao estado líquido ao entrar em contato com o condensador. O condensado goteja no interior de um cartucho de celulose no qual a amostra é mantida, completando-o lentamente. Na sequência, a mistura de solvente e extrato é refluxada, via sifão, para o balão. A partir deste ponto, o ciclo é repetido até o esgotamento total do extrato da amostra (Campomanes, 2012). Os solventes mais utilizados são água, álcoois (etanol e metanol), hidrocarbonetos alifáticos (n-hexano e éter de petróleo), cetonas (acetona e metilacetona), ácido acético, acetato de etila e éter etílico (Simões *et al.*, 2001).

Embora seja amplamente aplicado para a extração de compostos orgânicos, o método de extração por solventes possui uma série de desvantagens relevantes. Em geral, os solventes são poucos seletivos e sua eliminação aumenta o custo energético do processo e o risco de perda de compostos voláteis (Mesomo, 2013). Outra restrição é o tempo de extração, já que pode variar de 1 à 72 h (Miguel e de Andrade, 1989). A toxicidade dos solventes é outro fator negativo, uma vez que o processo leva à incorporação de resíduos no extrato, dificultando sua aplicação nas áreas de alimentos e farmacêutica (Synder e Kirkland, 1979; Vale, 1997).

FIGURA 4 - ESQUEMA DO EXTRATOR SOXHLET CONVENCIONAL



FONTE: Adaptado de (de Castro e Priego-Capote, 2010).

As principais vantagens da aplicação da técnica de Soxhlet são o contato repetido entre a amostra e solvente, a desnecessidade de filtração ao fim do processo e a possibilidade de realização de extrações simultâneas devido ao baixo custo do equipamento (de Castro e Priego-Capote, 2010).

3.6.2 Extração assistida por ultrassom (UAE)

A preocupação com o meio ambiente é uma tendência mundial e, neste contexto, muitos países têm implantado legislações ambientais mais rígidas que abrangem muitos aspectos da vida humana (Sunarso e Ismadji, 2009). Além disso, nas últimas décadas, a indústria de alimentos tem buscado se adaptar às crescentes exigências do mercado, já que o consumidor tem se mostrado cada vez mais preocupado com a qualidade e segurança dos alimentos (Veggi, 2013).

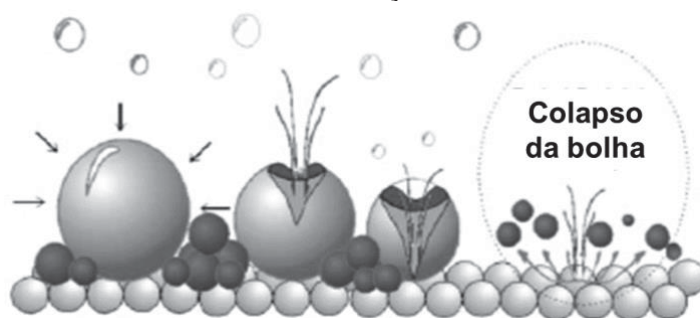
As preocupações ambientais, além de perdas de compostos de interesse e baixa eficiência do processo ocasionado pelos longos períodos de operação e alto consumo de energia levaram ao desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, também chamadas de tecnologias verdes ou limpas. A extração assistida por ultrassom (*Ultrason-Assisted Extraction – UAE*) é considerada uma tecnologia limpa no meio industrial da área de alimentos e tem sido objeto

de muitos estudos (Chemat, Zill-e-Huma e Khan, 2011). Este método tem se destacado por se tratar de uma metodologia de intensificação de processo, o que permite alcançar elevadas taxas de extração (Shirsath, Sonawane e Gogate, 2012) em períodos de tempo mais curtos (Khan *et al.*, 2010).

As ondas ultrassônicas possuem alta frequência (acima de 20 kHz) e são inaudíveis pelos seres humanos. A extração assistida por ultrassom é um método que permite a extração de compostos de uma matriz a partir da associação de um solvente e ondas ultrassônicas, que podem ser geradas por um equipamento simples e altamente disponível na maioria dos laboratórios denominado banho de ultrassom (Coelho, 2015).

Em resumo, a UAE está baseada na cavitação ocasionada pela ação de ondas mecânicas de baixa frequência. Este fenômeno é responsável pela formação e colapso de bolhas (Figura 5) que refletem em áreas específicas de alta pressão e temperatura, favorecendo o processo de extração dos compostos (Bendicho *et al.*, 2012; Krug, 2008). A cavitação provocada pelo ultrassom produz alguns efeitos interessantes na matriz vegetal, tais como a circulação do líquido (agitação do solvente) no sistema e geração de turbulência, o que promove um aumento na taxa de transferência de massa (Jadhav *et al.*, 2009).

FIGURA 5 - FENÔMENO DE FORMAÇÃO E COLAPSO DE BOLHAS



FONTE: Adaptado de Banks e Compton (2004).

A propagação das ondas ultrassônicas em meio líquido promove a agitação do solvente como efeito mecânico resultando em um aumento da superfície de contato entre sólido e solvente (Shalmashi, 2009). Simultaneamente, ocorre o fenômeno de cavitação acústica que é responsável por formar cavidades para as quais migram os gases dissolvidos, formando microbolhas. Estas bolhas podem diminuir ou aumentar de tamanho, gerando

ciclos de compressão e expansão até a sua implosão, o que promove uma liberação de grande quantidade de calor e exerce pressões elevadas sobre as regiões da vizinhança (Veillet, Tomao e Chemat, 2010). Na presença de materiais sólidos, as microbolhas implodem de maneira assimétrica, gerando jatos que colidem com as superfícies sólidas do sistema ocasionando liberação de calor (favorece a solubilidade dos analitos) e turbulência (favorece a circulação de líquido) (Coelho, 2015).

O método UAE é eficaz na extração de componentes químicos de matrizes de origem vegetal (Dobiáš *et al.*, 2010; Hromádková e Ebringerová, 2003; Palma e Barroso, 2002). Para estes casos, a melhor eficiência da UAE pode ser atribuída à propagação das ondas ultrassônicas e das forças de cavitação geradas. Com isso, as bolhas podem se chocar de forma intensa e, devido à pressão gerada, causar a ruptura nos tecidos, o que favorece a liberação das substâncias intracelulares para o solvente (Goula, 2013; Knorr, Ade-Omowaye e Heinz, 2002; Shalmashi, 2009).

O avanço da tecnologia do ultrassom associado ao seu elevado potencial desencadeou o interesse na sua aplicação nos mais variados processos e produtos (Mason e Lorimer, 2002). Como este tipo de extração pode ser realizada em períodos de tempo mais curtos, torna-se um método com potencial de aplicação na extração de compostos termossensíveis utilizados em alimentos, fármacos e cosméticos (Dong *et al.*, 2010).

3.6.3 Extração por líquido pressurizado (PLE)

O método de extração utilizando líquido pressurizado (*Pressurized Liquid Extraction* – PLE) consiste em submeter solventes orgânicos a condições controladas de altas pressão e temperatura. O objetivo é extrair compostos das matrizes sólidas ou semi-sólidas em um curto período de tempo e com pouca quantidade de solvente. Condições elevadas de pressão e temperatura promovem um aumento no desempenho do processo de extração em comparação com técnicas que utilizam valores inferiores (Camel, 2001; de Mello *et al.*, 2019).

Basicamente, a técnica PLE consiste na adição de amostra ao extrator, formando um leito fixo de extração. O leito é aquecido e pressurizado até as

condições desejadas e o solvente de preferência deve ser pré-aquecido e bombeado em direção ao leito. Após um período de extração estática, se houver, o processo de extração propriamente dito é iniciado, controlando a vazão do solvente. Em razão da utilização do solvente em estado líquido, os extratos obtidos por PLE são líquidos, gerando a necessidade da separação por evaporação em evaporador rotativo, secagem em estufa ou liofilização (de Souza, 2019).

Embora seja possível utilizar qualquer solvente na extração com líquido pressurizado, água e etanol têm sido empregados com maior frequência aos processos da indústria de alimentos e no desenvolvimento de produtos medicinais. A ampla utilização destes solventes é justificada pela capacidade de extração de compostos de média e alta polaridade, como os compostos fenólicos (Garcia-Mendoza *et al.*, 2017; Otero-Pareja *et al.*, 2015; Pereira *et al.*, 2019; Teixeira *et al.*, 2014). A mistura de água e etanol como solventes de extração pode ser uma alternativa para melhorar a eficiência do processo. Em uma mistura binária, um solvente pode melhorar a solubilidade do composto de interesse, enquanto o outro aumentará sua dessorção. Neste contexto, a água tem condições de auxiliar na quebra da interação entre matriz e soluto e o etanol possui capacidade de diminuir a polaridade da mistura, promovendo a extração de compostos de menor polaridade que não seriam extraídos somente com água (Mustafa e Turner, 2011).

As principais variáveis do processo de PLE são temperatura e pressão. Valores elevados de temperatura aumentam a solubilidade, taxa de difusão e transferência de massa e reduzem a viscosidade e tensão superficial do solvente. Além disso, este método opera com ambiente livre de luz e oxigênio, o que tem promovido ampla aplicação na extração de compostos nutracêuticos. A principal vantagem do método PLE é a possibilidade de utilização de temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente que permanece na fase líquida devido à pressurização (Mustafa e Turner, 2011; Stalikas, 2007).

3.7 ANÁLISE DE VIABILIDADE DE PROJETO

3.7.1 Viabilidade econômica

Independentemente da aplicação, a avaliação da viabilidade econômica de processos, como o de extração, é essencial para incentivar sua utilização em escala industrial (Ferreira, 2021). Inicialmente, é necessário estimar os custos associados ao processo. Neste contexto, é comum dividir as despesas em dois grandes grupos: CAPEX e OPEX. O capital investido ou despesas de capital (*Capital Expenditure* – CAPEX) contempla todos os custos necessários para as instalações da planta, como o investimento fixo (*Fixed Capital Investment* – FCI). O FCI representa a soma dos custos diretos (*Direct Costs* – DC), custos indiretos (*Indirect Costs* – IC) e outros custos (*Other Costs* – OC). Os DC estão relacionados aos custos de aquisição e instalação de equipamentos, tubulações, sistemas elétricos, etc. Já os IC englobam custos de engenharia, como projetos e construção. Por fim, os OC são considerados para cobrir eventuais custos não estimados nos estágios iniciais do projeto. As despesas operacionais (*Operational Expenditure* – OPEX) representam todos os custos de produção da planta, tais como os custos de matéria-prima (*Cost of Raw Material* – CRM), de mão-de-obra (*Cost of Operational Labor* – COL), de utilidades (*Cost of Utilities* – CUT) e de tratamento de resíduos (*Cost of Waste Treatment* – CWT) (Gwee *et al.*, 2020; Mazzelli *et al.*, 2019; Pereira, Prado e Meireles, 2013).

O custo de produção ou custo de manufatura (*Cost of Manufacturing* – COM) de um produto pode ser determinado a partir da soma de três componentes principais: custos diretos, custos fixos e despesas gerais. Para processos de extração, estas três parcelas podem ser escritas em termos de cinco custos principais: investimento de capital fixo (FCI), custo da matéria-prima (CRM), custo de mão-de-obra operacional (COL), custo de utilidades (CUT) e custo do tratamento do efluente (CWT), conforme a Equação 1 (Aguiar, de *et al.*, 2020; Turton *et al.*, 2012).

$$COM = 0,304FCI + 2,73COL + 1,23(CUT + CWT + CRM) \quad (1)$$

Eventualmente, custos associados à aquisição de matéria-prima podem ser negligenciados em razão da especificidade da situação analisada. Isto é possível quando, por exemplo, a matéria-prima é um subproduto de outro processo na mesma planta. O mesmo raciocínio pode ser adotado para desconsiderar os custos relacionados ao tratamento de efluentes. Em muitos casos, é possível utilizar integralmente os resíduos de um processo em outro.

3.7.2 Parâmetros de rentabilidade

Em geral, para ser caracterizado como viável, o investimento de capital em um projeto deve apresentar uma taxa de retorno superior ao custo do capital empregado. O custo de capital pode ser classificado como de oportunidade (recurso próprio) ou de terceiros (financiamento). Normalmente, a aceitação dos riscos está fortemente condicionada a um retorno mínimo do investimento. Por sua vez, o retorno de um investimento está atrelado a diferentes fatores, como custo e disponibilidade de capital, taxa de juros e tempo de vida do projeto, por exemplo (Maloney, 2008). Assim, para assegurar uma tomada de decisão mais consciente, é essencial conhecer outros parâmetros econômicos além do COM. Os principais critérios de avaliação de um projeto em termos de lucratividade estão baseados em três pilares: tempo, dinheiro e taxa de juros (Turton *et al.*, 2012). Neste contexto, os parâmetros mais utilizados para mensurar a viabilidade de um projeto são a margem bruta, *payback*, VPL e TIR.

A margem bruta representa a diferença entre a receita total de vendas da empresa e o custo de produção dividida pela receita total de vendas (Viganó *et al.*, 2022). Este parâmetro indica o percentual de cada unidade monetária que é retido pela empresa em forma lucro bruto e permite uma avaliação dos benefícios de curto prazo de determinada atividade (Galviz-Quezada *et al.*, 2019; Ochoa, Durango-Zuleta e Osorio-Tobón, 2020). O período para recuperação de capital ou, simplesmente, *payback time*, representa o tempo necessário para recuperar o custo de um investimento (Viganó, Zabet e Martínez, 2017). Em resumo, quanto menor for o *payback*, mais rapidamente o investimento é recuperado (Galviz-Quezada *et al.*, 2019).

Outro parâmetro bastante útil para medir a viabilidade de um projeto é o valor presente líquido (VPL), que consiste na diferença entre os fluxos de caixa

entrada e saída em um período específico de tempo (Ochoa, Durango-Zuleta e Osorio-Tobón, 2020). A atratividade de um projeto cresce proporcionalmente ao aumento do VPL positivo. Em contrapartida, valores negativos de VPL indicam que o projeto não é viável (Smith, 2005). Por fim, assim como a margem bruta, a taxa interna de retorno (TIR) também mede a rentabilidade de um projeto (Ochoa, Durango-Zuleta e Osorio-Tobón, 2020). Este índice representa a taxa de retorno na qual o projeto apresenta VPL igual a zero. Assim, quanto maior o valor da TIR, mais viável é o projeto analisado (Náthia-Neves, Vardanega e Meireles, 2019). As receitas futuras são ajustadas por um índice denominado taxa mínima de atratividade (TMA) (Maloney, 2008; Turton *et al.*, 2012). Para processos de extração, geralmente adota-se uma TMA por volta de 7 % (Náthia-Neves, Vardanega e Meireles, 2019; Ochoa, Durango-Zuleta e Osorio-Tobón, 2020; Viganó, Zabot e Martínez, 2017), embora seja possível considerar valores superiores em função da especificidade do projeto.

3.7.3 Análise de sensibilidade

Normalmente, a avaliação econômica de um investimento é cercada de incertezas em relação à precisão dos dados de entrada e ao modelo de projeto desenvolvido, especialmente em sua fase inicial. Neste contexto, a análise de sensibilidade surge como uma importante ferramenta para auxiliar os estudos de viabilidade econômica, já que permite avaliar impacto da alteração de uma ou mais variáveis sobre os índices econômicos do projeto (Leismann, 2016; Turton *et al.*, 2018; Lee *et al.*, 2016). Basicamente, a análise de sensibilidade consiste em simular diferentes cenários a partir de alterações nas variáveis de entrada do projeto. Em geral, busca-se avaliar as variáveis que possuem maior nível de incerteza, como preço e volume de venda do produto, taxa de juros, taxa de câmbio, etc. Esta avaliação favorece a constatação dos pontos críticos para o desenvolvimento do projeto. De maneira similar, as simulações podem indicar as variáveis que não impactam de maneira significativa nos índices econômicos e, por isso, não exigem uma alta exatidão (Berk e Demarzo, 2009; Leismann, 2016).

Para processos de extração de compostos bioativos de matrizes vegetais, a análise de sensibilidade pode ser aplicada considerando a variação de diferentes parâmetros. No entanto, o preço de venda tem sido utilizado mais recorrentemente nos últimos anos em razão da dificuldade em encontrar produtos disponíveis no mercado com a mesma composição (Ferreira, 2021; Gwee *et al.*, 2020; Ochoa, Durango-Zuleta e Osorio-Tobón, 2020; Viganó, Zabol e Martínez, 2017).

3.8 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A composição química e as características físicas e sensoriais do produto final são aspectos fortemente influenciados pelo processamento dos alimentos. As técnicas utilizadas podem afetar o conteúdo de compostos bioativos e alterar suas propriedades funcionais, diminuindo seu potencial benéfico à saúde humana. A crescente demanda por alimentos saudáveis tem servido de combustível para o desenvolvimento de técnicas de processamento que assegurem a permanência das propriedades nutraceuticas dos produtos em seu máximo, sem que a qualidade geral seja comprometida (Galanakis, 2017).

Anualmente, as agroindústrias geram uma grande quantidade de resíduos. Em geral, a maior parte destes resíduos é subutilizada ou descartada incorretamente. Muitos dos resíduos agroindustriais são ricos em compostos bioativos e, portanto, o seu reaproveitamento é altamente justificável. Portanto, é fundamental o desenvolvimento de técnicas que permitam a reutilização destes resíduos. Além de um subproduto de alto valor agregado, a reutilização pode trazer outros benefícios, como a redução do custo de produção (Sadh, Duhan e Duhan, 2018).

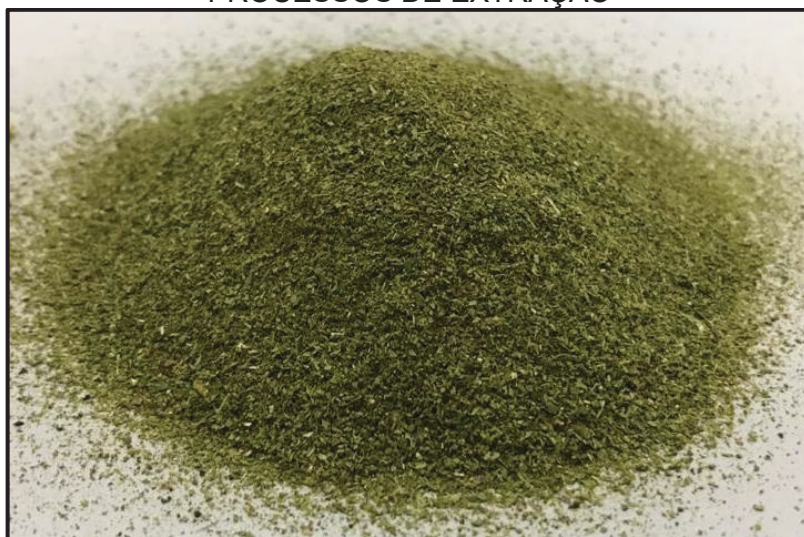
A produção de extratos aquosos com uma alta concentração de compostos bioativos envolve fatores essenciais, como tempo e temperatura de extração, razão soluto-solvente e tamanho de partícula. Estas variáveis precisam ser analisadas de maneira aprofundada para que seja possível determinar as condições de processamento com o melhor custo-benefício (Gerke, 2016). Além disso, é importante avaliar o desempenho de diferentes métodos de extração para uma mesma matriz, visando encontrar a solução mais viável em termos técnicos e econômicos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DA MATÉRIA PRIMA

Neste estudo, foi utilizado o resíduo (Figura 6) gerado durante o processamento da erva-mate destinada para produção de ervas para chimarrão e tereré. O resíduo, aproximadamente 20 kg de um pó fino de *Ilex paraguariensis* St.-Hil., foi obtido em uma empresa ervateira no Distrito de Palmeirinha (coordenadas GPS: 25°14'41,9"S; 51°32'48,5"O), Guarapuava-PR, no mês de fevereiro de 2021. O material foi fracionado, embalado com seladora à vácuo em sacos de polietileno de baixa densidade com aproximadamente 500 g cada e armazenado sob temperatura de 4 ± 2 °C para minimizar a ação de micro-organismos e retardar as reações bioquímicas.

FIGURA 6- AMOSTRA DO RESÍDUO DE *Ilex paraguariensis* SUBMETIDO AOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO



FONTE: Autoria própria (2023).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A granulometria da amostra foi determinada usando diferentes peneiras da série Tyler (Bertel) acopladas a um agitador mecânico (Produtest) ajustado na escala de vibração 5 durante 10 min. Os conteúdos de umidade, lipídios, proteínas e minerais foram determinados de acordo com os métodos estabelecidos pela AOAC (2006). O conteúdo total de carboidratos foi calculado pela diferença: $100 - \text{somatório dos conteúdos de todos os outros componentes}$.

O diâmetro médio da partícula foi estimado de acordo com o método descrito por Gomide (1983), considerando as frações mássicas da amostra retidas nas peneiras de 30 mesh (2,7 %), 40 mesh (23,0 %), 60 mesh (34,7 %), 100 mesh (22,7 %) e fundo (16,9 %).

4.2.1 Densidade da partícula

A densidade aparente das partículas da matéria prima foi estimada com base no volume da célula de extração do sistema de líquido pressurizado e da massa total necessária para preenchê-la. O cálculo foi realizado pela Equação 2.

$$\rho_a = \frac{m}{V_l} \quad (2)$$

Em que ρ_a é a densidade aparente das partículas, m é a massa de amostra e V_l é o volume total da célula de extração.

A determinação da densidade real das partículas foi realizada utilizando a técnica de picnometria em gás hélio pelo Instituto de Química da Universidade de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP, Brasil.

4.2.2 Porosidade do leito

A porosidade do leito de partículas foi determinada relacionando as densidades aparente e real, conforme o apresentado na Equação 3 (Mesomo, 2013).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (3)$$

Em que ε é a porosidade do leito, ρ_a é a densidade aparente das partículas e ρ_r é a densidade real das partículas.

4.3 EXTRAÇÕES

4.3.1 Extração clássica

As extrações pelo método clássico foram realizadas com a finalidade de averiguar as quantidades máximas de extrato e compostos fenólicos da amostra, uma vez que esta técnica permite o esgotamento total da matriz. Os extratos aquoso, etanólico e etéreo do resíduo de erva-mate foram obtidos pela extração em Soxhlet utilizando água destilada, etanol e éter de petróleo. As extrações foram realizadas em triplicata considerando 4-6 ciclos por hora e o solvente foi removido em estufa. Em torno de 5 g de material foram submetidos à extração pelo período de 6 h, em conformidade com o apresentado pela *Association of Official Analytical Chemist International* – AOAC (1999). Os rendimentos das extrações foram determinados pela Equação 4 (Rodriguez, 2018).

$$R = \frac{(P_f - P_i)}{m} \cdot 100 \quad (4)$$

Em que R é o rendimento da extração em porcentagem, P_f é massa final do balão volumétrico já sem solvente, P_i é a massa inicial do balão volumétrico e m é a massa da amostra.

4.3.2 Extração em batelada (BAE)

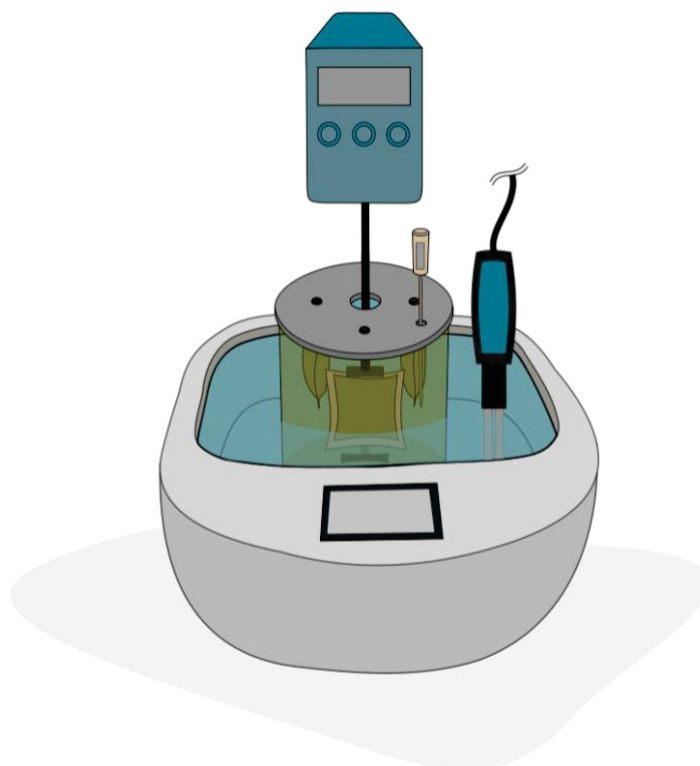
As BAE foram realizadas em um béquer de 1000 mL equipado com um agitador mecânico com variação de velocidade (OS20-Pro, GOstirrer). Este sistema de extração foi mantido em um banho-maria. Um aquecedor de água (Mibo EB-220, Bortonaggio) de 1000 W com controle automático foi usado para garantir a estabilidade da temperatura dos processos de extração. Um termômetro digital (K29-5030, Kasvi) foi utilizado para monitorar a temperatura instantaneamente. A amostra foi confinada em pequenos sachês de tecido que foram mantidos suspensos no interior do béquer. A fim de avaliar a influência das três principais variáveis de processo (temperatura, agitação e razão soluto-solvente) em três diferentes níveis sobre o rendimento das extrações e propriedades biológicas do extrato, um planejamento experimental Box-Behnken

com triplicata do ponto central foi adotado. As extrações foram conduzidas nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, velocidades de agitação de 100, 300 e 500 RPM e razões soluto-solvente de 1:10, 1:15 e 1:20 (massa de sólidos:massa de água destilada) considerando um volume total de extração de 800 mL. Em cada tempo pré-determinado de processo (2, 5, 10, 20, 30, 60 e 120 min) foi coletada uma alíquota de 10 mL do extrato aquoso. Cada alíquota foi dividida em duas frações: 5 mL destinados à estimativa do rendimento de extração por gravimetria e 5 mL destinados às análises de caracterização do extrato. A representação do sistema utilizado para as BAE pode ser visualizada na Figura 7.

4.3.3 Extração em batelada assistida por ultrassom (UAE)

Para a realização das UAE, também foi utilizado um béquer de 1000 mL como câmara de extração em conjunto com um agitador mecânico com variação de velocidade (OS20-Pro, GOstirrer). Este sistema foi mantido em um banho ultrassônico (CD-4820, Shenzhen Codyson Electrical Co. Ltd., China) com 160 W de potência e todos os experimentos foram conduzidos considerando uma frequência de 42000 Hz. Todas os outros equipamentos e condições de extração são idênticas às aplicadas para as BAE. Neste caso, em cada tempo pré-determinado de processo (2, 5, 10, 20, 30 e 60 min) foi coletada uma alíquota de 10 mL do extrato aquoso. Cada alíquota foi dividida em duas frações: 5 mL destinados à estimativa do rendimento de extração por gravimetria e 5 mL destinados às análises de caracterização do extrato. A representação do sistema de extração montado para os experimentos de UAE pode ser observada na Figura 7.

FIGURA 7 - ESQUEMA DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO EM BATELADA (BAE) E BATELADA ASSISTIDA POR ULTRASSOM (UAE)

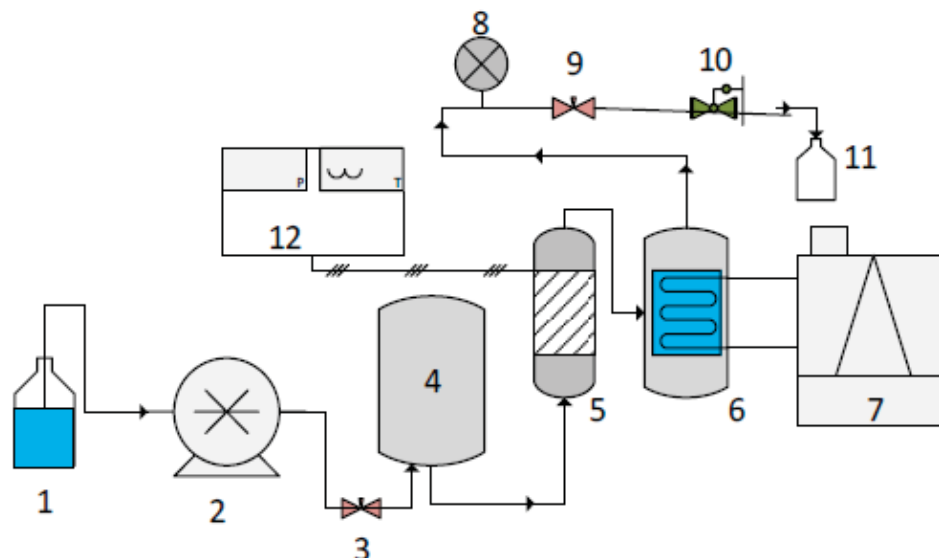


FONTE: Autoria própria (2023).

4.3.4 Extração com líquido pressurizado (PLE)

As PLE foram realizadas em uma unidade de líquido pressurizado em escala de bancada (Figura 8) que é composta por um reservatório para o solvente (1), uma bomba de deslocamento positivo de alta pressão (2) (Prominence, LC-20AT), uma válvula agulha (3) (Parker, série MVE) para controle de fluxo, um recipiente de pré-aquecimento (4), uma célula de extração (5) em aço inoxidável de volume interno igual a $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ ($L=0,16 \text{ m}$ e $\phi=1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$) com camisa de aquecimento para viabilizar o controle da temperatura e um recipiente de refrigeração (6), comumente chamado de *chiller*, acoplado à um banho ultratermostatizado (7) (Solab, SL 152). O controle de pressão na célula de extração é realizado pelo ajuste de uma válvula agulha (9) (Parker, Série MVE) e uma outra de contrapressão (10) (Swagelok, série KPB). Além disso, o sistema é equipado com um manômetro (8), um recipiente para a coleta do extrato (11) e dois controladores de temperatura (12). As tubulações e conexões são todas de aço inoxidável (1/8") (de Souza, 2019).

FIGURA 8 - SISTEMA DE EXTRAÇÃO COM LÍQUIDO PRESSURIZADO (PLE)



FONTE: de Souza (2019).

O processo se iniciou pelo ajuste da temperatura na unidade de extração. Ao atingir a temperatura de trabalho desejada, a válvula agulha foi aberta para permitir o escoamento do solvente até o extrator. Após a visualização do solvente na saída do tubo, as válvulas agulha de controle de pressão e contrapressão foram fechadas para que o sistema alcançasse a pressão desejada. Este controle é feito continuamente usando a válvula de contrapressão (de Souza, 2019).

As PLE foram realizadas utilizando água destilada como solvente. Aproximadamente 3,2 g de amostra foram confinadas em sachês de tecido em cada extração, formando um leito fixo no interior do extrator, cujo volume restante foi completado com esferas de vidro. A fim de avaliar os efeitos das variáveis de processo (temperatura e vazão de solvente) sobre o rendimento das extrações e propriedades biológicas do extrato, os experimentos foram conduzidos considerando temperaturas de 60, 90 e 120 °C e vazões de solvente de 3, 6 e 9 mL.min⁻¹ a 10 MPa, seguindo um planejamento experimental fatorial 2² com triplicata do ponto central.

Para entender a influência de outras variáveis sobre o processo, foram realizados três blocos de experimentos independentes considerando variações na pressão (5 e 15 MPa), período de extração estática (15 e 30 min) e

granulometria (40 e 100 mesh) nas condições de temperatura e vazão de solvente estabelecidas no ponto central do planejamento experimental. Em cada tempo pré-determinado de processo (5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 min) foi coletada uma alíquota de 10 mL do extrato aquoso. Cada alíquota foi dividida em duas frações: 5 mL destinados à estimação do rendimento de extração por gravimetria e 5 mL destinados às análises de caracterização do extrato.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS

4.4.1 Conteúdo fenólico total

O conteúdo fenólico total (TPC) dos extratos de resíduo de erva-mate foi determinado de acordo com o método de Folin-Ciocalteu descrito por Moreira *et al.* (2020), considerando a modificação proposta por Verza *et al.* (2007) e utilizando ácido gálico como padrão. Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados foram expressos em miligramas de equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de matéria-prima seca ($\text{mg}_{\text{GAE}} \cdot 100 \text{ g}_{\text{MS}}^{-1}$).

4.4.2 Composição química

Para avaliar a eficiência dos métodos de extração na recuperação de sete compostos específicos do resíduo do processamento da erva-mate (cafeína, teobromina, quercetina, rutina e os ácidos cafeico, gálico e clorogênico), os extratos foram analisados por HPLC-DAD (Agilent série 1260) equipado com uma bomba quaternária (G1311B), amostrador automático (G1329B), compartimento de coluna (G1316A) e detector de arranjo de diodos (G4212B) conectado a um computador contendo o software ChemStation (Rev. B.04.03-SP1). Foi utilizada uma coluna Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 x 150 mm, 5 μm). As fases móveis aplicadas foram água ultrapura + 0,1 % de ácido fosfórico (A) e acetonitrila (B) considerando uma vazão constante de 0,8 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Os parâmetros do método foram: modo gradiente (0 min: 4 %B; 5 min: 4 %B; 10 min: 10 %B; 20 min: 10 %B; 30 min: 20 %B; 35 min: 20 %B), volume de injeção de 10 μL e temperatura de 33 °C. Para a quantificação dos compostos, foram preparadas curvas de calibração considerando o intervalo de concentração de 0,25 à 10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e os seguintes padrões: ácido gálico (271 nm), teobromina (273

nm), cafeína (273 nm), ácido clorogênico (322 nm), ácido cafeico (325 nm), rutina (360 nm) e quercetina (258 e 380 nm).

4.4.3 Atividade antioxidante total

A atividade antioxidante dos extratos foi determinada de acordo com o procedimento descrito por Re *et al.* (1999), considerando algumas modificações. O radical catiônico ABTS^{•+} foi preparado como uma solução estoque composta por 7,00 mmol.L⁻¹ de ABTS (2,2'-azino-bis (ácido 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) e 2,45 mmol.L⁻¹ de solução de persulfato de potássio. Essa solução foi mantida a temperatura ambiente e em privação de luz por 14 h. A mistura resultante foi diluída em uma solução tampão de fosfato salina (50 mmol.L⁻¹, pH 7,4) e a absorbância foi ajustada para 0,700 a 734 nm. Os extratos de resíduo do processo produtivo de erva-mate foram avaliados em triplicata e incubados com ABTS^{•+} por 30 min no escuro. As absorbâncias foram medidas a 734 nm por espectrofotometria (SPECTRAMax). Os resultados de atividade antioxidante foram expressos em percentual de inibição em relação à inibição apresentada pelo controle (ácido gálico). A atividade antioxidante (AA) foi calculada usando a Equação 5.

$$AA(\%) = \left[\frac{Abs_{controle} - Abs_{amostra}}{Abs_{controle}} \right] \cdot 100 \quad (5)$$

4.5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO PLE

4.5.1 Aumento de escala do processo

Para o estudo de aumento de escala do processo, foram considerados três cenários diferentes em termos de volume total do extrator: 50, 100 e 500 L. Além disso, foi assumido que o rendimento de extração e a composição do extrato obtido em laboratório são os mesmos da escala industrial nas mesmas condições de extração (temperatura, vazão de solvente, pressão, razão sólido-solvente e características do leito).

O *scale-up* do processo de extração foi realizado considerando as condições operacionais de maior rendimento de TPC (120 °C, 9 mL.min⁻¹ e 10 MPa). Custos associados a financiamentos não foram contemplados neste estudo. Independentemente do volume considerado para o extrator, o sistema foi desenhado para operar 7920 h por ano, o que corresponde a três turnos diários por 330 dias anualmente. A massa material utilizada por batelada em cada cenário foi calculada com base no volume do extrator e na densidade aparente do resíduo de erva-mate (321,82 kg.m⁻³). Todos os cenários foram propostos considerando uma eventual implantação no Brasil.

4.5.2 Parâmetros de avaliação econômica

Um dos primeiros passos na análise de viabilidade de um processo é a estimativa dos custos de aquisição de equipamentos. Em geral, as cotações diretas e a obtenção de especificações detalhadas dos equipamentos são um desafio, especialmente no estágio inicial de desenvolvimento de um projeto. Assim, uma alternativa interessante é recorrer a cotações já disponíveis na literatura (Silla, 2003). Entretanto, não raramente, os dados encontrados são de equipamentos cujas especificações técnicas são incompatíveis com as requeridas (de Aguiar *et al.*, 2020). Neste contexto, a Equação 6 surge como uma possibilidade para a estimativa de custo de um equipamento de uma determinada capacidade em função do custo de um item de mesma natureza, mas com capacidade diferente (Osorio-Tobón *et al.*, 2016; Zabot *et al.*, 2015).

$$C_1 = C_2 \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right)^n \quad (6)$$

Em que C_1 é o custo do equipamento com capacidade Q_1 ; C_2 é o custo base do equipamento com capacidade Q_2 ; e n é uma constante cujo valor depende do tipo do equipamento avaliado. Os valores de Q_2 , C_2 e n foram obtidos na literatura (Silla, 2003; Turton *et al.*, 2012; Viganó *et al.*, 2022; Zabot *et al.*, 2015)

O custo de manufatura foi estimado utilizando a Equação 7. O custo da matéria-prima foi considerado como nulo já que se trata de um resíduo do processamento das próprias empresas ervateiras. Da mesma forma, o custo associado ao tratamento do efluente do processo foi negligenciado, uma vez que

este pode ser utilizado para outras finalidades sem ônus ambiental, como para combustível de caldeira nas ervateiras ou como cobertura morta das próprias árvores de erva-mate.

$$COM = 0,304FCI + 2,73COL + 1,23CUT \quad (7)$$

4.5.3 Análise de sensibilidade

Para a análise de sensibilidade do processo PLE, foram considerados como base os preços de venda praticados nos mercados nacional e internacional para o extrato seco de erva-mate. Em geral, os preços deste produto atualmente variam entre R\$ 100 e R\$ 550 por kg. Neste contexto, foram adotados três cenários para o preço de venda do extrato seco do resíduo do processamento da erva-mate: conservador (R\$ 100.kg⁻¹), médio (R\$ 300.kg⁻¹) e agressivo (R\$ 500.kg⁻¹). Estes valores foram utilizados como referência para a simulação dos principais parâmetros de avaliação de viabilidade de um investimento: margem bruta, VPL, TIR e *payback*. Para este trabalho, a taxa de desconto ou Taxa Mínima de Atratividade (TMA) adotada foi de 10 % ao ano e a vida útil do projeto foi fixada em 10 anos.

4.6 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todos os resultados foram analisados estatisticamente através do software R (R CORE TEAM, 2014) e cada resultado foi avaliado independentemente. Os dados experimentais foram analisados por variância (ANOVA) e o teste de Tukey foi aplicado para identificar quais amostras diferem entre si a um nível de confiança de 95 % (valor de $p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo do processamento da erva-mate estudado neste trabalho apresentou umidade de $5,53 \pm 0,05$ % e conteúdos de minerais, lipídios, proteínas e carboidratos de $7,43 \pm 0,14$ %, $4,02 \pm 0,06$ %, $12,18 \pm 0,54$ % e 70,84 %, respectivamente. Estes resultados são semelhantes aos reportados por autores que estudaram a erva-mate pronta para consumo (Berté *et al.*, 2011; Esmelindro *et al.*, 2002). O diâmetro médio das partículas da amostra, determinado por meio de peneiras da série Tyler, foi de $2,04 \cdot 10^{-4}$ m. As densidades aparente e real do leito foram estimadas em 321,82 e 1430 kg.m⁻³, respectivamente, resultando em uma porosidade de leito de 0,77.

Na Tabela 2 estão contidas informações referentes as condições experimentais das extrações realizadas por Soxhlet (S1 à S3) e BAE. O rendimento de extração obtido por Soxhlet usando água destilada como solvente foi considerado como referência para calcular a porcentagem de extração (%) de todas as demais extrações realizadas. Os rendimentos de extração foram calculados como a razão entre a massa extraída e a massa de amostra adicionada no sistema de extração. Considerando os experimentos realizados com Soxhlet, a extração usando água destilada como solvente (S1 na Tabela 2) apresentou o maior rendimento ($40,46 \pm 0,45$ %) comparado com os experimentos conduzidos com etanol (Extração S2) e éter de petróleo (Extração S3). Um comportamento similar foi observado nos resultados de recuperação de compostos fenólicos. As variações apresentadas pelas extrações realizadas em Soxhlet utilizando diferentes solventes sugerem que o resíduo do processamento da erva-mate possui um número considerável de compostos de natureza polar.

Os maiores rendimentos de extração global e de compostos fenólicos observados para a água destilada em relação ao etanol estão provavelmente relacionados à diferença de polaridade destas substâncias, o que pode ser confirmado pelas constantes dielétricas: 78,36 (água destilada) e 24,55 (etanol) (Reichardt e Welton, 2011). Isto significa que a água possui uma maior capacidade em formar ligações de hidrogênio mais fortes quando comparada com o etanol e o éter de petróleo, resultando em um maior poder de solvatação dos compostos polares.

5.1 EXTRAÇÃO EM BATELADA (BAE)

Na Tabela 2 podem ser visualizados os resultados dos rendimentos global e de TPC para os extratos obtidos por BAE e Soxhlet. Para a BAE, foram testadas diferentes condições de temperatura, velocidade de agitação e razão soluto-solvente.

5.1.1 Efeito da temperatura

Em geral, a temperatura não afetou significativamente o rendimento global do processo de BAE, como pode ser observado na Figura 9. De acordo com a Tabela 2, houve um aumento de aproximadamente 32,0 % no rendimento de extração quando a temperatura foi elevada de 40 para 60 °C, considerando 100 RPM e razão soluto-solvente de 1:15. Um efeito de menor magnitude (~7,09 %) foi observado com o aumento de temperatura a 300 RPM e 1:20. Entretanto, nas demais comparações possíveis, a melhoria no rendimento global induzido pelo aumento de temperatura foi inferior a 4 %, confirmando que este parâmetro não foi um fator crucial para a maximização da eficiência do processo na faixa de temperatura estudada. Um comportamento similar foi observado para a extração em batelada de erva-mate comercial nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C (Linares *et al.*, 2010). Nota-se que o aumento de temperatura de 40 para 60 °C gerou resultados mais expressivos para a extração conduzida considerando uma razão soluto-solvente de 1:10 (~3,7 %) quando comparada com o experimento que utilizou 1:20 (~7,1 %), considerando 300 RPM. Este resultado indica um efeito sinérgico entre temperatura e razão soluto-solvente sobre o rendimento global do processo, embora de forma não significativa.

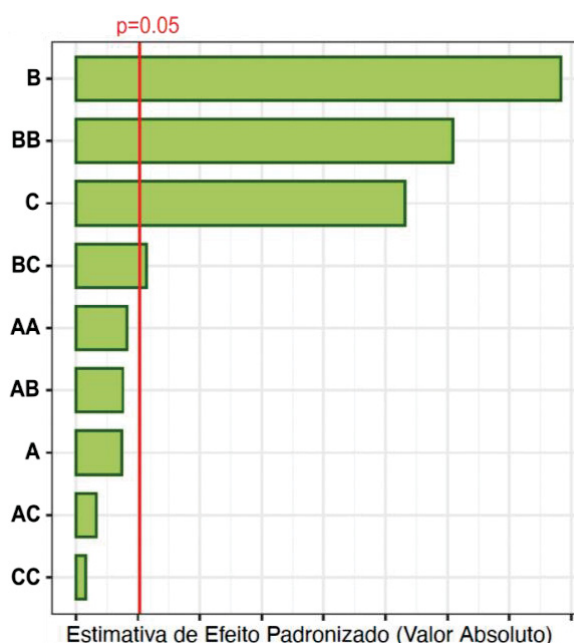
TABELA 2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E TPC PARA EXTRAÇÕES DE RESÍDUO ERVA-MATE OBTIDOS POR BAE.

Extração	Solvente	Tempo (min)	T (°C)	Agitação (RPM)	Proporção mássica soluto-solvente	Rendimento de extração (%)	Porcentagem de extração (%)	TPC# (mg _{GAE} . 100 g _{MS} ⁻¹)
S1	Água destilada	300	100,0	-	-	40,46 (± 0,45)	100,00	59,47 ^a (± 0,26)
S2	Etanol	300	78,4	-	-	37,07 (± 1,18)	91,62	55,60 ^b (± 0,25)
S3	Éter de petróleo	300	40,0	-	-	4,02 (± 0,06)	9,94	1,11 ^m (± 0,09)
1	Água destilada	120	40,0	100	1:15	9,95	24,59	19,58 ^j (± 0,18)
2	Água destilada	120	60,0	100	1:15	13,13	32,45	20,56 ⁱ (± 0,22)
3	Água destilada	120	40,0	500	1:15	26,81	66,26	24,95 ^g (± 0,07)
4	Água destilada	120	60,0	500	1:15	26,90	66,49	25,74 ^{fg} (± 0,32)
5	Água destilada	120	40,0	300	1:10	19,88	49,13	16,19 ^{kl} (± 0,15)
6	Água destilada	120	60,0	300	1:10	20,61	50,94	16,96 ^k (± 0,14)
7	Água destilada	120	40,0	300	1:20	29,19	72,15	32,28 ^d (± 0,12)
8	Água destilada	120	60,0	300	1:20	31,26	77,26	36,74 ^c (± 0,31)
9	Água destilada	120	50,0	100	1:10	6,91	17,08	15,51 ^l (± 0,11)
10	Água destilada	120	50,0	500	1:10	21,17	52,32	16,70 ^k (± 0,07)
11	Água destilada	120	50,0	100	1:20	16,26	40,19	29,31 ^e (± 0,34)
12	Água destilada	120	50,0	500	1:20	35,16	86,90	32,05 ^d (± 0,31)
13	Água destilada	120	50,0	300	1:15	26,23 (± 2,06)	64,83	25,88 ^f (± 0,50)

#Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).
FONTE: autoria própria (2023).

Em alguns casos, temperaturas elevadas podem favorecer a degradação dos compostos alvo, especialmente em longos períodos de extração (Plaza e Turner, 2015; Teo *et al.*, 2010). Para as BAE, o aumento de temperatura induziu uma maior extração de compostos fenólicos. Entretanto, este fator não governou de maneira significativa todos os experimentos. Por exemplo, quando a temperatura foi elevada de 40 para 60 °C considerando 300 RPM e 1:20 de razão soluto-solvente, houve um aumento de aproximadamente 13,8 % na recuperação de TPC. A melhoria na performance do processo foi menos sensível (~4,95 %), embora ainda significativa, com o aumento de temperatura a 100 RPM e proporção mássica de 1:15. É possível notar um efeito mais acentuado da temperatura sobre o rendimento de extração de TPC na condição mais elevada de razão soluto-solvente (1:20) com a velocidade de agitação fixa em 300 RPM. Este resultado sugere um efeito combinado destas variáveis sobre a capacidade de recuperação de TPC.

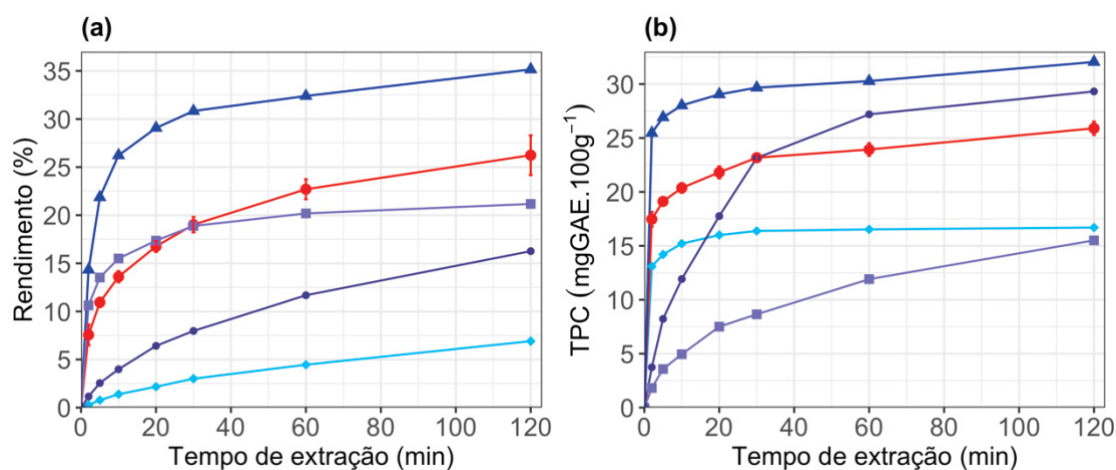
FIGURA 9 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO GLOBAL DAS BAE: GRÁFICO DE PARETO PADRONIZADO PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA (A) TEMPERATURA, (B) VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E (C) RAZÃO SOLUTO-SOLVENTE ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.



FONTE: autoria própria (2023).

As curvas cinéticas de extração para os rendimentos global e de TPC apresentaram comportamento típico para todas as condições experimentais testadas, como pode ser observado na Figura 10. Em termos de extração global, é possível observar uma alta taxa de extração até 10 min de processo. A partir deste ponto, há uma queda considerável nesta taxa até o final da extração. Este comportamento é ainda mais notável na extração de TPC. A velocidade de extração destes compostos é mais intensa até os 5 min, para a maioria dos experimentos conduzidos. Na sequência, a exemplo do que ocorreu para extração global, a taxa recuperação de TPC reduz até o término do processo. Os processos de extração podem ser separados em duas etapas distintas: lixiviação e difusão. A lixiviação é uma etapa de extração mais rápida em que os compostos de maior disponibilidade presentes na superfície da partícula são solubilizados na fase líquida. Já a difusão é uma etapa mais lenta na qual ocorre a migração dos solutos intra-partícula (Chan, Yusoff e Ngoh, 2014; Linares *et al.*, 2010; Meullemiestre *et al.*, 2016).

FIGURA 10 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR BAE USANDO (♦) 50 °C/ 100 RPM/ 1:10, (●) 50 °C/ 100 RPM/ 1:20, (●) 50 °C/ 300 RPM/ 1:15, (■) 50 °C/ 500 RPM/ 1:10 E (▲) 50 °C/ 500 RPM/ 1:15.



FONTE: autoria própria (2023).

O melhor resultado da BAE para TPC ($\sim 36,7 \text{ mg}_{\text{GAE}}.100 \text{ g}_{\text{MS}}^{-1}$) foi obtido a 60 °C, 300 RPM e 1:20. Comparado com a extração realizada em Soxhlet utilizando água destilada como solvente, o maior resultado de BAE foi aproximadamente 38,1 % menor. Embora a diferença de desempenho seja

relevante, é importante destacar que o tempo adotado para as BAE é igual a um terço do utilizado em Soxhlet, o que coloca a técnica em batelada em uma posição mais competitiva. Ainda neste contexto, os resultados obtidos indicam que períodos mais longos de extração não são necessariamente uma estratégia interessante sob a ótica de custo-benefício do processo, conforme pode ser verificado na Figura 10b. Por exemplo, nas condições de 50 °C, 500 RPM e 1:20, o TPC em 60 min de extração foi apenas 8,0 % maior do que em 10 min. De 60 para 120 min de processo, o rendimento de compostos fenólicos aumentou somente cerca de 5,8 %. Nestas condições, o retorno obtido pode não justificar o custo energético da operação.

5.1.2 Efeito da velocidade de agitação

A velocidade de agitação é uma variável de importância para os processos de extração pois afeta a transferência de massa (Fashi, Yaftian e Zamani, 2015; Jensen e Zanoelo, 2013). De acordo com os dados da Tabela 2, a velocidade de agitação influenciou significativamente o rendimento global de extração, o que pode ser confirmado pela da Figura 9. O desempenho global de extração foi aproximadamente o dobro para o experimento conduzido a 500 RPM comparado com a extração realizada a 100 RPM, considerando 60 °C de temperatura de extração e razão soluto solvente de 1:15. Um resultado ainda mais expressivo (2,7 vezes maior) pôde ser observado comparando os rendimentos das extrações 1 e 3. Nas extrações realizadas a 50 °C considerando variações na velocidade de agitação e na razão soluto-solvente, observou-se um efeito sinérgico destas duas variáveis sobre o rendimento global de extração. Quando a agitação foi aumentada a 50 °C e 1:10, o desempenho do processo triplicou. Em contraste, notou-se um rendimento aproximadamente 2,2 vezes maior em função do aumento na velocidade de agitação a 50 °C e 1:20.

A velocidade de agitação pode afetar a recuperação de compostos alvo em razão da possível alteração da estrutura da amostra e rupturas das paredes celulares (Gerke *et al.*, 2018). Um comportamento similar à influência da velocidade de agitação sobre o rendimento global foi observado na extração de TPC. Ao elevar a velocidade de 100 para 500 RPM mantendo 60 °C e 1:15 de razão soluto-solvente, notou-se uma melhoria de aproximadamente 25,2 % no

rendimento do processo. Já, quando se compara os efeitos destas duas velocidades a 40 °C e 1:15, o aumento na recuperação de compostos fenólicos foi ainda mais substancial (~27,4 %). A importância da velocidade de agitação para eficiência do processo em termos de recuperação de compostos alvo já foi destacada por outros autores, o que valida a adição desta operação para acelerar a extração, mesmo frente ao iminente aumento de custo operacional (Gerke, 2016; López, Brousse e Linares, 2023; Veggi, 2013).

5.1.3 Efeito da razão soluto-solvente

Frequentemente, variações na proporção entre amostra e solvente são propostas a fim de avaliar a sua influência sobre o rendimento de extração. Os resultados apresentados na Tabela 2 demonstram que a razão soluto-solvente afetou significativamente o rendimento global de extração. Esta observação pode ser verificada na Figura 9. O rendimento de extração aumentou cerca de 66,1 % quando se compara as extrações conduzidas a 1:10 e 1:20 de razão soluto solvente considerando 50 °C e 500 RPM. A influência foi ainda mais significativa (~2,4 vezes maior) quando a análise é realizada comparando os resultados obtidos a 50 °C e 100 RPM. Em geral, valores mais elevados de razão soluto-solvente aceleram a transferência de massa devido ao efeito de diluição. Além disso, a grande diferença de concentração entre a matriz sólida e solvente favorece o processo de extração (Liao, Guo e Yu, 2021).

Os efeitos da razão soluto-solvente sobre a capacidade de recuperação de compostos fenólicos foram ainda mais significativos. Em todos os casos, quando se aumenta a proporção de soluto e solvente, o rendimento do processo é praticamente dobrado em termos de extração de TPC. Por exemplo, a 50 °C e 100 RPM, observou-se um rendimento aproximadamente 89,0 % maior para o experimento considerando 1:20 de razão soluto-solvente comparado com o conduzido em 1:10. O desempenho foi ainda mais significativo (2,2 vezes maior) quando se avalia o efeito desta variação a 60 °C e 300 RPM. Estes resultados validam a razão soluto-solvente como um aspecto relevante no que diz respeito à extração de fenólicos totais e, portanto, deve ser considerada.

5.2 EXTRAÇÃO EM BATELADA ASSISTIDA POR ULTRASSOM (UAE)

As condições experimentais e os resultados dos rendimentos global e de TPC obtidos pelas UAE estão contidos na Tabela 3. Para fins de comparação, os resultados das extrações por Soxhlet também estão contidos nesta tabela.

5.2.1 Efeito da temperatura

Diferentemente das BAE, o desempenho das UAE foi influenciado significativamente pela temperatura em termos de rendimento global. Entretanto, este efeito só foi verificado para o termo quadrático do fator, como pode ser observado na Figura 11. Este comportamento sugere que a relação entre a temperatura e o rendimento global do processo é não linear. De acordo, com a Tabela 3, o aumento da temperatura da extração de 40 para 60 °C, mantendo os demais parâmetros fixos em 300 RPM e 1:10, resultou em um aumento de aproximadamente 32,9 % no rendimento da extração. Uma melhora ainda mais significativa (~59,4 %) foi observada com o aumento de temperatura a 100 RPM e 1:15 de razão soluto-solvente. A temperatura é amplamente reconhecida como um dos principais fatores que influenciam o desempenho dos processos de extração em geral (Oreopoulou *et al.*, 2020). Os efeitos da temperatura sobre o rendimento das extrações podem ser maximizados pela aplicação simultânea de ultrassom, uma vez que as ondas provocam a quebra das paredes celulares da matriz vegetal, facilitando a liberação de compostos (Narváez-Flores *et al.*, 2015).

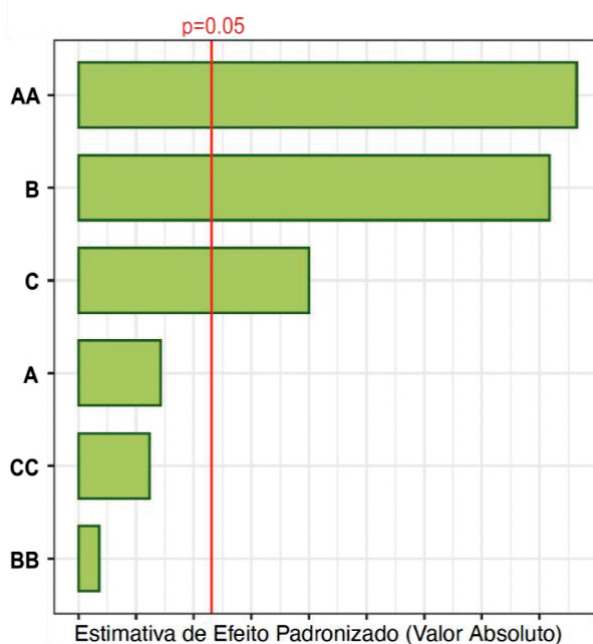
TABELA 3 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E TPC PARA EXTRAÇÕES DE RESÍDUO ERVA-MATE OBTIDOS POR UAE.

Extração	Solvente	Tempo (min)	T (°C)	Agitação (RPM)	Proporção mássica soluto-solvente	Rendimento de extração (%)	Porcentagem de extração (%)	TPC# (mg _{GAE} . 100 g _{MS} ⁻¹)
S1	Água destilada	300	100,0	-	-	40,46 (± 0,45)	100,00	59,47 ^a (± 0,26)
S2	Etanol	300	78,4	-	-	37,07 (± 1,18)	91,62	55,60 ^b (± 0,25)
S3	Éter de petróleo	300	40,0	-	-	4,02 (± 0,06)	9,94	1,11 ⁱ (± 0,09)
1	Água destilada	60	40,0	100	1:15	8,21	20,29	19,59 ^h (± 0,25)
2	Água destilada	60	60,0	100	1:15	13,09	32,35	21,79 ^g (± 0,13)
3	Água destilada	60	40,0	500	1:15	26,60	65,74	25,28 ^f (± 0,20)
4	Água destilada	60	60,0	500	1:15	28,03	69,28	27,51 ^e (± 0,66)
5	Água destilada	60	40,0	300	1:10	11,82	29,21	18,00 ^{hi} (± 0,19)
6	Água destilada	60	60,0	300	1:10	15,71	38,83	16,46 ^{ji} (± 0,17)
7	Água destilada	60	40,0	300	1:20	26,96	66,63	28,05 ^e (± 0,44)
8	Água destilada	60	60,0	300	1:20	27,34	67,57	33,32 ^c (± 0,39)
9	Água destilada	60	50,0	100	1:10	4,40	10,87	13,13 ^k (± 0,14)
10	Água destilada	60	50,0	500	1:10	18,38	45,43	15,63 ^j (± 0,33)
11	Água destilada	60	50,0	100	1:20	6,20	15,32	26,95 ^{ef} (± 0,62)
12	Água destilada	60	50,0	500	1:20	19,46	48,10	30,58 ^d (± 0,39)
13	Água destilada	60	50,0	300	1:15	11,30 (± 1,82)	27,93	21,84 ^g (± 0,27)

#Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

FONTE: autoria própria (2023).

FIGURA 11 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO GLOBAL DAS UAE: GRÁFICO DE PARETO PADRONIZADO PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA (A) TEMPERATURA, (B) VELOCIDADE DE AGITAÇÃO E (C) RAZÃO SOLUTO-SOLVENTE ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.



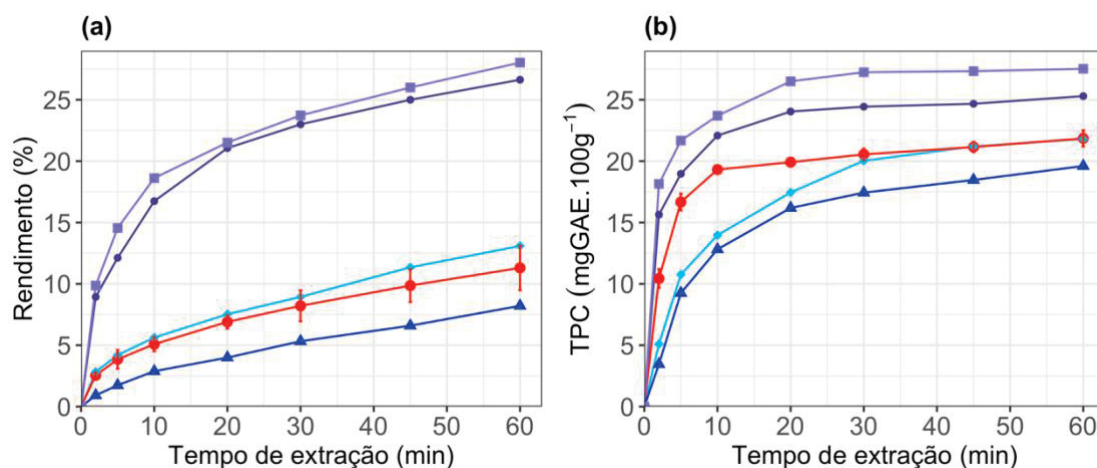
FONTE: autoria própria (2023).

O aumento da temperatura também se mostrou uma estratégia funcional para melhorar a capacidade de recuperação de compostos fenólicos do resíduo do processamento da erva-mate, como pode ser visualizado na Tabela 3. Por exemplo, quando a temperatura foi elevada de 40 para 60 °C, considerando 500 RPM e 1:15 de razão soluto-solvente, o conteúdo de TPC aumentou cerca de 8,8 %. Um efeito ainda mais pronunciado (~18,8 %) foi observado com o aumento de temperatura mantendo a velocidade de agitação e a razão soluto-solvente fixas em 300 RPM e 1:20, respectivamente. Estes resultados indicam que não houve degradação de compostos fenólicos nas condições de temperatura mais agressivas adotadas. O efeito positivo do aumento de temperatura de operação sobre o desempenho do processo de UAE em termos de recuperação de compostos bioativos já foi reportado em estudos envolvendo diferentes matrizes vegetais, inclusive erva-mate (Berté *et al.*, 2011; Bonfigli *et al.*, 2017; Khan *et al.*, 2010).

5.2.2 Efeito da velocidade de agitação

A exemplo do comportamento observado para as BAE, a velocidade de agitação apresentou forte influência sobre o rendimento das UAE, conforme pode ser observado na Figura 11. De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, quando a velocidade de agitação foi aumentada de 100 para 500 RPM mantendo os demais parâmetros em 60 °C e 1:15, o rendimento global de extração foi aproximadamente o dobro. O efeito do aumento da agitação foi ainda mais intenso a 50 °C e 1:10, alcançando um rendimento aproximadamente 4,2 vezes maior. O aumento da velocidade de agitação impactou mais fortemente o desempenho das UAE do que das BAE, promovendo rendimentos superiores mesmo considerando metade do tempo de operação, como pode ser confirmado na Figura 12. Estes resultados indicam que a combinação de uma agitação mais intensa com as ondas ultrassônicas pode ser uma estratégia viável para maximizar a performance do processo de extração.

FIGURA 12 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR UAE USANDO (♦) 60 °C/ 100 RPM/ 1:15, (●) 40 °C/ 500 RPM/ 1:15, (●) 50 °C/ 300 RPM/ 1:15, (■) 60 °C/ 500 RPM/ 1:15 E (▲) 40 °C/ 100 RPM/ 1:15.



FONTE: autoria própria (2023).

A velocidade de agitação também afetou significativamente a capacidade de recuperação de compostos fenólicos, embora de maneira menos intensa. Quando o processo de extração foi conduzido a 50 °C e 1:10 de razão soluto-solvente, o aumento na velocidade de agitação de 100 para 500 RPM gerou uma melhoria de cerca de 19,0 % na extração de TPC. O resultado foi ainda melhor

(~29,0 %) quando o aumento da agitação foi avaliado na temperatura de 40 °C e proporção mássica de 1:15 entre soluto e solvente. Provavelmente, a velocidade de agitação provoca alterações na estrutura (forma e tamanho) e rompe as paredes celulares da matriz vegetal, o que permite uma extração mais facilitada dos compostos fenólicos (Gerke *et al.*, 2018).

5.2.3 Efeito da razão soluto-solvente

Os resultados apresentados na Tabela 3 evidenciam que a razão soluto-solvente teve influência sobre a eficiência do processo de UAE, assim como ocorreu para as BAE. A importância deste parâmetro pode ser confirmada pela Figura 12a. O rendimento global de extração melhorou aproximadamente 74,0 % quando a razão soluto-solvente foi aumentada de 1:10 para 1:20 a 60 °C e 300 RPM. O impacto foi ainda significativo (~2,3 vezes maior) quando se compara o efeito do aumento da proporção mássica entre soluto e solvente mantendo a temperatura a 40 °C e a velocidade de agitação em 300 RPM. Em geral, quanto menor é a relação entre soluto e solvente, maior é a quantidade de sólidos extraídos, independentemente do solvente utilizado (Pinelo *et al.*, 2005). Razões soluto-solvente menores aumentam o gradiente de concentração e a taxa transferência de massa, o que resulta em uma melhor performance do processo (Taweekayujan, Somngam e Pinnarat, 2023).

A razão soluto-solvente também influenciou de maneira significativa a recuperação de compostos fenólicos, conforme pode ser visualizado na Tabela 3. Por exemplo, a capacidade de recuperação destes compostos foi aumentada em cerca de 55,8 % quando a razão soluto-solvente reduziu de 1:10 para 1:20 mantendo 40 °C e 300 RPM. Já para 60 °C e 300 RPM, este aumento na proporção mássica dobrou o TPC. Este comportamento foi similar no experimento conduzido a 50 °C e 500 RPM, comprovando a importância deste parâmetro para a recuperação de compostos fenólicos do resíduo do processamento da erva-mate. Além dos motivos apresentados anteriormente, o aumento de eficiência do processo de recuperação de TPC induzido pela diminuição da razão soluto-solvente pode ser explicado pela maior área de contato relativa entre a amostra e o solvente, favorecendo a solubilidade dos compostos (Ismail *et al.*, 2019).

De modo geral, os resultados dos rendimentos global e de TPC obtidos via BAE e UAE foram similares. Entretanto, é possível inferir que a utilização do ultrassom é uma estratégia viável para intensificar o processo de extração, já que o tempo total adotado para as UAE foi a metade do utilizado para as BAE. As ondas ultrassônicas provocam um efeito de cavitação que pode alterar materiais biológicos e suas propriedades químicas e físicas, facilitando a liberação de compostos e aumentando a transferência de massa a partir da ruptura das paredes celulares (Bonfigli *et al.*, 2017; Chemat, Zill-e-Huma e Khan, 2011). A cavitação causa o inchaço das células, a absorção do solvente, aumento dos poros e, conseqüentemente, um aumento da difusividade através das paredes celulares (D'Alessandro *et al.*, 2014). As vantagens da aplicação do ultrassom como agente de intensificação do processo de extração de folhas de erva-mate já foram reportadas por diferentes autores (Fenoglio *et al.*, 2021; Jacques *et al.*, 2007; Kotovicz, Wypych e Zanoelo, 2014; Schenk *et al.*, 2021).

5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE (AA) DOS EXTRATOS OBTIDOS POR EXTRAÇÃO EM BATELADA

A influência do método de extração sobre a qualidade do extrato foi mensurada de forma mais aprofundada a partir da avaliação da composição química e atividade antioxidante do material obtido a 60 °C, 300 RPM e 1:20 de razão soluto-solvente para ambas as estratégias (BAE e UAE).

De maneira geral, os dois métodos apresentaram desempenho similares tanto em termos composição química quanto de atividade antioxidante, conforme pode ser visualizado na Tabela 4. Entretanto, é importante destacar que há uma grande diferença de tempo de processo entre as duas abordagens. As BAE foram conduzidas por 120 min. Já o período de extração estabelecido para as UAE foi de 60 min. Neste contexto, os resultados validam a assistência do ultrassom como uma estratégia de melhor desempenho para obter extratos com importantes propriedades biológicas.

TABELA 4 - CONCENTRAÇÃO DOS DIFERENTES COMPOSTOS BIOATIVOS DOS EXTRATOS OBTIDOS VIA BAE E UAE.

Compostos	Concentração (mg. L _{extrato} ⁻¹)	
	BAE ^a	UAE ^b
Cafeína	634,42 (± 0,42)	626,97 (± 0,61)
Rutina	525,81 (± 0,32)	525,74 (± 1,22)
Teobromina	89,60 (± 0,02)	87,80 (± 0,04)
Quercetina	6,44 (± 0,11)	8,19 (± 0,08)
Ácido clorogênico	1091,82 (± 0,63)	1077,20 (± 1,46)
Ácido cafeico	629,48 (± 0,41)	588,91 (± 0,45)
Ácido gálico	2,80 (± 0,02)	2,90 (± 0,01)
Atividade antioxidante (%)	87,41 (± 0,94)	85,04 (± 1,35)

FONTE: autoria própria (2023).

^aTempo total de extração igual a 120 min.

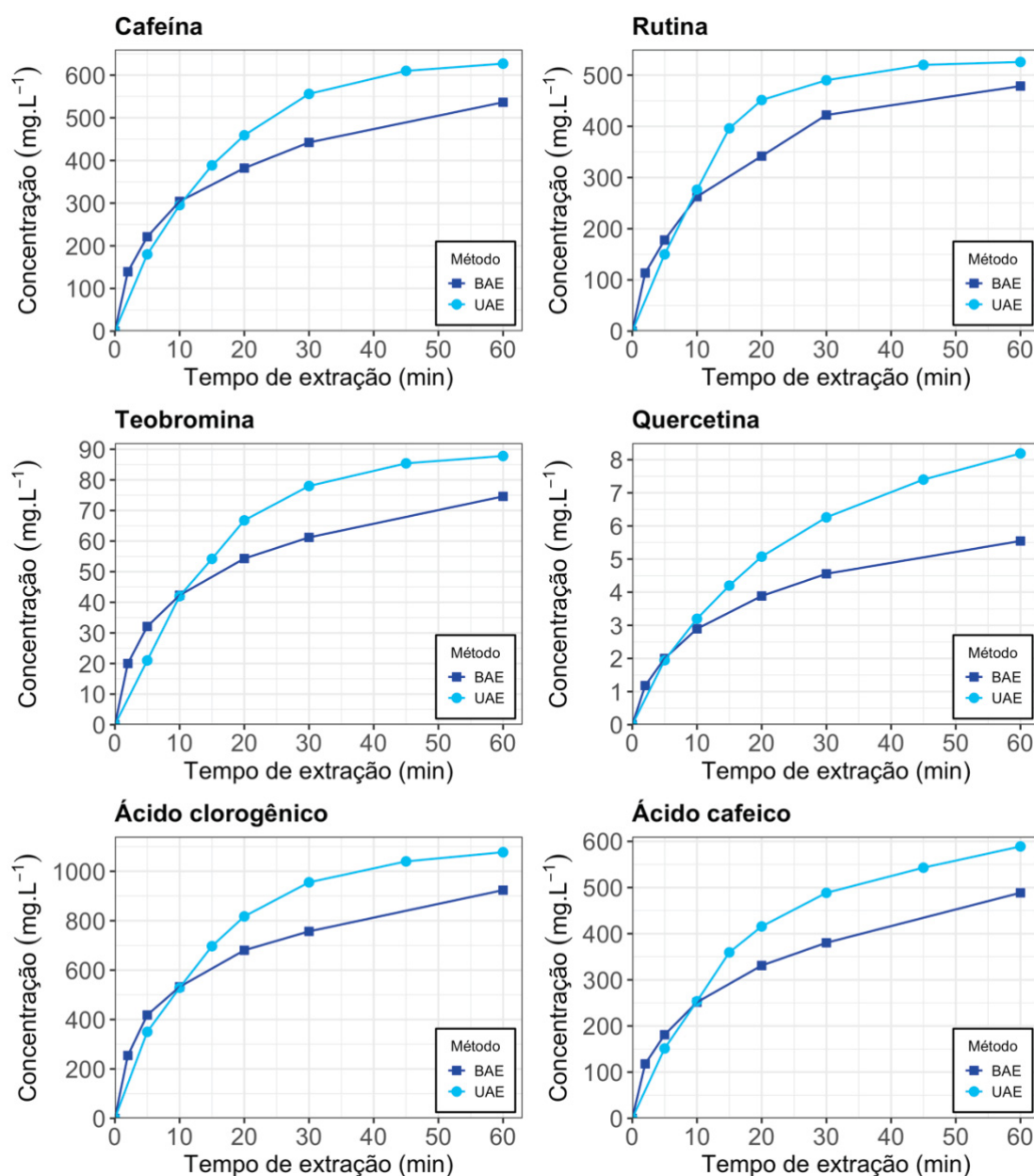
^bTempo total de extração igual a 60 min.

Os resultados obtidos pelas extrações em batelada neste estudo são relevantes, especialmente quando comparados com outros trabalhos. Por exemplo, Gerke *et al.* (2018) estudaram os efeitos da temperatura e da velocidade de agitação sobre a capacidade de recuperação de alguns compostos bioativos da erva-mate. Os autores observaram que a 80 °C e 400 RPM, as concentrações obtidas foram de 591,8, 48,3, 828,0 e 122,6 mg.L⁻¹ para o ácido clorogênico, rutina, cafeína e teobromina, respectivamente. Comparados com a infusão da erva-mate, o chimarrão, os resultados obtidos para a composição química do resíduo de erva-mate são ainda mais promissores, principalmente para os ácidos cafeico e clorogênico (Meinhart *et al.*, 2010; Riachi *et al.*, 2018; Silveira, da *et al.*, 2016).

Na Figura 13 estão contidas as curvas de cinética de extração de 6 dos compostos avaliados neste trabalho. Para fins de comparação, foram considerados apenas os 60 min iniciais das BAE. Em todos os casos, a performance do processo UAE foi superior à metodologia de batelada convencional ao final dos 60 min de extração. Este comportamento confirma novamente que as ondas ultrassônicas são um agente coadjuvante de alta importância na otimização dos processos de extração. É possível notar uma tendência de maior desempenho das BAE em termos de taxa de extração até aproximadamente 10 min de processo. Após este período, o desempenho do método convencional decai, permanecendo inferior à UAE até o final do

processo. Diferentes fatores podem afetar a eficiência da UAE e sua importância é dependente dos compostos bioativos presentes na matriz vegetal (Shen *et al.*, 2023). Entretanto, é importante destacar que a abordagem geralmente compensa estes inconvenientes, proporcionando um desempenho superior aos das técnicas convencionais.

FIGURA 13 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (BAE E UAE) DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS BIOATIVOS DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: 60 °C, 300 RPM e 1:20.



FONTE: autoria própria (2023).

Evidentemente, a técnica de extração assistida por ultrassom apresenta vantagens de alta relevância do ponto de vista técnico-econômico. Entretanto, a cavitação ultrassônica pode induzir a formação de radicais livres que, conseqüentemente, levam à redução dos componentes bioativos do extrato (Zhang *et al.*, 2021). Desta forma, os efeitos da UAE sobre os compostos alvo podem ter um viés positivo ou negativo a depender das condições de operação aplicadas (Shen *et al.*, 2023), o que implica na necessidade de uma análise cuidadosa caso a caso. As curvas de extração contidas na Figura 13 não indicam uma redução dos compostos ao longo tempo, o que sugere que a extração do resíduo do processamento da erva-mate não é afetada negativamente pela utilização do ultrassom considerando 60 min de processo.

Em geral, a atividade antioxidante dos extratos está correlacionada com a quantidade de compostos bioativos do extrato (Ferrentino *et al.*, 2018), especialmente o grupo dos fenólicos. De acordo com os dados contidos na Tabela 4, o extrato obtido via batelada convencional apresentou uma AA levemente superior (~2,8 %) ao produto da UAE, embora esta diferença não seja estatisticamente significativa. Além disso, é importante destacar que o tempo de processo da BAE foi o dobro do considerado para UAE, o que diminui ainda mais a relação custo benefício do processo tradicional.

5.3 EXTRAÇÃO COM LÍQUIDO PRESSURIZADO (PLE)

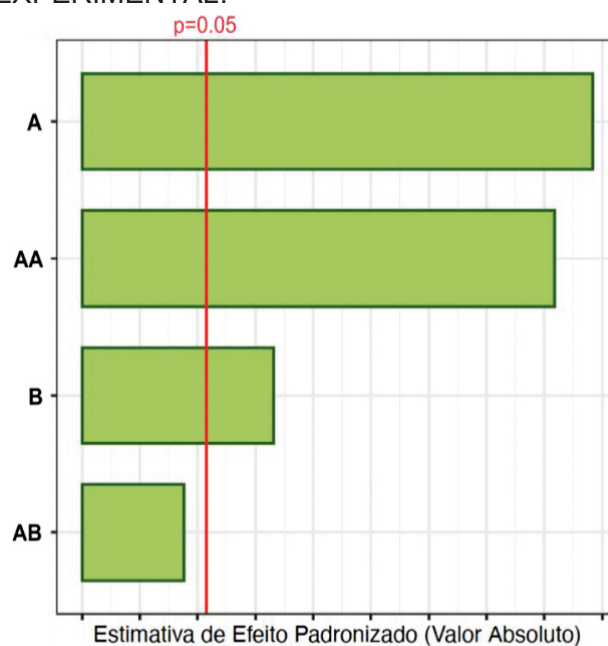
A extração com líquido pressurizado tem apresentado uma maior eficiência na recuperação de compostos bioativos quando comparada com métodos convencionais, o que coloca a técnica em uma condição de destaque (Garcia-Mendoza *et al.*, 2017; Pereira *et al.*, 2019).

5.3.1 Efeito da temperatura e da vazão do solvente

Na Tabela 5 estão contidos os resultados de rendimento de extração global e de compostos fenólicos dos extratos obtidos por PLE em diferentes condições de temperatura, vazão de solvente, pressão, período de extração estática e granulometria de amostra. Para fins de comparação, os resultados obtidos via Soxhlet são apresentados juntamente.

A temperatura é o principal parâmetro que influencia a eficiência da PLE, como pode ser observado na Figura 14. Baseado nas informações da Tabela 5, é possível notar que o aumento de temperatura, a uma vazão de solvente fixa, melhora o rendimento de extração. Há uma melhora de aproximadamente 33,9 % no rendimento de extração quando a temperatura é elevada de 60 para 120 °C considerando uma vazão de solvente de 9 mL.min⁻¹ e pressão de 10 MPa. Para as extrações conduzidas a 3 mL.min⁻¹ e 10 MPa, este aumento de temperatura proporcionou um desempenho ainda melhor no processo de extração (~67,1 %). Em geral, as propriedades dos compostos alvo e do solvente aplicado sofrem alterações quando a temperatura de extração é aumentada, o que afeta a taxa de extração (Kamali *et al.*, 2018; Raspe, da Silva e da Costa, 2023). Além disso, altas temperaturas podem reduzir as interações moleculares entre o analito e a matriz vegetal, aumentando a difusividade e a dessorção do analito no solvente (Alvarez-Rivera *et al.*, 2020). A otimização do planejamento experimental forneceu um modelo matemático ajustado que explica 99,28 % (R²) da variação do rendimento de extração, sendo a temperatura e a vazão de solvente os únicos fatores significativos, como pode ser observado na Figura 14a.

FIGURA 14 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE RENDIMENTO GLOBAL DAS PLE: GRÁFICO DE PARETO PADRONIZADO PARA AS VARIÁVEIS RESPOSTA (A) TEMPERATURA E (B) VAZÃO DE SOLVENTE ESTUDADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.



FONTE: autoria própria (2023).

TABELA 5 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E RENDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E TPC PARA EXTRAÇÕES DE RESÍDUO ERVA-MATE OBTIDOS POR PLE.

Extração	Solvente	Tempo (min)	P (MPa)	T (°C)	Vazão de solvente (mL.min ⁻¹)	Rendimento de extração (%)	Porcentagem de extração (%)	TPC [#] (mg _{GAE} .100 g _{MS} ⁻¹)
S1	Água destilada	300	-	100,0	-	40,46 (± 0,45)	100,00	59,47 ^a (± 0,26)
S2	Etanol	300	-	78,4	-	37,07 (± 1,18)	91,62	55,60 ^{gh} (± 0,25)
S3	Éter de petróleo	300	-	40,0	-	4,02 (± 0,06)	9,94	1,11 ^h (± 0,09)
1	Água destilada	60	10	60,0	3	20,90	51,66	472,67 ^f (± 3,49)
2	Água destilada	60	10	60,0	9	27,62	68,26	1021,78 ^b (± 11,48)
3	Água destilada	60	10	120,0	3	34,93	86,33	480,09 ^f (± 1,29)
4	Água destilada	60	10	120,0	9	36,98	91,40	1256,18 ^a (± 8,27)
5	Água destilada	60	10	90,0	6	35,52 (± 0,88)	87,79	866,87 ^{de} (± 9,00)
8*	Água destilada	60	10	90,0	6	37,50	92,68	903,26 ^{cd} (± 9,90)
9**	Água destilada	60	10	90,0	6	36,82	91,00	819,34 ^e (± 1,24)
10***	Água destilada	60	10	90,0	6	37,93	93,75	941,18 ^c (± 2,81)
11****	Água destilada	60	10	90,0	6	38,42	94,96	915,86 ^{cd} (± 2,36)
12	Água destilada	60	5	90,0	6	37,09	91,67	833,13 ^e (± 1,46)
13	Água destilada	60	15	90,0	6	37,09	91,67	908,44 ^{cd} (± 1,01)

[#]Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

*Extração realizada considerando apenas a fração mássica retida na peneira de 40 mesh.

**Extração realizada considerando apenas a fração mássica retida na peneira de 100 mesh.

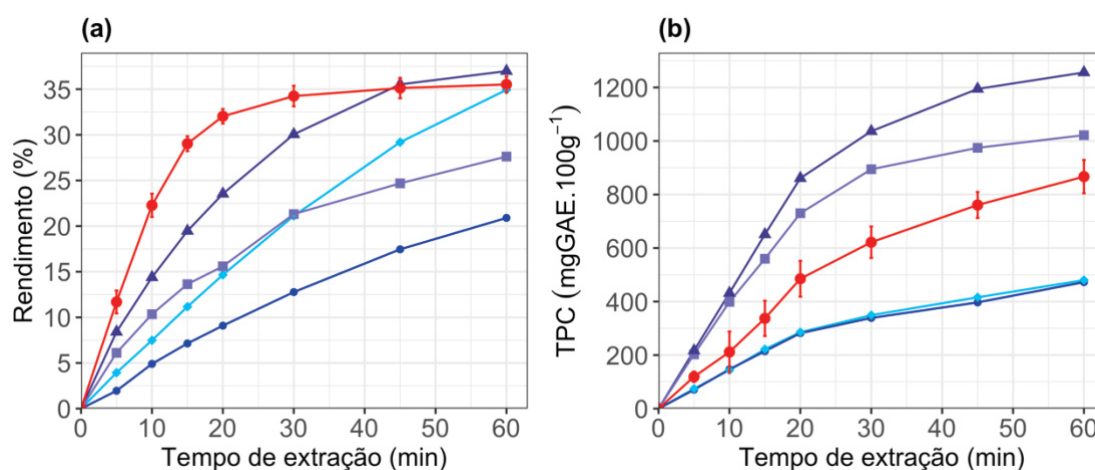
***Extração realizada considerando 15 min de extração estática.

**** Extração realizada considerando 30 min de extração estática

FONTE: autoria própria (2023)

Conforme comentado anteriormente, a temperatura pode degradar compostos bioativos, o que compromete a eficiência do processo de extração. Entretanto, neste estudo foi possível notar que um aumento de temperatura pode intensificar a recuperação de compostos fenólicos via PLE, como pode ser observado na Figura 15b. O aumento da temperatura de extração a 3 mL.min⁻¹ e 10 MPa proporcionou um leve aumento no TPC. No entanto, esta melhora de desempenho não foi estatisticamente significativa. Por outro lado, um aumento considerável na recuperação de TPC (~22,9 %) foi observado quando há um aumento de temperatura considerando a mesma condição anterior de pressão e 9 mL.min⁻¹ de vazão de solvente. O efeito positivo deste parâmetro sobre a extração de compostos fenólicos pode ser causado pela melhora da solubilidade quando a temperatura é elevada, o que, por sua vez, é proporcionada pela maior agitação molecular do solvente (Rudke *et al.*, 2019). Os efeitos favoráveis da temperatura sobre a extração de composto fenólicos têm sido amplamente reportados para diferentes matrizes vegetais (Bermejo *et al.*, 2015; Frohlich *et al.*, 2023; Golmakani *et al.*, 2014; Kamali *et al.*, 2016; Santos, Veggi e Meireles, 2012).

FIGURA 15 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR PLE USANDO (●) 90 °C/ 6 mL.min⁻¹, (●) 60 °C/ 3 mL.min⁻¹, (◆) 120 °C/ 3 mL.min⁻¹, (■) 60 °C/ 9 mL.min⁻¹ E (▲) 120 °C/ 9 mL.min⁻¹.



FONTE: autoria própria (2023).

Como regra geral, valores elevados de vazão de solvente melhoram a capacidade de extração (Reverchon, 1997). A importância desta variável para a

extração do resíduo do processamento da erva-mate pode ser confirmada pela Figura 14. Com base nas informações da Tabela 5, é possível observar que há um pequeno aumento no rendimento global de extração (~5,9 %) quando a vazão de solvente é elevada de 3 para 9 mL.min⁻¹ a 60 °C e 10 MPa. A melhoria no desempenho de extração foi mais sensível a 120 °C e 10 MPa (~32,2 %). Diferentes estudos têm relatado a importância da vazão do solvente na melhoria de performance da PLE (de Mello *et al.*, 2021; Herbst *et al.*, 2021; Raspe, da Silva e da Costa, 2023). O aumento da taxa de fluxo de solvente pode proporcionar uma maior eficiência ao processo por favorecer a extração dos compostos mais facilmente acessíveis (Herbst *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2021, 2019). Entretanto, em muitos casos, o aumento na vazão do solvente está condicionado a uma melhoria das capacidades dos equipamentos do processo de extração, especialmente bombas, o que envolve uma elevação nos custos de implantação e operacional da planta (Pereira e Meireles, 2010).

A vazão de solvente pode afetar fortemente a recuperação de TPC, como pode ser visualizado na Tabela 5. Foi notado um aumento considerável na extração de TPC (~2,2 vezes maior) quando a vazão de solvente foi aumentada de 3 para 9 mL.min⁻¹ a 60 °C e 10 MPa. A melhoria de desempenho neste contexto foi ainda maior com o aumento deste parâmetro a 120 °C e na condição padrão de pressão (~2,6 vezes maior). A velocidade intersticial através do leito de extração afeta a resistência à transferência de massa na interface matriz-solvente e é proporcional à taxa de fluxo do solvente (de Melo, Silvestre e Silva, 2014). Assim, um aumento na vazão do solvente leva a uma redução na resistência de massa (Arsad, Che Yunus e Idham, 2017), favorecendo a extração dos compostos. Além disso, maiores vazões implicam em quantidades superiores de solvente limpo atravessando o leito de extração, o que promove uma melhor lixiviação do soluto e sua solubilização. O efeito positivo sobre a eficiência da extração causado pelo aumento da vazão de solvente foi reportado em diferentes estudos (Almeida-Couto *et al.*, 2022; de Mello *et al.*, 2021; Herbst *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2019).

5.3.2 Efeito da pressão

Diferentes estudos já discutiram a influência da pressão no rendimento global de extração e na recuperação de compostos fenólicos de matrizes vegetais (Cruz *et al.*, 2019; de Souza *et al.*, 2019). Diante disso, para entender a influência da pressão de extração isoladamente, foram conduzidos dois experimentos adicionais a 5 e 15 MPa considerando as condições operacionais do ponto central do planejamento experimental (90 °C e 6 mL.min⁻¹).

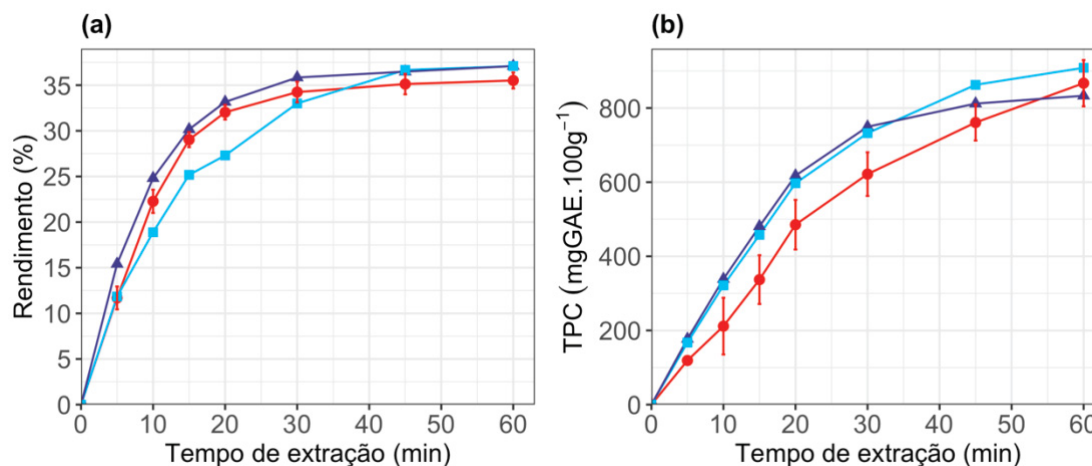
A partir dos dados apresentados na Tabela 5, é possível verificar que não houveram mudanças significativas no rendimento global de extração quando a pressão de operação foi aumentada. Geralmente, a aplicação de altas pressões favorece a extração de compostos de difícil acesso devido à maior penetração do solvente nos poros da matriz vegetal (Osorio-Tobón e Meireles, 2013; Wianowska e Gil, 2019). Em contraste, a utilização de pressões mais elevadas pode causar mudanças nos parâmetros físico-químicos levando ao declínio dos coeficientes de transferência de massa (de Souza *et al.*, 2019).

As configurações de pressão de uma operação de extração podem interferir também na recuperação de compostos alvo. Os valores de TPC obtidos via PLE foram substancialmente maiores daqueles alcançados com a técnica de Soxhlet usando água destilada como solvente. Comparando a PLE com Soxhlet a conduzida a 120 °C e 9 mL.min⁻¹ (extração 4, Tabela 5), por exemplo, foi possível obter uma quantidade de TPC cerca de 21 vezes maior, mesmo em um tempo de processo mais curto. Entretanto, altas pressões não são necessariamente uma premissa para a obtenção de extratos ricos em compostos bioativos (Raspe, da Silva, da Costa, 2023). No geral, na PLE são aplicadas pressões entre 5 e 15 MPa. Este intervalo é limitado pelas características do solvente já que deve permanecer no estado líquido durante o processo de extração (Alvarez-Rivera *et al.*, 2020).

Conforme o apresentado na Tabela 5, há uma melhora na extração de compostos fenólicos (~9,0 %) quando a pressão é aumentada de 5 para 15 MPa. Entretanto, os resultados obtidos em cada uma destas condições não diferem significativamente quando comparado com o valor alcançado a 10 MPa. Assim, é possível adotar a menor condição pressão proposta neste trabalho (5 MPa) como uma estratégia de redução do custo de operação em termos de extração

de TPC. A influência do aumento da pressão sobre a taxa de extração pode ser observada na Figura 16.

FIGURA 16 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÕES (a) GLOBAL E (b) DE TPC PARA O RESÍDUO DE ERVA-MATE OBTIDAS POR PLE. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: (▲) 5 MPa, (●) 10 MPa E (■) 15 MPa. TEMPERATURA DE OPERAÇÃO DE 90 °C E VAZÃO DE SOLVENTE DE 6 mL.min⁻¹.



FONTE: autoria própria (2023).

Diferentes estudos têm relatado que a pressão não é um fator relevante na extração de compostos bioativos de algumas matrizes vegetais (Huerta e Saldaña, 2018; Santos, Veggi e Meireles, 2012; Vidović *et al.*, 2014). Embora este parâmetro operacional tenha sua importância, em alguns casos a pressão pode provocar a compactação do leito no extrator. Esta condição desencadeia a diminuição do contato entre soluto e solvente, reduzindo a porosidade do leito e formando caminhos preferenciais na matriz, que, por sua vez, levam a uma menor velocidade intersticial (Osorio-Tobón e Meireles, 2013; Náthia-Neves *et al.*, 2017).

5.3.3 Efeito do período de extração estática

Frequentemente, o tempo de extração estática é proposto a fim de maximizar a eficiência do processo de PLE. O período de extração estática é definido como o tempo em que a matriz interage com o solvente nas mesmas condições de extração, precedendo o processo de extração dinâmica (Luthria, 2008). Neste trabalho, a influência deste parâmetro sobre o rendimento global

de extração e a recuperação de compostos fenólicos foi avaliada aplicando 15 e 30 min de tempo de extração estática a 90 °C, 6 mL.min⁻¹ e 10 MPa.

Durante o período de extração estática ocorre a solubilização dos compostos da matriz no solvente (Zia *et al.*, 2022). Neste trabalho, nota-se que quanto maior o tempo de extração estática, maior é o rendimento global de extração, conforme pode ser visualizado na Tabela 5. A aplicação de 15 min de extração estática (extração 10, Tabela 5) promoveu um aumento de cerca de 6,8 % no rendimento de extração em comparação com o experimento conduzido nas mesmas condições de temperatura, vazão de solvente e pressão, mas sem nenhum período de extração estática (extração 5, Tabela 5). O rendimento foi melhorado em aproximadamente 1 % quando a o tempo de extração estática foi aumentado de 15 para 30 min (extração 11, Tabela 5). Em resumo, a adoção do período de extração estática se mostrou uma boa estratégia para maximizar o rendimento global de extração, especialmente o tempo de 15 min.

Em geral, o período de extração estática permite a obtenção de uma maior quantidade de compostos de interesse, já que o maior contato entre a matriz e o solvente promove um maior rendimento global de extração (Setyaningsih *et al.*, 2016). De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, houve uma melhoria de aproximadamente 8,6 % no TPC quando o tempo de extração estática foi aumentado de 0 para 15 min. Por outro lado, considerando o aumento de 15 para 30 min de extração estática, foi observada uma redução de cerca de 2,7 % na quantidade de compostos fenólicos extraídos. Provavelmente, este resultado é uma consequência da degradação de alguns compostos em razão do contato com altas temperaturas por um período maior. O aumento do tempo de extração estática pode provocar a degradação de compostos termossensíveis dependendo da temperatura do processo (Plaza e Turner, 2015). Esta degradação ocorre principalmente através da exposição da matriz a altas temperaturas de operação (Raspe, da Silva e da Costa, 2023).

5.3.4 Efeito da granulometria da amostra

Alguns fatores associados às características físicas das amostras, tais como o tamanho da partícula, forma e porosidade, podem afetar a taxa de transferência de massa do processo de extração (Pereira e Meireles, 2010).

Diante disso, para avaliar a influência do tamanho das partículas sobre o rendimento de extração global e a recuperação de compostos fenólicos, o resíduo do processamento da erva-mate foi testado em duas diferentes condições de granulometria para as PLE. A primeira amostra era composta apenas pela fração mássica retida na peneira de 40 mesh. Já a segunda era composta apenas pela fração mássica retida na peneira de 100 mesh. Em ambas as configurações, os parâmetros operacionais foram 90 °C, 6 mL.min⁻¹ e 10 MPa.

Em geral, o tamanho das partículas varia de 0,25 a 1,80 mm para produtos naturais. Entretanto, a granulometria da amostra deve ser avaliada com cuidado considerando as especificidades de cada caso (Pereira e Meireles, 2010). A extração executada considerando a fração mássica retida na peneira de 100 mesh apresentou um rendimento de extração aproximadamente 3,7 % superior do obtido com a amostra integral (todas as frações mássicas homogeneizada com exceção da fração de fundo) nas mesmas condições de operação. O aumento no rendimento foi mais considerável (~5,6 %) para a fração mássica mais grossa (retida na peneira de 40 mesh). Embora a utilização de diferentes tamanhos médios de partículas tenha se traduzido em um leve aumento no rendimento de extração, esta abordagem pode não ser viável já que implica na necessidade da implementação de mais operações unitárias (moagem e classificação granulométrica), o que aumentaria os custos operacionais.

É comum que a matriz sólida seja fragmentada para aumentar a taxa de extração como consequência do aumento da área de transferência de massa (Jia, Li e Xiao, 2009; Özkal, Yener e Bayındırlı, 2005). Em contrapartida, partículas excessivamente pequenas podem representar um problema operacional devido a compactação do leito de extração. Como resultado, o desempenho da extração é reduzido em razão do comportamento não homogêneo do processo (Pereira e Meireles, 2010). Com base na Tabela 5, é possível observar que quanto maior o tamanho médio das partículas, maior é a quantidade recuperada de compostos fenólicos. O rendimento de extração de TPC foi aproximadamente 10,2 % maior para o material retido na peneira de 40 mesh em relação ao de 100 mesh. Este comportamento pode estar associado à porosidade do leito na câmara de extração. A porosidade do leito está relacionada com o tamanho das partículas da amostra e sua distribuição (Pereira

e Meireles, 2010). Em outras palavras, a porosidade do leito aumenta proporcionalmente ao aumento do tamanho das partículas. Como regra geral, há uma melhoria na eficiência de extração quando a porosidade do leito é maior (Taylor, 1996).

Evidentemente, o tamanho das partículas da amostra é um aspecto importante a ser considerado na extração de compostos alvo de matrizes vegetais (López, Brousse e Linares, 2023). Alguns estudos demonstraram a influência do tamanho das partículas em extrações sólido-líquido (Cuoco *et al.*, 2009; Sheng *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2023). Entretanto, em alguns casos, esta estratégia não influencia a performance da recuperação de compostos fenólicos (Prasedya *et al.*, 2021). Eventualmente, a diminuição da granulometria da amostra leva à redução na extração deste tipo de componente (Hu, Chen e Ni, 2012). Em situações em que o tamanho da partícula é excessivamente pequeno, a difusão pode se tornar uma etapa difícil na extração de TPC, comprometendo a eficiência do processo (Khan *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2013).

5.3.4 Efeito da temperatura na composição química dos extratos

Já que a temperatura impactou significativamente a extração dos compostos fenólicos, a influência deste parâmetro sobre a composição química dos extratos foi avaliada individualmente a 10 MPa e 6 mL.min⁻¹. Em geral, o aumento da temperatura intensificou a recuperação dos compostos do resíduo do processamento de erva-mate, conforme pode ser visualizado na Tabela 6. Este comportamento foi diferente apenas na extração da quercetina.

TABELA 6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E CONCENTRAÇÃO DOS DIFERENTES COMPOSTOS BIOATIVOS DOS EXTRATOS OBTIDOS VIA PLE.

Compostos	Concentração (mg.L _{extrato} ⁻¹) [#]		
	60 °C	90 °C	120 °C
Cafeína	1261,50 ^c (± 0,32)	1583,44 ^b (± 1,06)	1670,89 ^a (± 0,76)
Rutina	1021,18 ^c (± 2,28)	1328,08 ^b (± 1,72)	1359,04 ^a (± 1,40)
Teobromina	173,37 ^c (± 0,07)	222,26 ^b (± 0,13)	229,56 ^a (± 0,09)
Quercetina	10,54 ^b (± 0,32)	16,16 ^a (± 0,28)	10,81 ^b (± 0,34)
Ácido clorogênico	2112,99 ^c (± 8,98)	2738,62 ^b (± 4,54)	2985,24 ^a (± 2,41)
Ácido cafeico	1091,74 ^c (± 4,89)	1469,60 ^b (± 32,33)	2191,47 ^a (± 1,99)
Ácido gálico	6,79 ^c (± 0,17)	8,23 ^b (± 0,07)	12,22 ^a (± 0,07)

[#]Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas pelo teste de Tukey (p<0,05).

FONTE: autoria própria.

Cafeína e teobromina são alcaloides conhecidos como metilxantinas com importantes propriedades bioativas presentes na erva-mate (Croge, Cuquel e Pinto, 2021). O aumento da temperatura de extração foi fundamental para o aumento no rendimento de extração destes dois compostos. A quantidade total de cafeína extraída aumentou cerca de 25,5 % quando a temperatura foi alterada de 60 para 90 °C em 60 min de extração. A melhoria na eficiência da extração deste composto foi menos pronunciada (~5,5 %), embora ainda significativa, elevando a temperatura de 90 para 120 °C. O aumento na temperatura de operação promoveu um efeito similar na extração da teobromina. Os rendimentos de extração deste composto nos experimentos conduzidos a 90 e 120 °C foram aproximadamente 28,2 % e 32,4 % maiores, respectivamente, comparados à extração executada a 60 °C. Os achados deste estudo foram consideravelmente maiores que os encontrados para infusões de erva-mate em diferentes condições (Rodrigues, de *et al.*, 2015; Mesquita *et al.*, 2021) e extratos obtidos por métodos de extração convencionais (Gerke *et al.*, 2018). Estes resultados são relevantes já que cafeína e teobromina estimulam o sistema nervoso central e têm efeito sobre o sistema cardiovascular (Croge, Cuquel e Pinto, 2021).

Ácidos fenólicos pertencem a um amplo grupo de fitoquímicos denominado compostos fenólicos que compõem as matrizes vegetais (Chandrasekara, 2019). Na composição da erva-mate, é possível encontrar alguns ácidos fenólicos, tais como os ácidos clorogênico, cafeico e gálico. O efeito da temperatura de extração pôde ser observado na recuperação dos três ácidos fenólicos estudados. A quantidade total de ácido cafeico extraída dobrou na extração conduzida a 120 °C em comparação com o experimento realizado a 60 °C. Este comportamento foi ainda mais acentuado na extração do ácido gálico, alcançando uma concentração aproximadamente 4 vezes maior quando a temperatura foi aumentada de 60 para 120 °C. A melhoria no desempenho da extração do ácido clorogênico entre estas duas temperaturas foi próxima de 41,0 %. Os melhores resultados obtidos neste estudo para os ácidos clorogênico (2985,2 mg.L_{extract}⁻¹) e cafeico (2192,5 mg.L_{extract}⁻¹) foram substancialmente maiores que os valores reportados para infusões e extratos de erva-mate (Rodrigues, *et al.*, 2015; Gerke *et al.*, 2018; Mesquita *et al.*, 2021; Murakami *et*

al., 2013). Estes compostos apresentam diferentes benefícios à saúde, tais como atividades anti-inflamatória, antibiótica, antiproliferativa, anticarcinogênica e antioxidante (Ambriz-Pérez *et al.*, 2016; Cheng *et al.*, 2007).

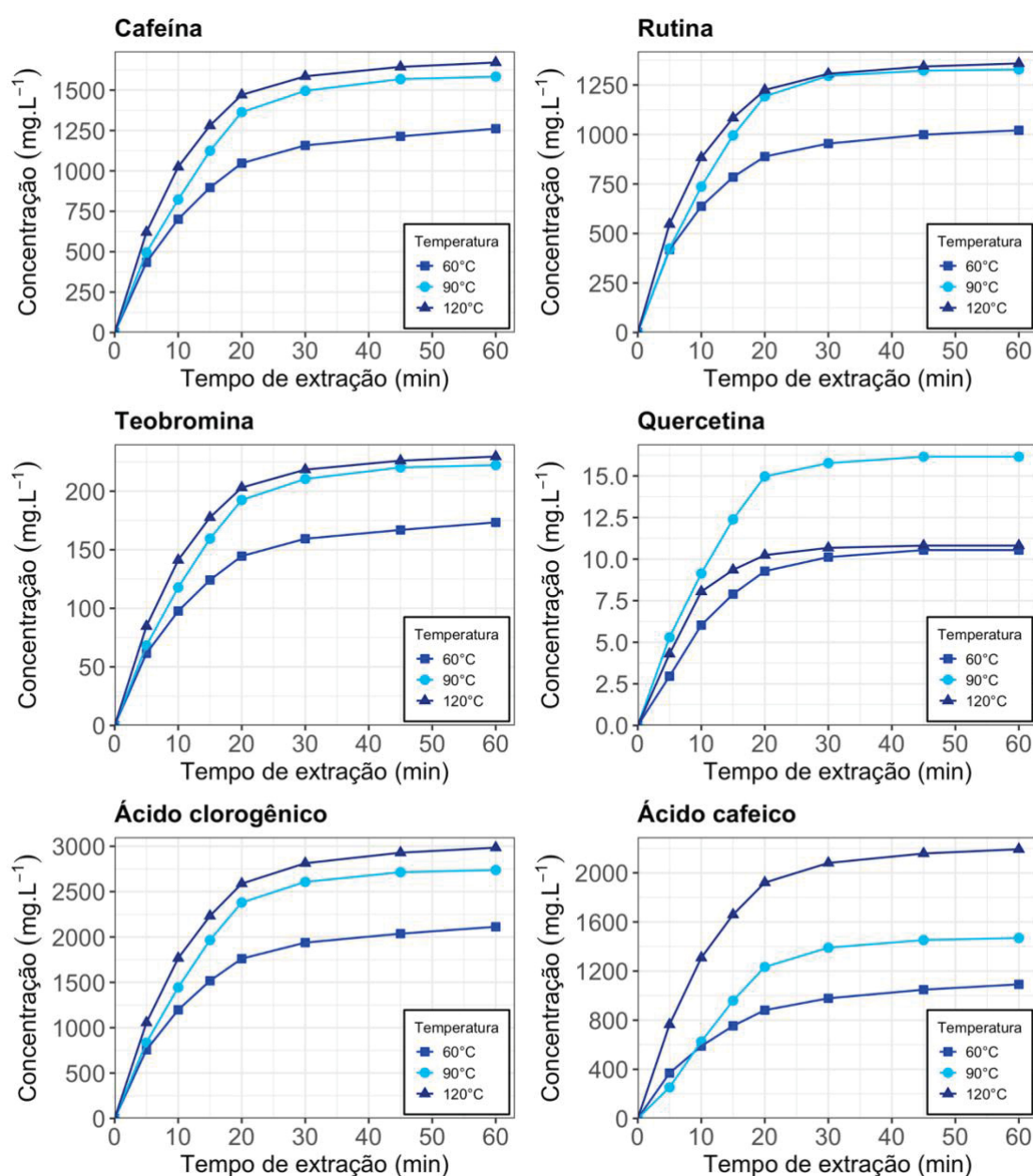
Quercetina e rutina são compostos fenólicos classificados como flavonoides (Heck e de Mejia, 2007). Assim como nos casos anteriores, a temperatura de operação influenciou a eficiência da extração da rutina. O aumento de temperatura de 60 para 90 e 120 °C promoveu melhorias de aproximadamente 30,1 % e 33,1 %, respectivamente, na extração deste composto. Por outro lado, na extração da quercetina, este efeito foi observado apenas quando a temperatura foi aumentada de 60 para 90 °C (~53,2 %). A 120 °C, o percentual de extração caiu cerca de 33,1 % em relação ao resultado obtido a 90 °C, como pode ser observado na Figura 17. Diferentemente da rutina, a quercetina sofreu uma degradação significativa quando o processo foi conduzido a 120 °C. Esta diferença de resistência térmica entre os compostos pode estar associada às suas estruturas químicas (Chaaban *et al.*, 2017). Provavelmente, a rutina é menos sensível ao calor do que a quercetina devido a presença de um açúcar em sua molécula (Buchner *et al.*, 2006; da Costa *et al.*, 2002).

Flavonoides são substâncias naturais que possuem várias propriedades biológicas, incluindo os efeitos antiviral, antialérgico, antibiótico e anti-inflamatório. Estes compostos também agem prevenindo doenças cardio e cerebrovasculares (Hamed *et al.*, 2019). Além disso, os flavonoides podem ser utilizados como pigmentos e antioxidantes nas indústrias de alimentos (Liu *et al.*, 2022). Neste contexto, os resultados obtidos neste trabalho para a extração de flavonoides podem significar uma alternativa para a reutilização dos resíduos das indústrias ervateiras. Outros estudos reportaram resultados significativamente menores para a extração de rutina da erva-mate (Gerke *et al.*, 2018; Riachi *et al.*, 2018). Neste estudo, a recuperação de quercetina foi mais alta do que os valores encontrados para os chás verde e preto (Jeszka-Skowron, Krawczyk e Zgoła-Grześkowiak, 2015), produtos com propriedades similares às da erva-mate.

A influência da temperatura sobre a taxa de extração de seis dos compostos avaliados neste estudo pode ser observada na Figura 17. Como regra geral, as taxas de extração foram constantes até 30 min de processo para

todos os compostos. Este cenário sugere a lixiviação dos compostos da superfície do resíduo do processamento da erva-mate. Na segunda metade do processo, a taxa de extração decai, indicando a recuperação dos compostos bioativos mais internos. Por fim, é possível notar pelo comportamento das cinéticas de extração que períodos de extração superiores a 60 min não são viáveis já que podem não justificar os custos operacionais.

FIGURA 17 - CURVAS DE CINÉTICA DE EXTRAÇÃO (PLE) DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS BIOATIVOS DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURA. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO: 6 mL.min⁻¹ E 10 MPa.



FONTE: autoria própria (2023).

Em geral, o aumento da temperatura de operação afeta positivamente a extração de compostos bioativos (Gerke *et al.*, 2018). Além das razões expostas anteriormente, o calor pode causar a ruptura nas células ou o desprendimento dos compostos fenólicos insolúveis, melhorando a capacidade de extração destes componentes (Boateng *et al.*, 2008). A desagregação dos constituintes celulares induzidos pelo processamento térmico pode liberar ácidos fenólicos (Dewanto, Wu e Liu, 2002), favorecendo a capacidade antioxidante do extrato.

5.3.5 Efeito da temperatura sobre a atividade antioxidante (AA) dos extratos

A influência da temperatura de operação sobre a AA dos extratos também foi avaliada. De modo similar ao que ocorreu para a análise de composição química, nestes experimentos, foram adotados 10 MPa e 6 mL.min⁻¹ como as condições padrão de pressão e vazão de solvente. A importância da temperatura sobre a AA dos extratos tem sido relatada em diferentes estudos (Cruz *et al.*, 2019; Garcia-Mendoza *et al.*, 2017; Islam *et al.*, 2023; Rodriguez *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2019; de Souza *et al.*, 2019).

As AA dos extratos obtidos a 60, 90 e 120 °C foram de 85,99 % ($\pm 0,60$), 89,82 % ($\pm 1,17$) e 90,34 % ($\pm 0,40$), respectivamente. Evidentemente, a capacidade antioxidante dos extratos aumentou gradualmente à medida que a temperatura de extração foi elevada. Os experimentos executados a 90 e 120 °C promoveram um impacto significativo na AA dos extratos em comparação com o teste realizado a 60 °C. Entretanto, as AA dos extratos obtidos nas temperaturas mais elevadas não diferiram significativamente entre si. Assim, optar pela temperatura intermediária (90 °C) pode representar uma escolha mais viável sob a ótica da redução de custos.

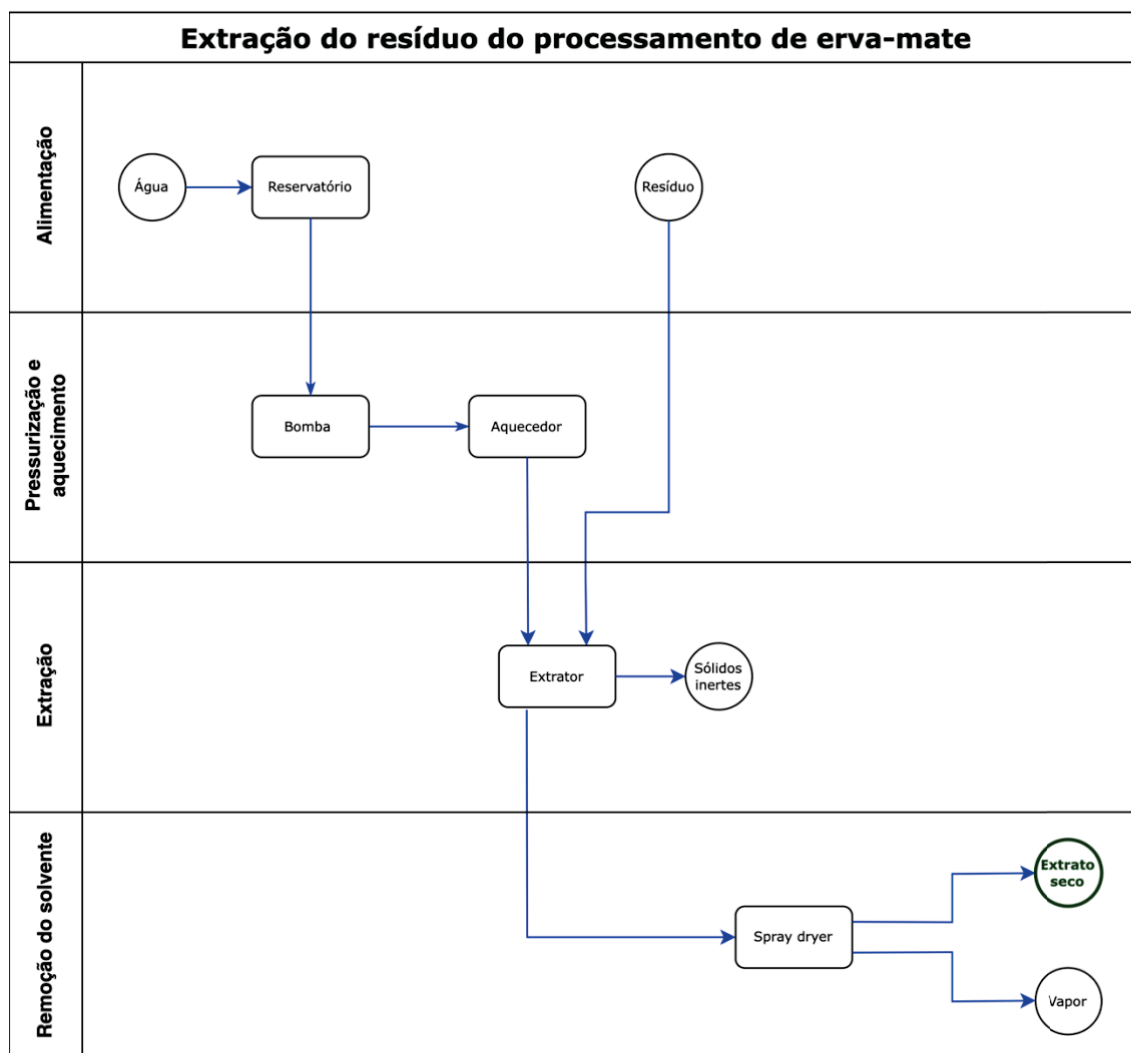
Neste estudo, o aumento da temperatura de extração foi fundamental para maximizar a extração de compostos fenólicos. Em muitos casos, as variações de AA estão fortemente relacionadas ao TPC (Casagrande *et al.*, 2018; Herbst *et al.*, 2021; Arina e Harisun, 2019; Santos *et al.*, 2019; de Souza *et al.*, 2019). Deste modo, a melhoria observada na capacidade antioxidante dos extratos do resíduo do processamento de erva-mate é causada, provavelmente, pelo aumento na extração de compostos fenólicos. A AA dos extratos pode ainda ter sido potencializada por uma particularidade do processo de PLE. O

processamento de alimentos utilizando temperaturas entre 80 e 140 °C pode induzir a formação de alguns produtos com potencial antioxidante que são resultantes da reação de Maillard, como o hidroximetilfurfural (Machado *et al.*, 2015). O aquecimento de misturas que contenham aminoácidos e açúcares redutores pode levar a formação de melanoidinas com grande capacidade antioxidante (Yilmaz e Toledo, 2005) e de coloração marrom (Machado *et al.*, 2015), como o observado nos extratos do resíduo do processamento da erva-mate. A presença do composto 5-hidroximetilfurfural já foi constatada em diferentes produtos e infusões de erva-mate (Sadowska-Rociek e Surma, 2023).

5.4 AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO PLE

O processo descrito na Figura 18 foi utilizado como referência para realizar a análise de viabilidade econômica do sistema PLE aplicado na obtenção de extratos com potencial biológico do resíduo do processamento da erva-mate. Inicialmente, o extrator é carregado com o material seco. Na sequência, o solvente é pressurizado e aquecido até as condições de operação (10 MPa e 120 °C). O solvente então é bombeado (9 mL.min⁻¹) para o extrator e o processo de extração é iniciado. O extrato seco do resíduo da erva-mate é obtido a partir da secagem do extrato aquoso em spray dryer.

FIGURA 18 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DE ERVA-MATE



Fonte: Autoria própria

5.4.1 Produtividade e custo de manufatura (COM)

Em geral, aumentos de escala são propostos a fim de melhorar produtividade dos processos industriais. Entretanto, o custo associado a este *scale-up* deve ser avaliado cuidadosamente para assegurar a viabilidade econômica do processo. Na Tabela 7 estão contidos os custos base dos equipamentos de um sistema PLE com capacidade de 1 L por batelada. Ainda na mesma tabela, podem ser observados os valores de aquisição dos equipamentos para as plantas com capacidades de 50, 100 e 500 L. O aumento de escala de 50 L para 100 L gerou um custo cerca de 67,6 % maior com equipamentos. O acréscimo foi maior quando se compara os processos com capacidades de 100 e 500 L (~3,5 vezes maior). Embora seja importante, considerar apenas a produtividade como indicador para realizar um investimento não é adequado. Por isso, este parâmetro é frequentemente analisado em conjunto com o COM.

De acordo com a Tabela 8, o COM decresceu à medida que a capacidade do processo aumentou. Este comportamento já foi observado em outros estudos envolvendo diferentes processos de extração de compostos bioativos de matrizes vegetais (Aguiar, de *et al.*, 2020; Ochoa, Durango-Zuleta e Osorio-Tobón, 2020; Viganó *et al.*, 2022). O custo de produção reduziu aproximadamente 22,6 % quando as plantas de capacidades de 50 e 100 L são comparadas. A redução no COM é ainda mais sensível (~64,1 %) quando se aumenta de 100 para 500 L a capacidade do processo. Os valores de COM do extrato obtido do resíduo do processamento da erva-mate são promissores, especialmente quando comparados com outros trabalhos. Por exemplo, Ferreira (2021) observou que o COM do extrato de bagaço de maracujá variou de R\$ 451,11 a R\$ 647, 42 por kg para uma planta com capacidade de 500 L, considerando R\$ 4,87 para cada dólar. Já Johner *et al.* (2018) determinaram um COM variando entre R\$ 180,33 e R\$ 274,28 nas mesmas condições de capacidade de operação e câmbio.

TABELA 7 - CUSTOS BASE PARA CADA COMPONENTE DO SISTEMA PLE PARA DIFERENTES ESCALAS (1, 50, 100 E 500 L).

Item	n ^a	Custo base unitário (R\$) ^b	Quant.	Custo base total (R\$)	Aumento de escala (R\$)		
					50 L	100 L	500 L
Vaso de extração encamisado ^c	0,82	30.534,90	1	30.534,90	755.008,61	1.332.896,73	4.988.292,43
Bomba elétrica	0,55	19.090,40	1	19.090,40	164.152,89	240.333,90	582.436,43
Cooler	0,59	10.129,60	1	10.129,60	101.855,53	153.317,70	396.263,98
Aquecedor elétrico	0,59	3.993,40	1	3.993,40	40.154,58	60.442,55	156.219,45
Vaso de separação	0,49	7.110,20	1	7.110,20	48.347,84	67.901,88	149.409,12
Manômetro	1,00	2.240,20	4	8.960,80	448.040,00	896.080,00	4.480.400,00
Válvula de bloqueio	0,60	1.071,40	6	6.428,40	67.217,89	101.883,27	267.599,25
Válvula de contrapressão	0,60	8.668,60	2	17.337,20	181.284,62	274.776,10	721.707,07
Válvula de segurança	0,60	1.509,70	1	1.509,70	15.786,02	23.927,13	62.845,28
Controlador de temperatura	0,60	1.509,70	4	6.038,80	63.144,08	95.708,53	251.381,12
Tubos e conectores	0,60	17.824,20	-	17.824,20	186.376,89	282.494,53	741.979,74
Spray dryer	0,59	14.610,00	1	14.610,00	146.907,01	221.131,30	571.534,59
Estrutura	0,60	19.772,20	-	19.772,20	206.745,94	313.368,25	823.070,43
Total (R\$)	-	-	-	163.339,80	2.425.021,91	4.064.261,89	14.193.138,90

^a Constante dependente do tipo de equipamento (Turton *et al.*, 2012).

^b Valores obtidos em estudos similares (Viganó *et al.*, 2022; Zabot *et al.*, 2015); conversão realizada considerando a taxa de câmbio do dia 14/11/2023 (R\$ 4,87).

^c Pressão máxima de operação de 60 MPa.

Fonte: Autoria própria.

TABELA 8 - PARÂMETROS DE ENTRADA, CUSTO SEGMENTADO E CUSTO DE MANUFATURA DO EXTRATO DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVAMATE PARA DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).

	Capacidade de operação (L)		
	50	100	500
Capacidade produtiva anual (kg.ano ⁻¹)	17.672,84	35.345,68	176.728,42
Investimento fixo (FCI)			
Custo total da planta (R\$)	2.813.025,41	4.714.543,79	16.464.041,12
Taxa anual de depreciação [#] (%)	10	10	10
Taxa anual de manutenção [#] (%)	6	6	6
Custo de mão-de-obra (COL)			
Colaboradores por turno	2	3	3
Remuneração anual ^a (R\$.ano ⁻¹)	1.619.956,80	2.429.935,20	2.429.935,20
Custo de utilidades (CUT)			
Energia elétrica (R\$.ano ⁻¹) ^b	463.320,00	788.040,00	3.484.800,00
Água (R\$.ano ⁻¹) ^b	37.486,55	74.973,10	374.865,52
COM (R\$.kg ⁻¹)	333,49	258,26	92,72

[#] Valores obtidos em estudos similares (Johner *et al.*, 2018; Viganó *et al.*, 2022).

^a Valor considerando encargos e direitos trabalhistas.

^b Valores obtidos por cotação direta com os fornecedores.

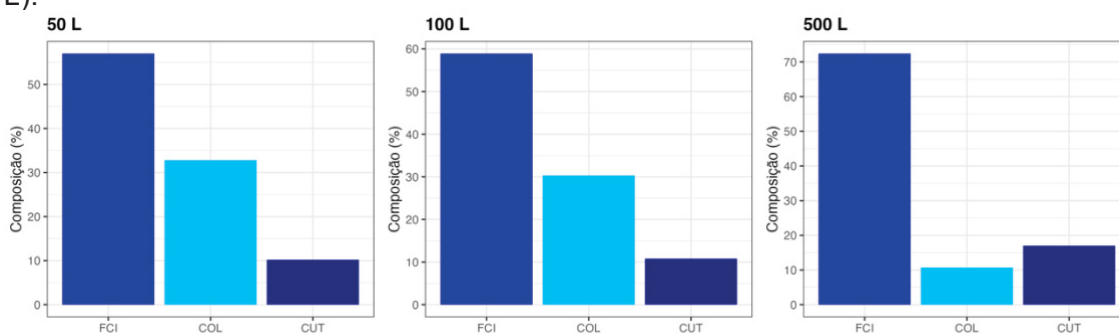
Fonte: Autoria própria

De acordo com a Figura 18, a contribuição dos componentes no COM seguiu a ordem FCI > COL > CUT para os sistemas com capacidades de 50 e 100 L. Este comportamento foi diferente (FCI > CUT > COL) para a planta de 500 L em razão da abordagem considerar a mesma quantidade de colaboradores que a de 100 L. O aumento de escala de 50 para 100 L representou um acréscimo pouco relevante no FCI (57,0 para 58,0 %) em termos de composição do COM. Já, quando se compara as escalas de 100 e 500 L, observa-se um aumento significativo nesta proporção (59,0 para 72,0 %). Proporcionalmente, o CUT reduziu drasticamente para a planta com 500 L de capacidade (50 L: 33,0 %; 100 L: 30,0 %; 500 L: 11 %). Por fim, a contribuição do COL para a composição do COM praticamente não variou entre as escalas de 50 e 100 L (33,0 para 30,0%), mas reduziu sensivelmente para a planta de capacidade de 500 L (11,0 %).

O aumento pouco expressivo da contribuição do CUT em relação ao *scale-up* é devido à variação mais significativa dos demais componentes. A demanda de utilidades, como energia e água, aumenta em função da quantidade de material processada. Assim, o aumento de escala, indiretamente, leva a um maior CUT (Osorio-Tobón *et al.*, 2016; Zabot *et al.*, 2015). A diminuição gradativa da contribuição do COL para o COM ocorreu em razão do aumento não

proporcional entre o número de operadores e a capacidade de operação dos três cenários. Por exemplo, a equipe de operação subiu de 2 (escala de 50 L) para 3 (escala de 500 L) enquanto a capacidade da planta aumentou 10 vezes. Este comportamento já foi relatado para processos de extração em diferentes condições (Aguiar, de *et al.*, 2020; Viganó, Zabot e Martínez, 2017).

FIGURA 19 - CONTRIBUIÇÃO DE CADA COMPONENTE DO COM PARA O SISTEMA PLE APLICADO NA OBTENÇÃO DO EXTRATO DE RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE PARA DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).



Fonte: Autoria própria

5.4.2 Análise de sensibilidade

Para a análise de sensibilidade, foram considerados 3 cenários em termos de preço de venda por kg do extrato seco do resíduo do processamento da erva-mate: R\$ 100, R\$ 300 e R\$ 500. Estes cenários foram testados nas 3 escalas propostas e a viabilidade de cada condição foi medida em termos de margem bruta, VPL, TIR e *payback*. Vale a pena mencionar que a avaliação econômica abordada neste trabalho é um estudo preliminar de viabilidade do projeto.

Conforme os dados da Tabela 9, a margem bruta oscilou entre valores negativos e positivos de acordo com a escala e o preço de vendas considerados. Para a escala de 50 L, a margem só foi positiva considerando um preço de venda de R\$ 500 por kg de extrato. Já para a planta com 100 L de capacidade, o único valor negativo para margem bruta foi obtido no preço de venda R\$ 100 por kg. A partir deste ponto, todos os cenários de preço de venda e escala de processo geraram margem brutas positivas. No melhor cenário (500 L e R\$ 500.kg⁻¹), a indústria reteria cerca de R\$ 0,84 para cada real gerado pela venda do extrato.

Via de regra, um projeto será viável somente se o VPL for positivo, o que indica que as receitas são superiores às despesas em determinado período de

tempo e considerando uma taxa de desconto. Para este trabalho, a taxa de desconto ou Taxa Mínima de Atratividade (TMA) foi fixada em 10 % ao ano. Conforme pode ser observado na Tabela 9, o VPL foi negativo em apenas duas condições. Isto indica que, nestes cenários, os investimentos resultariam em prejuízo, tornando-os não atrativos. O maior VPL (R\$ 458,55.10⁶) foi obtido na escala de 500 L considerando um preço de venda de R\$ 500 por kg de extrato, o que sugere que esta condição é a mais lucrativa dentre todas as configurações testadas.

A TIR é outro parâmetro de grande relevância para medir a lucratividade de um projeto. Em resumo, quanto maior a TIR, mais viável é o investimento (Ochoa, Durango-Zuleta e Osorio-Tobón, 2020). Assim como o VPL, TIR não foi positiva apenas para dois dos cenários testados (capacidades de operação de 50 e 100 L e preço de venda de R\$ 100 por kg de extrato), o que indica a inviabilidade do projeto nestas condições. Em geral, $TIR > 0$ sugere um cenário positivo. No entanto, para avaliar a lucratividade de um investimento de maneira adequada, é necessário considerar a TMA. Em resumo, o projeto só é viável se $TIR > TMA$. Neste contexto, considerando unicamente a TIR, todos os cenários são viáveis, exceto os dois casos já citados anteriormente em que $TIR < 0$.

Em geral, quanto menor o *payback*, mais rapidamente o investimento é recuperado. O *payback* reduziu sistematicamente em função dos aumentos de escala e de preço de venda do extrato, como pode ser observado na Figura 19. Na escala com capacidade de 50 L por batelada, considerando o preço de venda de R\$ 100 por kg de extrato, o *payback* foi aproximadamente 18,9 vezes maior do que o obtido no cenário com capacidade de 500 L e R\$ 500 por kg de extrato (aproximadamente 2 meses). Estes valores são similares aos reportados para aumento de escala de processos de obtenção dos extratos de pequi (Johner *et al.*, 2018) e açaí (Viganó *et al.*, 2022).

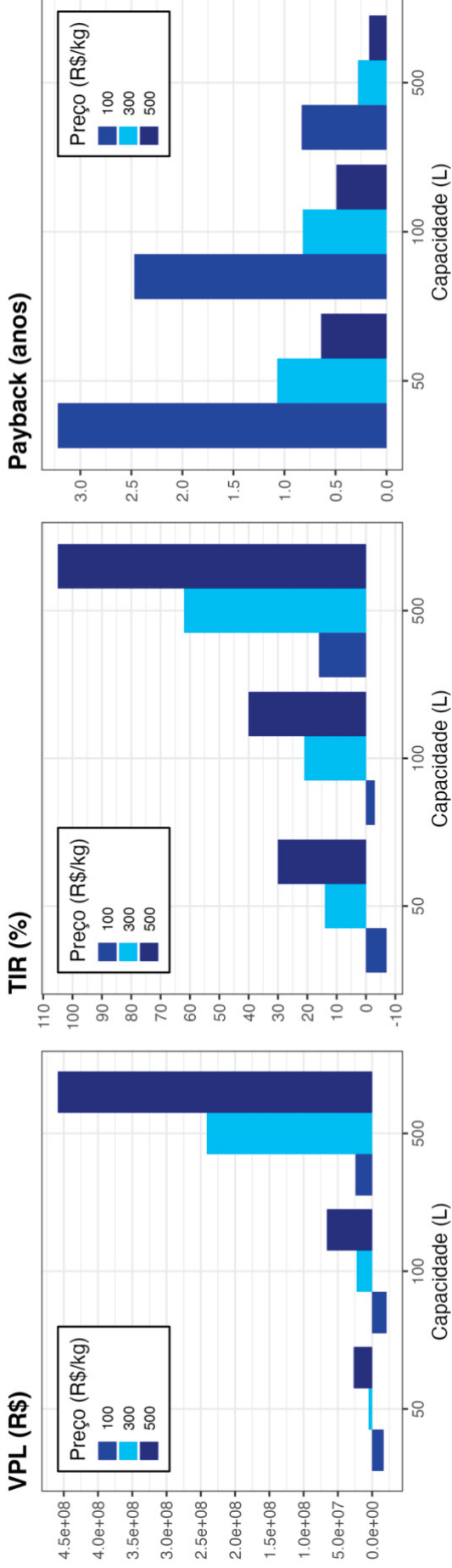
TABELA 9 - ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROCESSO PLE (120 °C, 9 mL.min⁻¹ e 10 MPa) PARA A OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE RESÍDUOS DO PROCESSO DE ERVA-MATE PARA DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).

Parâmetro	Capacidade de operação (L)					
	50		100		500	
Preço de venda (R\$.kg ⁻¹)	100	300	100	300	100	300
Receita anual (R\$ x 10 ⁶)	1,77	5,30	8,84	3,53	10,60	17,67
Margem bruta (%)	-221,83	-7,28	35,63	-147,25	17,58	50,55
VPL# (R\$ x 10 ⁶)	-16,57	5,15	26,87	-20,92	22,52	65,95
TIR# (%)	-7,3	14,2	29,9	-3,3	21,2	40,0
Payback (anos)	3,22	1,07	0,64	2,47	0,82	0,49

Considerando a Taxa Mínima de Atratividade (TMA) igual a 10 % ao ano.

Fonte: Autoria própria

FIGURA 20 - INFLUÊNCIA DO PREÇO DE VENDA DO EXTRATO DO RESÍDUO DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE SOBRE OS PRINCIPAIS ÍNDICES DE VIABILIDADE DE PROJETO PARA AS DIFERENTES ESCALAS (50, 100 E 500 L).



Fonte: Autoria própria

6 CONCLUSÃO

Muitos estudos têm reportado a eficiência da PLE na obtenção de compostos bioativos de matrizes vegetais. Este trabalho apresenta uma ótica diferente: aplicar a extração com líquido pressurizado para recuperar componentes com importantes propriedades biológicas de um resíduo de processo industrial. Os resultados apresentados revelam que a abordagem PLE utilizando água como solvente é uma estratégia viável e mais eficiente do que técnicas convencionais para recuperar compostos bioativos do resíduo da erva-mate, especialmente cafeína e os ácidos clorogênico e cafeico. Este processo é fortemente influenciado pela temperatura de operação.

O aumento de escala dos processos de extração e suas implicações na viabilidade do projeto nem sempre são aspectos abordados, o que prejudica a perspectiva de aplicação em escala industrial. Com base nisto, a premissa deste trabalho foi entregar uma solução que contemplasse os panoramas técnico e econômico da solução. A viabilidade do processo PLE aplicado na obtenção de extratos de resíduo do processamento de erva-mate aumentou proporcionalmente à escala da planta e o preço de venda do produto. Neste contexto, a maior capacidade de operação combinada ao preço mais elevado por unidade de massa de extrato maximiza a lucratividade do investimento. Entretanto, o produto ainda pode ser competitivo considerando estratégias de mercado menos agressivas.

Estes resultados abrem caminho para uma nova e mais sustentável alternativa de reaproveitamento do resíduo gerado nas indústrias de beneficiamento da erva-mate. No contexto industrial, maneiras mais inteligentes de reutilização de resíduos podem criar oportunidades de inovação e redução de custos.

REFERÊNCIAS

- ABITANTE, A. L. **Modelagem dinâmica e análise de um sistema de controle de umidade de folhas de erva-mate em secadores contínuos de esteira**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2007.
- AMBRIZ-PÉREZ, D. L. *et al.* Phenolic compounds: Natural alternative in inflammation treatment. A Review. **Cogent Food & Agriculture**, v. 2, n. 1, 11 jan. 2016.
- ANDRADE, F. M. Exploração, manejo e potencial socioeconômico da erva-mate. *Em*: SIMÕES, L.; LINO, C. F. (Eds.). **Sustentável Mata Atlântica: a exploração de seus recursos florestais**. São Paulo: SENAC, 2002.
- ANESINI, C.; FERRARO, G.; FILIP, R. Peroxidase-like activity of *Ilex paraguariensis*. **Food Chemistry**, v. 97, n. 3, p. 459–464, ago. 2006.
- ANTOLOVICH, M. *et al.* Methods for testing antioxidant activity. **The Analyst**, v. 127, n. 1, p. 183–198, 10 jan. 2002.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática**. 3. ed. Viçosa: UFV, 2004.
- ARÇARI, D. P. *et al.* Antiobesity Effects of *yerba maté* Extract (*Ilex paraguariensis*) in High-fat Diet-induced Obese Mice. **Obesity**, v. 17, n. 12, p. 2127–2133, dez. 2009.
- ARINA, M. Z. I.; HARISUN, Y. Effect of extraction temperatures on tannin content and antioxidant activity of *Quercus infectoria* (Manjakani). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, p. 101104, maio 2019.
- ARSAD, N. H.; CHE YUNUS, M. A.; IDHAM, Z. Optimization and effect of supercritical carbon dioxide extraction conditions on global oil yield and eugenol from piper betle leaves. **Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 13, n. 4, p. 680–684, 26 dez. 2017.
- BAISCH, A. L. M.; JOHNSTON, K. B.; STEIN, F. L. P. Endothelium-dependent vasorelaxing activity of aqueous extracts of *Ilex paraguariensis* on mesenteric arterial bed of rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 60, n. 2, p. 133–139, mar. 1998.
- BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Ultrasound: promoting electroanalysis in difficult real world media. **The Analyst**, v. 129, n. 8, p. 678, 2004.
- BASER, K. H. C.; BUCHBAUER, G. **Handbook of essential oils: science, technology and applications, 2010**. . [s.l: s.n.].
- BASSANI, V. L.; CAMPOS, A. M. **Desenvolvimento de extratos secos nebulizados de *Ilex paraguariensis* St. Hil., Aquifoliaceae (erva mate) visando a exploração do potencial do vegetal como fonte de produtos**. REUNIÃO TÉCNICA DO CONE SUL SOBRE A CULTURA DA ERVA-MATE, 1997.
- BASTOS, D. H. M. *et al.* Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 6–7, p. 538–543, set. 2006.

- BENDICHO, C. *et al.* Green chemistry in analytical atomic spectrometry: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, n. 11, p. 1831, 2012.
- BERK, J.; DEMARZO, P. **Finanças empresariais: Essencial**. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- BERNHOF, A. A brief review on bioactive compounds in plants. *Em: Bioactive Compound in Plants Benefits and Risks for Man and Animals*. Oslo: The Norwegian Academy of Science and Letters, 2010. p. 11–17.
- BERTÉ, K. 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, 25 maio 2011.
- BHALE, S. D. *et al.* Oregano and Rosemary Extracts Inhibit Oxidation of Long-Chain n-3 Fatty Acids in Menhaden Oil. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 9, p. C504–C508, nov. 2007.
- BOATENG, J. *et al.* Effect of processing on antioxidant contents in selected dry beans (*Phaseolus* spp. L.). **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1541–1547, nov. 2008.
- BONFIGLI, M. *et al.* Comparison between conventional and ultrasound-assisted techniques for extraction of anthocyanins from grape pomace. Experimental results and mathematical modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 207, p. 56–72, ago. 2017.
- BORGES, L. R.; LAZZARI, S. M. N.; LAZZARI, F. A. Análise de matérias estranhas em amostras de erva-mate, *Ilex paraguariensis* St. Hil., provenientes de sistemas de cultivo nativo e adensado. **Rev. Inst. Adolfo Lutz**, v. 62, n. 2, p. 77–82, 2003.
- BRACESCO, N. *et al.* Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: Minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 136, n. 3, p. 378–384, jul. 2011.
- BRASIL. **RDC nº 725, de 6 de julho de 2022**AnvisaBrasil, 2022.
- BRUM, L. F. W. **Obtenção e avaliação de extratos de folhas de eucalipto (*Eucalyptus dives*) como potenciais antioxidantes em alimentos**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- BUCHNER, N. *et al.* Effect of thermal processing on the flavonols rutin and quercetin. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 20, n. 21, p. 3229–3235, 15 nov. 2006.
- CAMEL, V. Recent extraction techniques for solid matrices—supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls. **The Analyst**, v. 126, n. 7, p. 1182–1193, 2001.
- CAMPOMANES, A. M. F. **Recuperação de compostos bioativos via extração supercrítica convencional dos resíduos de uva provenientes do processamento do pisco**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- CARDOZO, E. L. *et al.* Methylxanthines and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) progenies grown in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 7, p. 553–558, nov. 2007.

- CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. Colombo: Embrapa, 1994.
- CASAGRANDE, M. *et al.* Influence of time, temperature and solvent on the extraction of bioactive compounds of *Baccharis dracunculifolia*: In vitro antioxidant activity, antimicrobial potential, and phenolic compound quantification. **Industrial Crops and Products**, v. 125, p. 207–219, dez. 2018.
- CHAABAN, H. *et al.* Effect of heat processing on thermal stability and antioxidant activity of six flavonoids. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 5, p. e13203, out. 2017.
- CHANDRASEKARA, A. Phenolic Acids. *Em: Encyclopedia of Food Chemistry*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 535–545.
- CHAVES, B. W. *et al.* Utilização de resíduos industriais na dieta de bovinos leiteiros. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 0, 5 jun. 2014.
- CHEMAT, F.; ZILL-E-HUMA; KHAN, M. K. Applications of ultrasound in food technology: Processing, preservation and extraction. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 18, n. 4, p. 813–835, jul. 2011.
- CHENG, J.-C. *et al.* Antioxidant activity of hydroxycinnamic acid derivatives in human low density lipoprotein: Mechanism and structure–activity relationship. **Food Chemistry**, v. 104, n. 1, p. 132–139, jan. 2007.
- CLIFFORD, M. N. Diet-Derived Phenols in Plasma and Tissues and their Implications for Health. **Planta Medica**, v. 70, n. 12, p. 1103–1114, dez. 2004.
- COELHO, G. C. *et al.* Quantification of Saponins in Extractive Solution of Mate Leaves (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). **Journal of Medicinal Food**, v. 13, n. 2, p. 439–443, abr. 2010.
- COELHO, R. A. **Obtenção de óleo de sementes de quiuí (*Actinidia deliciosa*) utilizando extração com solvente pressurizado e extração assistida com ultrassom**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2015.
- COLPO, A. C. *et al.* Yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.)-based beverages: How successive extraction influences the extract composition and its capacity to chelate iron and scavenge free radicals. **Food Chemistry**, v. 209, p. 185–195, out. 2016.
- COLPO, A. Z. C. **Perfil fitoquímico e capacidade antioxidante de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hill.)**. Uruguaiana: Universidade Federal do Pampa, 2012.
- CORTESI, A. *et al.* Effect of chemical structure on the solubility of antioxidants in supercritical carbon dioxide: experimental data and correlation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 14, n. 2, p. 139–144, jan. 1999.
- COSTA, S. G. **A erva-mate**. Curitiba: Scientia et Labor, 1989.
- CROGE, C. P.; CUQUEL, F. L.; PINTRO, P. T. M. Yerba mate: cultivation systems, processing and chemical composition. A review. **Scientia Agricola**, v. 78, n. 5, 2021.

CROZIER, A.; JAGANATH, I. B.; CLIFFORD, M. N. Dietary phenolics: chemistry, bioavailability and effects on health. **Natural Product Reports**, v. 26, n. 8, p. 1001, 2009.

CRUZ, P. N. *et al.* Antioxidant activity and fatty acid profile of yacon leaves extracts obtained by supercritical CO₂ + ethanol solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 146, p. 55–64, abr. 2019.

CUNHA, A. B. *et al.* Potencial de utilização de resíduos do beneficiamento da erva mate (*Ilex paraguariensis*) na produção de painéis de partículas. **Scientia Forestalis**, v. 47, n. 124, 30 dez. 2019.

D'ALESSANDRO, L. G. *et al.* Kinetics of ultrasound assisted extraction of anthocyanins from *Aronia melanocarpa* (black chokeberry) wastes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 10, p. 1818–1826, out. 2014.

DA COSTA, E. M. *et al.* Thermal characterization of the quercetin and rutin flavonoids. **Thermochimica Acta**, v. 392–393, p. 79–84, set. 2002.

DA CROCE, D. M.; FLOSS, P. A. **Cultura da erva-mate no Estado de Santa Catarina**. Florianópolis: EPAGRI-SC, 1999.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. v. 4th

DANIEL, O. **Erva-mate: sistema de produção e processamento industrial**. Dourados: UFGD, 2009.

DANLAMI, J. M. *et al.* A comparative study of various oil extraction techniques from plants. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 6, 1 jan. 2014.

DARTORA, N. **Avaliação dos polissacarídeos e metabolitos secundários das folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em diferentes estados fisiológicos e de processamento**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2010.

DE AGUIAR, A. C. *et al.* Economic evaluation of supercritical fluid and pressurized liquid extraction to obtain phytonutrients from biquinho pepper: Analysis of single and sequential-stage processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 165, p. 104935, nov. 2020.

DE CASTRO, M. D. L.; PRIEGO-CAPOTE, F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2383–2389, abr. 2010.

DE MEJIA, E. G. *et al.* Effect of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) Tea on Topoisomerase Inhibition and Oral Carcinoma Cell Proliferation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1966–1973, 1 mar. 2005.

DE MELLO, B. T. F. *et al.* Methyl acetate as solvent in pressurized liquid extraction of crambe seed oil. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 145, p. 66–73, mar. 2019.

DE MELO, M. M. R.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 92, p. 115–176, ago. 2014.

DE SOUZA, A. R. C. **Avaliação da composição química e atividade biológica de extratos de folhas de bardana (*Arctium lappa*) obtidos pelos métodos de extração supercrítica (CO₂+etanol) e líquido pressurizado**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2019.

DE SOUZA, A. R. C. *et al.* Assessment of composition and biological activity of *Arctium lappa* leaves extracts obtained with pressurized liquid and supercritical CO₂ extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 152, p. 104573, out. 2019.

DE SOUZA, A. R. C. *et al.* Extraction of *Arctium lappa* leaves using supercritical CO₂ + ethanol: Kinetics, chemical composition, and bioactivity assessments. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, p. 137–146, out. 2018.

DECKER, A. Phenolics: Prooxidants or Antioxidants? **Nutrition Reviews**, v. 55, n. 11, p. 396–398, 27 abr. 1997.

DELADINO, L. *et al.* Corn starch systems as carriers for yerba mate (*Ilex paraguariensis*) antioxidants. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 463–472, abr. 2015.

DEWANTO, V.; WU, X.; LIU, R. H. Processed Sweet Corn Has Higher Antioxidant Activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 4959–4964, 1 ago. 2002.

DOBIÁŠ, P. *et al.* Comparison of pressurised fluid and ultrasonic extraction methods for analysis of plant antioxidants and their antioxidant capacity. **Open Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 87–95, 1 fev. 2010.

DONG, J. *et al.* Investigation on ultrasound-assisted extraction of salvianolic acid B from *Salvia miltiorrhiza* root. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 1, p. 61–65, jan. 2010.

DORMAN, H. J. D. *et al.* Antioxidant Properties and Composition of Aqueous Extracts from *Mentha* Species, Hybrids, Varieties, and Cultivars. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 16, p. 4563–4569, 1 jul. 2003.

DORMAN, H. J. D.; DEANS, S. G. Antimicrobial agents from plants: antibacterial activity of plant volatile oils. **Journal of Applied Microbiology**, v. 88, n. 2, p. 308–316, fev. 2000.

EL-GHORAB, A. H.; MANSOUR, A. F.; EL-MASSRY, K. F. Effect of extraction methods on the chemical composition and antioxidant activity of Egyptian marjoram (*Majorana hortensis* Moench). **Flavour and Fragrance Journal**, v. 19, n. 1, p. 54–61, jan. 2004.

ESMELINDRO, M. C. *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, ago. 2002.

FENOGLIO, D. *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, 25 abr. 2021.

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

FERREIRA, W. S. **Avaliação econômica da obtenção de extrato de bagaço de maracujá: uma comparação entre as técnicas de extração com líquido pressurizado e líquido pressurizado assistida por ultrassom**. Diadema: Universidade Federal de São Paulo, 2021.

FERRENTINO, G. *et al.* Biorecovery of antioxidants from apple pomace by supercritical fluid extraction. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 253–261, jun. 2018.

FILHO, W. G. V. **Bebidas não alcoólicas**. 2. ed. [s.l.] Edgar Blucher, 2018. v. 2

FILIP, R. *et al.* Phenolic compounds in seven South American Ilex species. **Fitoterapia**, v. 72, n. 7, p. 774–778, nov. 2001.

FOLIN, O.; CIOCALTEU, V. On tyrosine and tryptophane determinations in proteins. **Journal of Biological Chemistry**, v. 73, n. 2, p. 627–650, jun. 1927.

FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 8, p. 3597–3604, 1 ago. 2000.

GALANAKIS, C. M. Introduction. *Em*: GALANAKIS, C. M. (Ed.). **Nutraceutical and Functional Food Components - Effects of Innovative Processing Techniques**. London: Nikki Levy, 2017.

GALVIZ-QUEZADA, A. *et al.* Valorization of iraca (*Carludovica palmata*, Ruiz & Pav.) infructescence by ultrasound-assisted extraction: An economic evaluation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p. 91–102, nov. 2019.

GARCIA-MENDOZA, M. DEL P. *et al.* Extraction of phenolic compounds and anthocyanins from juçara (*Euterpe edulis* Mart.) residues using pressurized liquids and supercritical fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 9–16, jan. 2017.

GAUER, L.; CAVALLI-MOLINA, S. Genetic variation in natural populations of maté (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae) using RAPD markers. **Heredity**, v. 84, n. 6, p. 647–656, 1 jun. 2000.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separations process principles**. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

GERKE, I. 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, mar. 2017.

GERKE, I. B. B. *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. e12892, 8 dez. 2018.

GERKE, I. B. B. **Extrato aquoso de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) clarificado: extração em batelada e processamento por membranas**. Curitiba: Universidade Estadual de Paraná, 2016.

GIULIAN, R. *et al.* Elemental Characterization of Commercial Mate Tea Leaves (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) before and after Hot Water Infusion Using Ion Beam Techniques. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 741–746, 1 fev. 2007.

GONÇALVES, M. *et al.* Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 5, p. 1386–1391, out. 2007.

GONÇALVES, M. *et al.* Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 5, p. 1386–1391, out. 2007.

GOULA, A. M. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 4, p. 492–498, ago. 2013.

GRIS, C. C. T. **Proteção antioxidante do extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) veiculado em partículas lipídicas sólidas**. Passo Fundo: Universidade de Passo Fundo, 2018.

GWEE, Y. L. *et al.* Techno-economic and life-cycle assessment of volatile oil extracted from *Aquilaria sinensis* using supercritical carbon dioxide. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 38, p. 158–167, maio 2020.

HALLIWELL, B. Antioxidant characterization. **Biochemical Pharmacology**, v. 49, n. 10, p. 1341–1348, maio 1995.

HAMED, Y. S. *et al.* Extraction, purification by macrospores resin and in vitro antioxidant activity of flavonoids from *Moringa oliefera* leaves. **South African Journal of Botany**, v. 124, p. 270–279, ago. 2019.

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, p. R138–R151, nov. 2007.

HECK, C. I.; SCHMALKO, M.; DE MEJIA, E. G. Effect of Growing and Drying Conditions on the Phenolic Composition of Mate Teas (*Ilex paraguariensis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 8394–8403, 24 set. 2008.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 781–785, out. 2001.

HERBST, G. *et al.* Pressurized liquid extraction of brewer's spent grain: Kinetics and crude extracts characterization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 102, p. 370–383, out. 2021.

HINNEBURG, I.; DORMAN, H. J. D.; HILTUNEN, R. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. **Food Chemistry**, v. 97, n. 1, p. 122–129, jul. 2006.

HROMÁDKOVÁ, Z.; EBRINGEROVÁ, A. Ultrasonic extraction of plant materials – investigation of hemicellulose release from buckwheat hulls. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, n. 3, p. 127–133, maio 2003.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 1841–1856, 1 mar. 2005.

HUERTA, R. R.; SALDAÑA, M. D. A. Pressurized fluid treatment of barley and canola straws to obtain carbohydrates and phenolics. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 141, p. 12–20, nov. 2018.

IBGE. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção de Erva-mate (cultivo)**. Rio de Janeiro: IBGE, 2022.

ISLAM, MD. R. *et al.* Phenolic compounds and antioxidants activity of banana peel extracts: Testing and optimization of enzyme-assisted conditions. **Measurement: Food**, v. 10, p. 100085, jun. 2023.

ISMAIL, B. B. *et al.* Valorisation of baobab (*Adansonia digitata*) seeds by ultrasound assisted extraction of polyphenolics. Optimisation and comparison with conventional methods. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 52, p. 257–267, abr. 2019.

ISO. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 9235 2021: Aromatic natural raw materials — Vocabulary** Geneva, 2021.

ISOLABELLA, S. *et al.* Study of the bioactive compounds variation during yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing. **Food Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 695–699, out. 2010.

ITO, E.; CROZIER, A.; ASHIHARA, H. Theophylline metabolism in higher plants. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 1336, n. 2, p. 323–330, ago. 1997.

IVANOVIC, J. *et al.* Antioxidant properties of the anthocyanin-containing ultrasonic extract from blackberry cultivar “Čačanska Bestrna”. **Industrial Crops and Products**, v. 53, p. 274–281, fev. 2014.

JACQUES, R. A. *et al.* The use of ultrasound in the extraction of *Ilex paraguariensis* leaves: A comparison with maceration. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 1, p. 6–12, jan. 2007.

JADHAV, D. *et al.* Extraction of vanillin from vanilla pods: A comparison study of conventional Soxhlet and ultrasound assisted extraction. **Journal of Food Engineering**, v. 93, n. 4, p. 421–426, ago. 2009.

JENSEN, S. **Modelagem e investigação experimental dos processos de secagem e extração de erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2011.

JENSEN, S.; ZANOELO, É. F. Kinetics of aqueous extraction of mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **Journal of Food Process Engineering**, v. 36, n. 2, p. 220–227, abr. 2013.

JESZKA-SKOWRON, M.; KRAWCZYK, M.; ZGOŁA-GRZEŚKOWIAK, A. Determination of antioxidant activity, rutin, quercetin, phenolic acids and trace elements in tea infusions: Influence of citric acid addition on extraction of metals. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 40, p. 70–77, jun. 2015.

JIA, D.; LI, S.; XIAO, L. Supercritical CO₂ extraction of *Plumula nelumbinis* oil: Experiments and modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 50, n. 3, p. 229–234, out. 2009.

JIANG, J. *et al.* Inhibition of Lipid Oxidation and Rancidity in Precooked Pork Patties by Radical-Scavenging Licorice (*Glycyrrhiza glabra*) Extract. **Journal of Food Science**, v. 78, n. 11, p. C1686–C1694, nov. 2013.

JOHNER, J. C. F. *et al.* Kinetic behavior and economic evaluation of supercritical fluid extraction of oil from pequi (*Caryocar brasiliense*) for various grinding times

and solvent flow rates. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, p. 188–195, out. 2018.

KÄHKÖNEN, M. P. *et al.* Antioxidant Activity of Plant Extracts Containing Phenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 10, p. 3954–3962, 1 out. 1999.

KAMALI, H. *et al.* A comparison between pressurized hot water and pressurized liquid extraction for optimizing phenolic and antioxidants capacity of the wooden layer between of walnut seed. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 133, p. 535–541, mar. 2018.

KAWAKAMI, M.; KOBAYASHI, A. Volatile constituents of green mate and roasted mate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 1275–1279, 1 jul. 1991.

KHAN, M. K. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. **Food Chemistry**, v. 119, n. 2, p. 851–858, 15 mar. 2010.

KNORR, D.; ADE-OMOWAYE, B. I. O.; HEINZ, V. Nutritional improvement of plant foods by non-thermal processing. **Proceedings of the Nutrition Society**, v. 61, n. 2, p. 311–318, 27 maio 2002.

KOTOVICZ, V.; WYPYCH, F.; ZANOELO, E. F. Pulsed hydrostatic pressure and ultrasound assisted extraction of soluble matter from mate leaves (*Ilex paraguariensis*): Experiments and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 1–9, ago. 2014.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. Piracicaba: EditSBQ, 2019.

KUSKOSKI, E. M. *et al.* Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 25, n. 4, p. 726–732, dez. 2005.

LEE, K.-G.; SHIBAMOTO, T. Determination of Antioxidant Potential of Volatile Extracts Isolated from Various Herbs and Spices. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 17, p. 4947–4952, 1 ago. 2002.

LEE, K.-G.; SHIBAMOTO, T. Inhibition of malonaldehyde formation from blood plasma oxidation by aroma extracts and aroma components isolated from clove and eucalyptus. **Food and Chemical Toxicology**, v. 39, n. 12, p. 1199–1204, dez. 2001.

LEE, S. *et al.* Quality risk management for pharmaceutical manufacturing: The role of process modeling and simulations. In: PANDEI, P., BHARADWAJ, R. **Predictive modeling of pharmaceutical unit operations**. 1 ed. Woodhead Publishing, 2016. 464p. cap. 2, p. 1537.

LEISSMAN, E. L. **Análise de viabilidade e risco em projetos de investimentos**. 1 ed. Simplíssimo Digital, 2016, p. 171.

LESSA, L. C. B. **História do chimarrão**. 3. ed. Porto Alegre: Sulina, 1986.

LIAO, J.; GUO, Z.; YU, G. Process intensification and kinetic studies of ultrasound-assisted extraction of flavonoids from peanut shells. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 76, p. 105661, ago. 2021.

LIMA, P. S. S. *et al.* Inclusion of terpenes in cyclodextrins: Preparation, characterization and pharmacological approaches. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 965–987, out. 2016.

LIMA, U. DE A. Bebidas estimulantes. *Em*: VENTURI FILHO, W. G. (Ed.). **Bebidas não alcoólicas: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Editora Blucher, 2010. p. 39–56.

LINHARES, T. **História econômica do mate**. Rio de Janeiro: Livraria J. Olympio, 1969.

LIU, X. *et al.* Effects of five extraction methods on total content, composition, and stability of flavonoids in jujube. **Food Chemistry: X**, v. 14, p. 100287, jun. 2022.

LÓPEZ, G. G.; BROUSSE, M. M.; LINARES, A. R. Kinetic modelling of total phenolic compounds from *Ilex paraguariensis* (St. Hil.) leaves: Conventional and ultrasound assisted extraction. **Food and Bioproducts Processing**, v. 139, p. 75–88, maio 2023.

LOURENÇO, R. S. *et al.* Influência da cobertura morta na produtividade da erva-mate. **Bol. Pesq. Fl.**, n. 43, p. 113–122, 2001.

LUTHRIA, D. L. Influence of experimental conditions on the extraction of phenolic compounds from parsley (*Petroselinum crispum*) flakes using a pressurized liquid extractor. **Food Chemistry**, v. 107, n. 2, p. 745–752, mar. 2008.

MACCARI JÚNIOR, A.; BERTÉ, K. A. DOS S.; LIMA, U. DE A. Infusões de erva-mate. *Em*: **Bebidas não alcoólicas: Ciência e Tecnologia**. 1st. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2018. p. 231–250.

MACHADO, A. P. D. F. *et al.* Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from blackberry (*Rubus fruticosus* L.) residues: a comparison with conventional methods. **Food Research International**, v. 77, p. 675–683, nov. 2015.

MALONEY, J. O. **PERRY'S Chemical Engineers' Handbook**. 8. ed. New York: The McGrawHill Companies, Inc., 2008.

MARQUES, V.; FARAH, A. Chlorogenic acids and related compounds in medicinal plants and infusions. **Food Chemistry**, v. 113, n. 4, p. 1370–1376, abr. 2009.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. **Applied Sonochemistry: The Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing**. 1. ed. Darmstadt: Wiley-VCH, 2002.

MATTOS, A. G. **Conservação pelo uso de populações de *Ilex paraguariensis* A. st. - hil, em sistemas extrativistas no Planalto Norte catarinense**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

MAZZELLI, A. *et al.* Multi-component extraction process of high added value compounds from microalgae with supercritical CO₂: A technical and economic study. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 150, p. 65–73, out. 2019.

MEINHART, A. D. *et al.* Methylxanthines and Phenolics Content Extracted during the Consumption of Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) Beverages. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 2188–2193, 24 fev. 2010.

MENG, S. *et al.* Roles of Chlorogenic Acid on Regulating Glucose and Lipids Metabolism: A Review. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2013, p. 1–11, 2013.

MESOMO, M. C. *et al.* Supercritical CO₂ extracts and essential oil of ginger (*Zingiber officinale* R.): Chemical composition and antibacterial activity. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 80, p. 44–49, ago. 2013.

MESOMO, M. C. **Obtenção de extrato de gengibre (*Zingiber officinale* Roscoe) usando CO₂ supercrítico e propano comprimido: cinética de extração e atividade biológica**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013.

MESQUITA, M. *et al.* Chimarrão, terere and mate-tea in legitimate technology modes of preparation and consume: A comparative study of chemical composition, antioxidant, anti-inflammatory and anti-anxiety properties of the mostly consumed beverages of *Ilex paraguariensis* St. Hil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 279, p. 114401, out. 2021.

MIGUEL, A. H.; DE ANDRADE, J. B. Rapid Quantitation of Ten Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Aerosols by Direct Hplc Separation After Ultrasonic Acetonitrile Extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 35, n. 1, p. 35–41, jan. 1989.

MILLER, N. J. *et al.* A Novel Method for Measuring Antioxidant Capacity and its Application to Monitoring the Antioxidant Status in Premature Neonates. **Clinical Science**, v. 84, n. 4, p. 407–412, 1 abr. 1993.

MISHRA, K.; OJHA, H.; CHAUDHURY, N. K. Estimation of antiradical properties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results. **Food Chemistry**, v. 130, n. 4, p. 1036–1043, fev. 2012.

MOLYNEUX, P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. **Songklanakarin J. Sci. Technol.**, v. 26, n. 2, p. 211–219, 2004.

MOREIRA, P. L.; VILLAS BOAS, P. J. F.; FERREIRA, A. L. A. Association between oxidative stress and nutritional status in the elderly. **Revista da Associação Médica Brasileira**, v. 60, n. 1, p. 75–83, fev. 2014.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998.

MUJUMDAR, A. S. (ED.). **Handbook of Industrial Drying**. [s.l.] CRC Press, 2006.

MURAKAMI, A. N. N. *et al.* Concentration of biologically active compounds extracted from *Ilex paraguariensis* St. Hil. by nanofiltration. **Food Chemistry**, v. 141, n. 1, p. 60–65, nov. 2013.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, n. 1, p. 8–18, out. 2011.

NACZK, M.; SHAHIDI, F. Extraction and analysis of phenolics in food. **Journal of Chromatography A**, v. 1054, n. 1–2, p. 95–111, out. 2004.

NARVÁEZ-FLORES, M. *et al.* Ultrasound assisted extraction modeling of fructans from agave (*Agave tequilana* Weber var. Azul) at different temperatures and ultrasound powers. **Food and Bioproducts Processing**, v. 96, p. 232–239, out. 2015.

NASS, L. **Recursos genéticos vegetais**. Brasília: Embrapa Recursos Genéticos Vegetais e Biotecnologia, 2007.

NÁTHIA-NEVES, G. *et al.* Extraction of bioactive compounds from genipap (*Genipa americana* L.) by pressurized ethanol: Iridoids, phenolic content and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 102, p. 595–604, dez. 2017.

NÁTHIA-NEVES, G.; VARDANEGA, R.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of natural blue colorant from *Genipa americana* L. using green technologies: Techno-economic evaluation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 114, p. 132–143, mar. 2019.

OCHOA, S.; DURANGO-ZULETA, M. M.; OSORIO-TOBÓN, J. F. Techno-economic evaluation of the extraction of anthocyanins from purple yam (*Dioscorea alata*) using ultrasound-assisted extraction and conventional extraction processes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 122, p. 111–123, jul. 2020.

OREOPOULOU, A. *et al.* Hydro-alcoholic extraction kinetics of phenolics from oregano: Optimization of the extraction parameters. **Food and Bioproducts Processing**, v. 123, p. 378–389, set. 2020.

ORJUELA-PALACIO, J. M.; ZAMORA, M. C.; LANARI, M. C. Consumers' acceptance of a high-polyphenol yerba mate/black currant beverage: Effect of repeated tasting. **Food Research International**, v. 57, p. 26–33, mar. 2014.

OSORIO-TOBÓN, J. F. *et al.* Process integration for turmeric products extraction using supercritical fluids and pressurized liquids: Economic evaluation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 227–235, abr. 2016.

OSORIO-TOBÓN, J. F.; ANGELA A. MEIRELES, M. Recent Applications of Pressurized Fluid Extraction: Curcuminoids Extraction with Pressurized Liquids. **Food and Public Health**, v. 3, n. 6, p. 289–303, 1 dez. 2013.

OTERO-PAREJA, M. *et al.* Green Extraction of Antioxidants from Different Varieties of Red Grape Pomace. **Molecules**, v. 20, n. 6, p. 9686–9702, 26 maio 2015.

OUSSALAH, M. *et al.* Inhibitory effects of selected plant essential oils on the growth of four pathogenic bacteria: *E. coli* O157:H7, *Salmonella* Typhimurium, *Staphylococcus aureus* and *Listeria monocytogenes*. **Food Control**, v. 18, n. 5, p. 414–420, maio 2007.

ÖZKAL, S. G.; YENER, M. E.; BAYINDIRLI, L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 2, p. 119–127, set. 2005.

PALMA, M.; BARROSO, C. G. Ultrasound-assisted extraction and determination of tartaric and malic acids from grapes and winemaking by-products. **Analytica Chimica Acta**, v. 458, n. 1, p. 119–130, abr. 2002.

PEREIRA, C. G.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical Fluid Extraction of Bioactive Compounds: Fundamentals, Applications and Economic Perspectives. **Food and Bioprocess Technology**, v. 3, n. 3, p. 340–372, 3 jun. 2010.

PEREIRA, C. G.; PRADO, J. M.; MEIRELES, M. A. A. CHAPTER 12. Economic Evaluation of Natural Product Extraction Processes. *Em*: [s.l: s.n.]. p. 442–471.

PEREIRA, D. T. V. *et al.* Pressurized liquid extraction of bioactive compounds from grape marc. **Journal of Food Engineering**, v. 240, p. 105–113, jan. 2019.

PEZESHK, S.; REZAEI, M.; HOSSEINI, H. Effects of Turmeric, Shallot Extracts, and Their Combination on Quality Characteristics of Vacuum-Packaged Rainbow Trout Stored at 4 ± 1 °C. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 6, p. M387–M391, ago. 2011.

PINELO, M. *et al.* Effect of Solvent, Temperature, and Solvent-to-Solid Ratio on the Total Phenolic Content and Antiradical Activity of Extracts from Different Components of Grape Pomace. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 2111–2117, 1 mar. 2005.

PINTO, R. M. C. *et al.* Detection and quantification of phytochemical markers of *Ilex paraguariensis* by liquid chromatography. **Química Nova**, 2015.

PLAZA, M.; TURNER, C. Pressurized hot water extraction of bioactives. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 39–54, set. 2015.

RAMALLO, L. A.; LOVERA, N. N.; SCHMALKO, M. E. Effect of the application of intermittent drying on *Ilex paraguariensis* quality and drying kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 2, p. 188–193, mar. 2010.

RASPE, D. T.; DA SILVA, C.; DA COSTA, S. C. Pressurized liquid extraction of compounds from Stevia leaf: Evaluation of process variables and extract characterization. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 193, p. 105813, fev. 2023.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 6th. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001.

RE, R. *et al.* Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 26, n. 9–10, p. 1231–1237, maio 1999.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 4. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, n. 1, p. 1–37, abr. 1997.

RIACHI, L. G. *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, p. 317–322, nov. 2018.

ROCHA JUNIOR, W. F. **Análise do agronegócio da erva-mate com o enfoque da nova economia institucional e o uso da matriz estrutural prospectiva**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

RODRIGUES, V. DE C. *et al.* Evaluation of hot and cold extraction of bioactive compounds in teas. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n. 9, p. 2038–2045, set. 2015.

RODRIGUEZ, J. M. F. **Cinética, composição e avaliação da atividade antioxidante de extratos de raiz de bardana (*Arctium lappa*) obtidos CO₂ supercrítico e cosolvente**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2018.

RODRIGUEZ, J. M. F. *et al.* Kinetics, composition and antioxidant activity of burdock (*Arctium lappa*) root extracts obtained with supercritical CO₂ and co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 135, p. 25–33, maio 2018.

ROGINSKY, V.; LISSI, E. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. **Food Chemistry**, v. 92, n. 2, p. 235–254, set. 2005.

ROSEIRO, L. B. *et al.* Supercritical, ultrasound and conventional extracts from carob (*Ceratonia siliqua* L.) biomass: Effect on the phenolic profile and antiproliferative activity. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 132–138, maio 2013.

RUBERTO, G.; BARATTA, M. T. Antioxidant activity of selected essential oil components in two lipid model systems. **Food Chemistry**, v. 69, n. 2, p. 167–174, maio 2000.

RUDKE, A. R. *et al.* Optimization of green PLE method applied for the recovery of antioxidant compounds from buriti (*Mauritia flexuosa* L.) shell. **Food Chemistry**, v. 298, p. 125061, nov. 2019.

RYDBERG, J. **Introduction to solvent extraction**. New York: Marcel Dekker, 1992.

SADH, P. K.; DUHAN, S.; DUHAN, J. S. Agro-industrial wastes and their utilization using solid state fermentation: a review. **Bioresources and Bioprocessing**, v. 5, n. 1, p. 1, 2 dez. 2018.

SADOWSKA-ROCIEK, A.; SURMA, M. Levels and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons, acrylamide and 5-hydroxymethylfurfural in yerba mate and its infusions. **Food Control**, v. 152, p. 109860, out. 2023.

SAINI, R. K.; KEUM, Y.-S. Tocopherols and tocotrienols in plants and their products: A review on methods of extraction, chromatographic separation, and detection. **Food Research International**, v. 82, p. 59–70, abr. 2016.

SANTOS, D. T.; VEGGI, P. C.; MEIRELES, M. A. A. Optimization and economic evaluation of pressurized liquid extraction of phenolic compounds from jabuticaba skins. **Journal of Food Engineering**, v. 108, n. 3, p. 444–452, fev. 2012.

SANTOS, K. A. **Estabilidade da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.) em embalagens plásticas**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004.

SANTOS, K. A. *et al.* Evaluation of favela seed oil extraction with alternative solvents and pressurized-liquid ethanol. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 169, p. 105125, fev. 2021.

SANTOS, P. H. *et al.* Extraction of bioactive compounds from feijoa (*Acca sellowiana* (O. Berg) Burret) peel by low and high-pressure techniques. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 145, p. 219–227, mar. 2019.

SANTOS, T. B. **Estudo cinético da oxidação enzimática do ácido 5-o cafeoilquínico por polifenoloxidasas**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2009.

SCALBERT, A. *et al.* Dietary Polyphenols and the Prevention of Diseases. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 45, n. 4, p. 287–306, jun. 2005.

SCHENK, M. *et al.* Development of extracts obtained from yerba mate leaves with different industrial processing steps: Antimicrobial capacity, antioxidant properties, and induced damage. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 45, n. 6, 13 jun. 2021.

SERAFIM, R. A. **Efeito da aplicação de extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) assistido por ultrassom na estabilidade oxidativa de linguiça suína**. Londrina: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.

SETYANINGSIH, W. *et al.* Pressurized liquid extraction of phenolic compounds from rice (*Oryza sativa*) grains. **Food Chemistry**, v. 192, p. 452–459, fev. 2016.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 820–897, out. 2015.

SHALMASHI, A. Ultrasound-assisted extraction of oil from tea seeds. **Journal of Food Lipids**, v. 16, n. 4, p. 465–474, nov. 2009.

SHEN, L. *et al.* A comprehensive review of ultrasonic assisted extraction (UAE) for bioactive components: Principles, advantages, equipment, and combined technologies. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 101, p. 106646, dez. 2023.

SHIRSATH, S. R.; SONAWANE, S. H.; GOGATE, P. R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—A review of current status. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 53, p. 10–23, mar. 2012.

SILLA, H. **Chemical Process Engineering**. [s.l.] CRC Press, 2003.

SILVA, M. L. C. *et al.* Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669, 1 set. 2010.

SILVEIRA, T. F. F. DA *et al.* Phenolic compounds from yerba mate based beverages – A multivariate optimisation. **Food Chemistry**, v. 190, p. 1159–1167, jan. 2016.

SIMÕES, C. M. O. *et al.* **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 3. ed. Porto Alegre/ Florianópolis: Editora da Universidade UFRGS / Editora da UFSC, 2001.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. v. 299, p. 152–178, 1999.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144–158, 1965.

SMITH, R. **Chemical Process: Design and Integration**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltda, 2005.

SOARES, S. E. Ácidos fenólicos como antioxidantes. **Revista de Nutrição**, v. 15, n. 1, p. 71–81, jan. 2002.

SOLÓRZANO-SANTOS, F.; MIRANDA-NOVALES, M. G. Essential oils from aromatic herbs as antimicrobial agents. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 2, p. 136–141, abr. 2012.

SOUSA, C. M. DE M. *et al.* Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 351–355, abr. 2007.

STALIKAS, C. D. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. **Journal of Separation Science**, v. 30, n. 18, p. 3268–3295, dez. 2007.

STEFFANI, E. **Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita) utilizando CO₂**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

STRATIL, P., KLEJDUS, B., KUBÁŇ, V. **Determination of phenolic compounds and their antioxidant activity in fruits and cereals**. *Talanta*, v. 71, p. 1741–1751, 2007.

STREIT, N. M. *et al.* Relation among taste-related compounds (phenolics and caffeine) and sensory profile of erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Chemistry**, v. 102, n. 3, p. 560–564, 2007.

STURION, J. A.; DE RESENDE, M. D. V.; MENDES, S. Proporção de sexo e produtividade de massa foliar em erva-mate (*Ilex paraguariensis* st. Hill) - Embrapa Florestas. **Boletim de Pesquisa Florestal**, n. 30/31, p. 19–27, 1995.

SUCUPIRA, N. R. *et al.* Métodos para determinação da atividade antioxidante de frutos. **UNOPAR Cient Ciênc Biol Saúde**, v. 14, n. 4, p. 263–269, 2012.

SUNARSO, J.; ISMADJI, S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 1, p. 1–20, jan. 2009.

SYNDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. *Introduction to modern liquid chromatography*. 2. ed. New York: Inc., 1979. 1979.

TAJIK, N. *et al.* The potential effects of chlorogenic acid, the main phenolic components in coffee, on health: a comprehensive review of the literature. **European Journal of Nutrition**, v. 56, n. 7, p. 2215–2244, 8 out. 2017.

TAVARES, M. S. W. **A cultura da erva-mate na Serra dos Tapes, RS: desenvolvimento rural sustentável e conservação da agrobiodiversidade**. Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2020.

TAWEEKAYUJAN, S.; SOMNGAM, S.; PINNARAT, T. Optimization and kinetics modeling of phenolics extraction from coffee silverskin in deep eutectic solvent using ultrasound-assisted extraction. **Heliyon**, v. 9, n. 7, p. e17942, jul. 2023.

- TAYLOR, L. T. **Supercritical Fluid Extraction**. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1996.
- TEIXEIRA, A. *et al.* Natural Bioactive Compounds from Winery By-Products as Health Promoters: A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 9, p. 15638–15678, 4 set. 2014.
- TERHAAG, M. M. **Desenvolvimento de bebidas funcionais de lichia e erva-mate**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2019.
- TURTON, R. *et al.* **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 4th. ed. Prentice Hall, 2012.
- TURTON, R., *et al.* **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 5th ed. Prentice Hall, 2018.
- VALDUGA, A. T.; BATTESTIN, V.; FINZER, J. R. D. Secagem de extratos de erva-mate em secador por atomização. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 184–189, ago. 2003.
- VALDUGA, E. *et al.* Caracterização química da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hil. (erva-mate) e de outras espécies utilizadas na adulteração do mate. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 15, n. 1, 30 jun. 1997.
- VALDUGA, E. Relação entre os teores totais e a fração hidrossolúvel dos elementos K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cu e Zn em folhas de *Ilex Paraguariensis* St. Hil. **Perspectiva**, v. 19, n. 65, p. 66–75, 1995.
- VALE, M. G. R. **Extração de hidrocarbonetos em carvão mineral usando SFE, US e Soxhlet**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997.
- VAN ACKER, S. A. B. E. *et al.* Structural aspects of antioxidant activity of flavonoids. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 20, n. 3, p. 331–342, jan. 1996.
- VEGGI, P. C. **Obtenção de compostos fenólicos de plantas brasileiras via tecnologia supercrítica utilizando cossolventes e extração assistida por ultrassom**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013.
- VEILLET, S.; TOMAO, V.; CHEMAT, F. Ultrasound assisted maceration: An original procedure for direct aromatisation of olive oil with basil. **Food Chemistry**, v. 123, n. 3, p. 905–911, dez. 2010.
- VIDOVIĆ, S. *et al.* Influence of pre-treatments on yield, chemical composition and antioxidant activity of *Satureja montana* extracts obtained by supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 468–473, nov. 2014.
- VIGANÓ, J. *et al.* Techno-economic evaluation for recovering phenolic compounds from acai (*Euterpe oleracea*) by-product by pressurized liquid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 179, p. 105413, jan. 2022.
- VIGANÓ, J.; ZABOT, G. L.; MARTÍNEZ, J. Supercritical fluid and pressurized liquid extractions of phytonutrients from passion fruit by-products: Economic evaluation of sequential multi-stage and single-stage processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 122, p. 88–98, abr. 2017.
- VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. **Óleo essencial de eucalipto**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2003.

WANG, Q. *et al.* Zinc coupling potentiates anti-HIV-1 activity of baicalin. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 324, n. 2, p. 605–610, nov. 2004.

WENNERSTEN, R. **Extraction of organic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1992.

WIANOWSKA, D.; GIL, M. Critical approach to PLE technique application in the analysis of secondary metabolites in plants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 114, p. 314–325, maio 2019.

YEPEZ, B. *et al.* Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction. **Fluid Phase Equilibria**, v. 194–197, p. 879–884, mar. 2002.

YILMAZ, Y.; TOLEDO, R. Antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 273–278, nov. 2005.

ZABOT, G. L. *et al.* New proposal for extracting rosemary compounds: Process intensification and economic evaluation. **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 758–771, dez. 2015.

ZANOELO, E. F.; ABITANTE, A.; MELEIRO, L. A. C. Dynamic modeling and feedback control for conveyors-belt dryers of mate leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 3, p. 458–468, fev. 2008.

ZHANG, L. *et al.* Dual-frequency multi-angle ultrasonic processing technology and its real-time monitoring on physicochemical properties of raw soymilk and soybean protein. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 80, p. 105803, dez. 2021.

ZIA, S. *et al.* An Inclusive Overview of Advanced Thermal and Nonthermal Extraction Techniques for Bioactive Compounds in Food and Food-related Matrices. **Food Reviews International**, v. 38, n. 6, p. 1166–1196, 18 ago. 2022.