

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARINA LOURENÇO KIENTECA

AVALIAÇÃO DE PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE ERVA-MATE
UTILIZANDO TÉCNICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO

CURITIBA

2025

MARINA LOURENÇO KIENTECA

AVALIAÇÃO DE PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE ERVA-MATE
UTILIZANDO TÉCNICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti

CURITIBA

2025

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

Kienteca, Marina Lourenço

Avaliação de processo de concentração de extrato de erva-mate utilizando técnicas de adsorção-dessorção. / Marina Lourenço Kienteca. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Renan da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti

1. Extratos vegetais. 2. Compostos bioativos. 3. Modelagem - Cinética. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. III. Silva, Vitor Renan da. IV. Cerutti, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. V. Título.



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

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARINA LOURENÇO KIENTECA**, intitulada: **AValiação DE PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE EXTRATO DE ERVA-MATE UTILIZANDO TÉCNICAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO**, sob orientação do Prof. Dr. VITOR RENAN DA SILVA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

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

CURITIBA, 29 de Agosto de 2025.

Assinatura Eletrônica

01/09/2025 18:56:14.0

VITOR RENAN DA SILVA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

02/10/2025 14:40:11.0

AGNES DE PAULA SCHEER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

02/09/2025 20:12:19.0

GISELLE MARIA MACIEL

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Francisco Heráclito dos Santos, 100 - Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3381-3232 - E-mail: posalim@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 479929

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 479929

*Ao perfume da mata molhada pelo sereno, à
amarga e doce tradição do sul, e ao legado dos
povos originários.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ju e Zico, e meu irmão, Rafa, alicerces fundamentais dessa jornada, pelo apoio irrestrito.

À minha querida amiga, pedaço de mim, Valentina Dirienzo, pelo encorajamento e presença constantes. Juntas sempre.

Ao Vitor, meu orientador. Sua orientação, apoio e tranquilidade foram essenciais para o sucesso deste trabalho. Agradeço a dedicação e sabedoria ao longo deste percurso acadêmico.

À Lorena, minha coorientadora. Sua contribuição foi primordial para realização do projeto.

À Amanda, Arnaldo, Matheus e Gustavo. Reservo a vocês não só agradecimento como um espaço singular no coração. Um anjo torto me disse para ser gauche na vida, ainda bem que encontrei vocês.

Aos amigos que fiz no caminho: Felismina, Israel, Laryssa, Nicole e Renan. PPGEAL é mais alegre na presença de vocês.

Ao Clube de Dança da UFPR por proporcionar momentos extracurriculares fundamentais para a manutenção do meu bem-estar. Na dança encontrei sempre acolhimento, carinho e abraço.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná e ao EMULTEC, pelo apoio e estrutura fornecidos.

Aos técnicos e amigos do EMULTEC: Scheila, Dani, Thalia, Stefan, Mateus e Mayra. A ajuda e amizade foram essenciais.

À Alexandra Asanovna Elbakyan que facilitou o acesso a diversas fontes inestimáveis para o desenvolvimento desta dissertação.

À Universidade Federal do Paraná.

À CAPES.

Quanto ao motivo que me impulsionou foi muito simples. Para alguns, espero, esse motivo poderá ser suficiente por ele mesmo. É a curiosidade – em todo caso, a única espécie de curiosidade que vale a pena ser praticada com um pouco de obstinação: não aquela que procura assimilar o que convém conhecer, mas a que permite separar-se de si mesmo. De que valeria a obstinação do saber se ele assegurasse apenas a aquisição dos conhecimentos e não, de certa maneira, e tanto quanto possível, o descaminho daquele que conhece? Existem momentos na vida onde a questão de saber se se pode pensar diferentemente do que se pensa, e perceber diferentemente do que se vê, é indispensável para continuar a olhar ou a refletir. Talvez me digam que esses jogos consigo mesmo têm que permanecer nos bastidores; e que no máximo eles fazem parte desses trabalhos de preparação que desaparecem por si sós a partir do momento em que produzem seus efeitos. Mas o que é filosofar hoje em dia – quero dizer, a atividade filosófica – senão o trabalho crítico do pensamento sobre o próprio pensamento? Se não consistir em tentar saber de que maneira e até onde seria possível pensar diferentemente em vez de legitimar o que já se sabe?

(Michel Foucault, História da sexualidade II – o uso dos prazeres)

RESUMO

A extração e recuperação de compostos bioativos da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) têm atraído crescente interesse devido às suas propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e cardioprotetoras. Este trabalho avaliou um processo de concentração de extrato por meio das etapas de extração, adsorção e dessorção. Nos ensaios de extração aquosa em batelada (60 °C), com 1 g de erva-mate, cinco ciclos de 1 L permitiram recuperar cerca de 10481 mg_{EAG}/100 g_{EM}, com o primeiro ciclo responsável por extrair 94,95% dos compostos fenólicos. Em leito fixo, para a mesma temperatura e massa de erva-mate, a passagem de 1,5 L de extrato ao longo de 5 h resultou em 8987,46 mg_{EAG}/100 g_{EM}, rendimento de extração de 89,87% comparado com processo em batelada. A adsorção em carvão ativado dos compostos bioativos foi avaliada em batelada e leito fixo, considerando equilíbrio e cinética. Isotermas de equilíbrio foram avaliadas nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C, obtendo valores de capacidades máximas de 211,10; 223,21 e 357,68 mg_{EAG}/g, respectivamente, tendo o modelo de isoterma de Sips como o de melhor ajuste matemático. A adsorção em batelada foi avaliada a partir de um delineamento Box–Behnken 3³ – concentração inicial C₀ (50, 75 e 100 mg_{EAG}/L), razão volume de extrato/massa de carvão VM (0,5; 1,0 e 1,5 mL/mg_{ADS}) e temperatura (25, 35 e 45 °C), confirmou a alta capacidade de adsorção de compostos bioativos no carvão ativado comercial, influenciada pela concentração inicial C₀ e VM. A análise cinética indicou que VM=0,5 e C₀=50 mg_{EAG}/L resultaram nas maiores recuperações observadas, de 89–92%. Dos modelos cinéticos desenvolvidos neste trabalho, a partir das equações cinéticas de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), o modelo derivado da equação PSO demonstrou maior confiabilidade, com erro médio de 6,7% e coeficientes de correlação superiores a 98%, validando aplicabilidade para prever a adsorção em batelada. Estudos de adsorção em leito fixo foram desenvolvidos a partir de um delineamento fatorial 2² + PC, tendo como fatores: massa de adsorvente (m_{ADS}: 0,5 – 1,5 g) e vazão de alimentação (Q: 2 – 8 mL/min) Durante os ensaios de adsorção em leito fixo observou-se a necessidade da clarificação prévia do extrato. As curvas de ruptura obtidas sugerem a influência relevante dos parâmetros operacionais avaliados: o aumento da massa de adsorvente reduziu a concentração de compostos bioativos efluentes em até 40%, enquanto maiores vazões elevaram-na em cerca de 50% nos primeiros 30 minutos de operação. Entre os modelos de adsorção em leito fixo avaliados (Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Yan, Klinkenberg), Yoon-Nelson apresentou os melhores ajustes (ER 11,2–17,2%), reforçando a relevância de focar na região inicial da curva (C/C₀ 5–10%) para dimensionamento confiável. Os estudos de dessorção dos compostos bioativos retidos no adsorvente consistiram na avaliação de diferentes fatores (pH, temperatura, tipo e volume de solvente). O pH e temperatura apresentaram liberação limitada empregando água como solvente de dessorção. O tipo e volume de solvente foram determinantes: pentanol (97,06 ± 1,50%) apresentou eficiência superior, seguido por lactato de etila e etanol, enquanto álcool isopropílico teve baixa recuperação (17,48%). A variação do volume de solvente (10–50 mL de etanol por 100 mg_{ADS}) permitiu recuperações expressivas de fenólicos, atingindo 92,7%. Avaliando o processo integrado de extração, adsorção e dessorção, foi possível concentrar o extrato aquoso inicial (21,7 mg_{EAG}/L) em 150% empregando razão do volume de solvente de dessorção por volume de extrato inicial (V_D/V_{EM}) de 10/100 mL/mL com recuperação de 40,7%; enquanto que para uma razão V_D/V_{EM} de 50/100 mL_{EIOH}/mL_{EXTRATO} a porcentagem de concentração foi de 30% com recuperação de 92,5%. Em conjunto, este estudo fornece uma base experimental para processos de concentração de compostos bioativos da erva-mate ao integrar extração, adsorção e dessorção, e abre caminho para otimizações em adsorventes, solventes e condições operacionais, além de aplicações na indústria alimentícia, cosmética e farmacêutica.

Palavras-chave: Concentração de extratos; Compostos bioativos; Modelagem cinética

ABSTRACT

The extraction and recovery of bioactive compounds from yerba mate (*Ilex paraguariensis*) have attracted increasing interest due to their antioxidant, anti-inflammatory, and cardioprotective properties. This work evaluated an extract concentration process through sequential extraction, adsorption, and desorption steps. In batch aqueous extraction assays (60 °C) with 1 g of yerba mate, five 1 L cycles allowed the recovery of approximately 10,481 mg_{GAE}/100 g_{YM}, with the first cycle accounting for 94.95% of the total phenolic compounds extracted. In a fixed-bed system, under the same temperature and solid mass, the passage of 1.5 L of extract over 5 h resulted in 8,987.46 mg_{GAE}/100 g_{YM}, corresponding to 89.87% of the batch extraction yield. The adsorption of bioactive compounds onto activated carbon was evaluated in batch and fixed-bed modes, considering equilibrium and kinetic aspects. Equilibrium isotherms were determined at 25, 35, and 45 °C, with maximum adsorption capacities of 211.10, 223.21, and 357.68 mg_{GAE}/g, respectively, with the Sips model providing the best mathematical fit. Batch adsorption was assessed using a Box–Behnken 3³ design -initial concentration C_0 (50, 75, and 100 mg_{GAE}/L), extract volume-to-carbon mass ratio VM (0.5, 1.0, and 1.5 mL/mg_{ADS}), and temperature (25, 35, and 45 °C)—confirming the high adsorption capacity of the commercial activated carbon, mainly influenced by C_0 and VM. Kinetic analysis showed that VM = 0.5 mL/mg_{ADS} and C_0 = 50 mg_{GAE}/L resulted in the highest recoveries (89–92%). Among the kinetic models developed from the pseudo-first-order (PFO) and pseudo-second-order (PSO) equations, the PSO model demonstrated higher reliability, with a mean error of 6.7% and correlation coefficients above 98%, validating its applicability for predicting batch adsorption. Fixed-bed adsorption studies were carried out using a 2² factorial design + center point, with adsorbent mass (0.5–1.5 g) and feed flow rate (2–8 mL/min) as factors. During fixed-bed experiments, clarification of the extract was required prior to processing. Breakthrough curves revealed a significant influence of operating parameters: increasing the adsorbent mass reduced the effluent concentration of bioactive compounds by up to 40%, while higher flow rates increased it by about 50% during the first 30 minutes of operation. Among the fixed-bed models evaluated (Yoon–Nelson, Bohart–Adams, Yan, and Klinkenberg), the Yoon–Nelson model presented the best fits (ER = 11.2–17.2%), highlighting the importance of focusing on the initial region of the curve (C/C_0 = 5–10%) for reliable column design. Desorption studies of bioactive compounds retained in the adsorbent evaluated the effects of pH, temperature, and solvent type and volume. Both pH and temperature showed limited desorption efficiency when using water as solvent. Solvent type and volume were determinant: pentanol achieved the highest recovery (97.06 ± 1.50%), followed by ethyl lactate and ethanol, whereas isopropanol showed poor performance (17.48%). Varying the solvent volume (10–50 mL ethanol per 100 mg_{ADS}) yielded expressive recoveries of phenolics, reaching 92.7%. Evaluating the integrated process of extraction, adsorption, and desorption, it was possible to concentrate the initial aqueous yerba mate extract (21.7 mg_{GAE}/L) by up to 150% using a desorption solvent-to-extract volume ratio (V_D/V_{EM}) of 10/100 mL/mL, with 40.7% recovery; whereas at a ratio (V_D/V_{EM}) of 50/100 mL_{EIOH}/mL_{EXTRACT}, the concentration reached 30% with 92.5% recovery. Overall, this study provides an experimental basis for the development of yerba mate bioactive compound concentration processes integrating extraction, adsorption, and desorption, and opens opportunities for optimization of adsorbents, solvents, and operating conditions, with potential applications in the food, cosmetic, and pharmaceutical industries.

Keywords: Extract concentration; Bioactive compounds; Kinetic modeling.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO BOTÂNICA DAS PRINCIPAIS ESTRUTURAS DA <i>Ilex paraguariensis</i>	18
FIGURA 2 - MAPA DO VALOR DE PRODUÇÃO DO CULTIVO DE ERVA-MATE (MIL REAIS)	21
FIGURA 3 - AS QUATRO CLASSES DE COMPOSTOS BIOATIVOS	24
FIGURA 4 - ORGANOGRAMA GERAL DO PROCESSO.....	32
FIGURA 5 - ORGANOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE UM CICLO DA EXTRAÇÃO EXAUSTIVA DE ERVA-MATE EM BATELADA	37
FIGURA 7 - APARATO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO CONTÍNUA	38
FIGURA 8 - ANTES E DEPOIS DA CENTRIFUGAÇÃO DO EXTRATO DE ERVA-MATE.....	39
FIGURA 9 - EXTRAÇÃO DE FENÓLICOS DA ERVA-MATE EM PROCESSO CONTÍNUO	54
FIGURA 10 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS.....	58
FIGURA 11 – EFEITOS DE C_0 , VM E T SOBRE A REMOÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DO EXTRATO DE ERVA-MATE	60
FIGURA 12 - EFEITO DE C_0 E VM SOBRE A REMOÇÃO DE BIOATIVOS	61
FIGURA 13 - CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS 5, 6, 7 E 8	62
FIGURA 14 - CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS 9, 10 11 E 12	63
FIGURA 15 - CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS NO PONTO CENTRAL.....	65
FIGURA 16 - HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE ERROS PARA TODOS OS DADOS (84 PONTOS) EM (a) E AO LONGO DO TEMPO PARA OS CONJUNTOS DE DADOS CINÉTICOS 6, 9 E 10 NO MODELO PSO (b)	68
FIGURA 17 - CAPACIDADES DE ADSORÇÃO: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO PSO. CONJUNTOS DE DADOS 12 E 8 (a) E CONJUNTOS DE DADOS 6 E 10 (b)	69
FIGURA 18 - COMPARATIVO DE CURVAS DE RUPTURA PRÉ E PÓS PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO.....	70
FIGURA 19 - CURVAS DE RUPTURA DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DO EXTRATO DE ERVA-MATE EM LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO	71
FIGURA 20 - CURVAS DE RUPTURA E MODELAGENS CINÉTICAS.....	75
FIGURA 21 - REGIÃO INICIAL DA CURVA DE RUPTURA DO ENSAIO 1.....	77
FIGURA 22 - SIMULAÇÃO DE DESSORÇÃO E MODELAGEM PELO EQUILÍBRIO DE HENRY	86
FIGURA 23 - SIMULAÇÃO DE DESSORÇÃO E MODELAGEM PELO EQUILÍBRIO DE SIPS	86
FIGURA 24 - CURVA PADRÃO DO ÁCIDO GÁLICO	99
FIGURA 25 - CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS.....	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS FOLHAS PROCESSADAS DE <i>Ilex paraguariensis</i>	20
TABELA 2 - QUANTIDADES DE EXTRATO DE ERVA-MATE DILUÍDO E CARVÃO ATIVADO E RELAÇÃO VOLUME/MASSA.....	41
TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	41
TABELA 4 - MODELOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	42
TABELA 5 - DELINEAMENTO BOX-BEHNKEN DOS ENSAIOS DE CINÉTICA.....	43
TABELA 6 - MODELOS CINÉTICOS	43
TABELA 7 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	46
TABELA 8 - MODELOS PARA DESCRIÇÃO DO LEITO FIXO.....	47
TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO DE FENÓLICOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO EM BATELADA.....	52
TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO EM BATELADA.....	53
TABELA 11 - CONCENTRAÇÃO DE FENÓLICOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO	55
TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO EM LEITO FIXO	56
TABELA 13 - COMPARAÇÃO DA MÁXIMA CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM CARVÃO ATIVADO	57
TABELA 14 - CONSTANTES DOS MODELOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	59
TABELA 15 - RECUPERAÇÃO E AUMENTO PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO NAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA ERVA-MATE	63
TABELA 16 - PARÂMETROS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO	66
TABELA 17 - VALORES DE K_{EQ} PARA OS MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	66
TABELA 18 - PARÂMETROS AJUSTADOS PARA $k_{i,0}$ NOS MODELOS GERAIS PFO E PSO.....	67
TABELA 19 - PARÂMETROS AJUSTADOS PARA $K_{0,1}$ NOS MODELOS GERAIS PFO E PSO.....	67
TABELA 20 - PARÂMETROS OPERACIONAIS UTILIZADOS PARA A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM LEITO FIXO RECHEADO COM CARVÃO ATIVADO	70
TABELA 21 - PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	71
TABELA 22 - C/C_0 NOS TEMPOS DE 30 E 120 min	72
TABELA 23 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM LEITO FIXO	73
TABELA 24 - RESULTADOS DE REYNOLDS E PECLET PARA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	74
TABELA 25 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SSF	78

TABELA 26 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO EM DIFERENTES pHs	79
TABELA 27 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO EM DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS	80
TABELA 28 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO EM PENTANOL EM DIFERENTES TEMPERATURAS	81
TABELA 29 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO	82
TABELA 30 - RESULTADOS DO SCALE-UP DA ADSORÇÃO (MODELO LINEAR DE HENRY)	83
TABELA 31 - RESULTADOS DO SCALE-UP DA ADSORÇÃO (MODELO DE SIPS) ...	84
TABELA 32 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO	85
TABELA 33 - CONCENTRAÇÕES PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO	98
TABELA 34 - RESULTADO DE ABSORBÂNCIAS DA CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO	99
TABELA 35 - AMOSTRAS DE CARVÃO TESTADAS NA TRIAGEM.....	101

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - PRODUTOS E SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DA <i>Ilex</i> <i>paraguariensis</i>	22
QUADRO 2 - PRINCIPAIS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NO EXTRATO DE ERVA-MATE.....	25
QUADRO 3 - MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS	26
QUADRO 4 - COMPARATIVO DE EXTRATOS DE ERVA-MATE DISPONÍVEIS COMERCIALMENTE	28
QUADRO 5 - MÉTODOS DE CONCENTRAÇÃO DE EXTRATOS BOTÂNICOS	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivo geral	17
1.1.2	Objetivos específicos	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1	ERVA-MATE	18
2.2	Indústria da Erva-mate.....	20
2.2.1	Panorama industrial	21
2.2.2	Produtos e subprodutos do processamento da erva-mate	22
2.3	PRODUÇÃO DE EXTRATOS CONCENTRADOS	23
2.3.1	Compostos bioativos	23
2.3.2	Extração de compostos bioativos	25
2.3.3	Concentração de extratos botânicos	27
2.4	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	30
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.1	MATERIAL	32
3.2	METODOLOGIA.....	33
3.2.1	Quantificação de compostos do extrato e caracterização do adsorvente.....	34
3.2.1.1	Quantificação de teor de compostos fenólicos	34
3.2.1.2	Quantificação de compostos bioativos	35
3.2.1.3	Caracterização do carvão ativado	35
3.2.2	Ensaio de extração de compostos bioativos.....	36
3.2.2.1	Extração em batelada.....	36
3.2.2.2	Extração em processo contínuo	37
3.2.3	Clarificação.....	38
3.2.4	Estudos de adsorção em batelada	39
3.2.4.1	Estudo de equilíbrio de adsorção de compostos bioativos em batelada	40
3.2.4.2	Estudo cinético de adsorção de compostos bioativos em batelada.....	42
3.2.4.3	Modelagem matemática da adsorção em batelada	43
3.2.5	Estudos de adsorção em leito fixo	45
3.2.6	Ensaio de dessorção	48
3.2.6.1	Estudos de pH.....	49
3.2.6.2	Estudos de diferentes solventes	50
3.2.6.3	Estudos de diferentes volumes	51
3.2.6.4	Estudos de temperatura.....	51

4	ReSULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Ensaio de extração de compostos bioativos.....	52
4.1.1	Extração em batelada.....	52
4.1.2	Extração em processo contínuo	53
4.2	Estudos de adsorção em batelada	56
4.2.1	Estudo de equilíbrio de adsorção de compostos bioativos	56
4.2.2	Estudo cinético de adsorção de compostos bioativos em batelada.....	59
4.2.3	Modelagem cinética de adsorção em modo de operação batelada	65
4.3	Estudos de adsorção em leito fixo	69
4.4	Ensaio de dessorção	78
4.4.1	Estudos de dessorção empregando água em diferentes pH e solução simulada de saliva	78
4.4.2	Estudo com diferentes solventes.....	79
4.4.3	Estudo de temperatura	81
4.4.4	Avaliação do processo de concentração	81
5	CONCLUSÕES GERAIS E CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE 1 – CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS	98
	APÊNDICE 2 – SCREENING DE CARVÕES	101
	APÊNDICE 3 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA CROMATOGRAFIA	103

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate é um produto de grande relevância na América do Sul, consumido tradicionalmente no Paraguai, Uruguai, Brasil e Argentina. Consumido como tererê, chimarrão ou mate, esse hábito remonta a povos nativos, com registros históricos em rituais xamânicos. Devido ao seu elevado teor de compostos bioativos, como polifenóis, cafeína e saponinas, a erva-mate é reconhecida pelos diversos efeitos farmacológicos associados, incluindo propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias e protetoras cardiovasculares (Link *et al.*, 2014; Rzaşa-Duran *et al.*, 2022).

A extração e recuperação de compostos bioativos da erva-mate têm ganhado interesse significativo devido aos potenciais benefícios à saúde. Do processo de obtenção do extrato da erva-mate deriva-se parte sólida e líquida, rica nos compostos bioativos. Vários métodos têm sido explorados para a extração desses compostos, como a extração aquosa, alcoólica, em óleo, utilizando ultrassom, micro-ondas e fluido supercrítico (Gerke *et al.*, 2018; Hegel *et al.*, 2021; USMAN *et al.*, 2022).

As técnicas de concentração de compostos bioativos do extrato podem incluir ultrafiltração, co-cristalização, encapsulamento, *spray-drying* (Deladino *et al.* 2007; Pinheiro Bruni *et al.*, 2020; Berté *et al.*, 2011). A adsorção é uma técnica de separação econômica que oferece vantagens como facilidade de operação e potencial para recuperação seletiva de compostos específicos. Técnicas térmicas ou por membranas podem ter restrições, como maior consumo de energia ou custo elevado de instalação. Assim, a adsorção/dessorção apresenta baixo consumo energético e menor custo, sendo promissora para produção de extrato concentrado de erva-mate.

Neste estudo, pretende-se investigar o uso de adsorventes comerciais, visando otimizar a extração e recuperação desses compostos. Entre os adsorventes de potencial uso comercial, destaca-se o carvão ativado. A melhoria do processo de adsorção permite maximizar rendimento e pureza, contribuindo para produtos de valor agregado com potenciais benefícios à saúde (Patra *et al.*, 2018)

O documento está seccionado da seguinte forma: o primeiro capítulo apresenta introdução, justificativa e objetivos. O segundo capítulo reúne revisão sobre o tema, abrangendo a importância da erva-mate o processo de obtenção do extrato e tecnologias de concentração do extrato. O terceiro capítulo traz os materiais necessários e as metodologias empregadas. O quarto e o quinto capítulo trazem resultados, discussão e conclusões.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a proposta de um processo de concentração de compostos bioativos do extrato aquoso de erva-mate por meio de etapas sequenciais de adsorção e dessorção, utilizando carvão ativado comercial.

1.1.2 Objetivos específicos

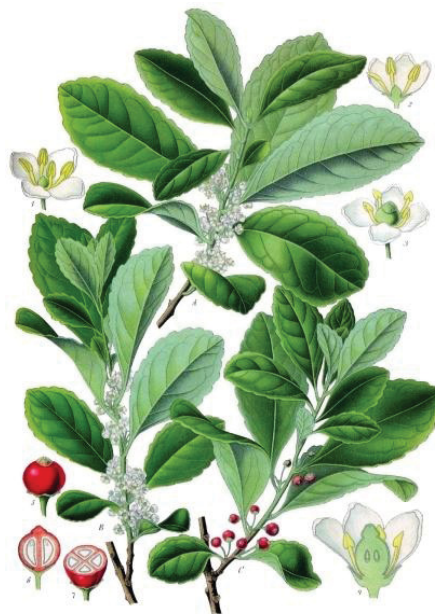
- a) Avaliar a extração de compostos bioativos da erva-mate em meio aquoso considerando operações em batelada e em sistema contínuo;
- b) Verificar a adsorção de compostos bioativos de extrato aquoso de erva-mate em carvão comercial estudando equilíbrio e cinética em batelada;
- c) Desenvolver um modelo preditivo de adsorção em batelada que correlaciona as variáveis operacionais estudadas para a adsorção de compostos bioativos em carvão comercial;
- d) Avaliar a adsorção de compostos bioativos de extrato aquoso de erva-mate em carvão comercial em leito fixo;
- e) Investigar a dessorção dos compostos bioativos da erva-mate retidos em carvão ativado comercial em modo de operação batelada;
- f) Avaliar um processo de concentração de extrato aquoso de erva-mate por meio das técnicas de adsorção-dessorção.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ERVA-MATE

Erva-mate (*Ilex paraguariensis*), representada na FIGURA 1, foi primeiramente descrita pelo francês Auguste de Saint-Hilaire em 1822 e é uma árvore perene da família Aquifoliaceae. Suas folhas têm cor verde escuro, formato elíptico e compõe árvores que podem chegar a 15 m de altura. É uma angiosperma, ou seja, floresce e forma frutos, e estes têm formato ovalado podendo variar a cor de vermelho a preto. Para seu desenvolvimento, esta planta exige temperatura entre 17 e 21 °C, alta humidade do ar e solo (Croge; Cuquel; Pinto, 2020).

FIGURA 1 - ILUSTRAÇÃO BOTÂNICA DAS PRINCIPAIS ESTRUTURAS DA *Ilex paraguariensis*



FONTE: Köhler (1887).

Erva-mate é popularmente conhecida na América Latina por ser ingrediente de bebidas como chimarrão ou mate no sul e sudeste do Brasil, e tererê no Paraguai, Uruguai, Brasil e Argentina. O hábito de consumo está conectado com povos nativos do Brasil, Paraguai e Argentina e com costumes Guaranis. Historicamente, de acordo com o padre jesuíta Antonio Ruiz de Montoya, mate era utilizado por xamãs Guaranis para consultar espíritos e despertar visões (Link *et al.*, 2014).

Erva-mate era outrora consumida por comunidades nativas Guaranis antes da chegada dos espanhóis no Paraguai em 1554. Embora a espécie fosse cultivada em florestas naturais até

esse período, a domesticação da *Ilex paraguariensis* tem início no século 18 com as missões jesuíticas, em cultivo em monocultura. Na província de Misiones, Argentina, plantações de erva-mate são incorporadas a sistemas agroflorestais, base para o manejo sustentável de recursos naturais, enaltecendo a tradição e sabedoria de povos originários. O cultivo de erva-mate nesses sistemas se provou benéfico devido a exposição da planta a sombra e nutrientes, restauração do solo e biodiversidade de flora e fauna. A inclusão da erva-mate em sistemas agroflorestais pode, portanto, melhorar produtividade e sustentabilidade (Eibl *et al.*, 2017).

Agrofloresta, particularmente o cultivo associado de *Ilex paraguariensis* com *Araucaria angustifolia*, tem apresentado efeitos variados sobre a fertilidade do solo. Ilany *et al.*, (2010) observaram que, embora os sistemas agroflorestais possam ser mais eficazes na manutenção da qualidade do solo ao longo do tempo, o aumento no crescimento de *I. paraguariensis* foi registrado apenas em monocultura. Eibl *et al.*, (2000) e Moreno; Obrador; García, (2007) também relataram efeitos positivos de agroflorestas sobre a fertilidade do solo.

Embora haja registro do consumo de infusões datadas anterior ao século XIX, estudos estão sendo realizados apenas nas últimas décadas, e a erva ganhando crescente visibilidade no mercado mundial por suas propriedades nutricionais e medicinais. Já conhecida pelos povos originários da América Latina, os comprovados benefícios do consumo de erva-mate incluem propriedades hipocolesterolêmicas, hepatoprotetoras, estimulante do sistema nervoso central, diurética e antioxidante. Diversos compostos têm sido identificados como responsáveis por esses benefícios, com destaque para os compostos bioativos (Heck, De Meija, 2007).

As plantas produzem metabólitos primários, essenciais para seu crescimento e metabolismo, como carboidratos, lipídeos e proteínas, e metabólitos secundários, que atuam na defesa contra estresses e na atração de polinizadores (Kumar *et al.*, 2015; Setyorini & Antarlina, 2022). De tal modo que as folhas da *Ilex paraguariensis* são constituídas majoritariamente por cinzas, fibras, gorduras, proteínas, glicose, sacarose e cafeína. Após processamento, as folhas de erva-mate podem apresentar a composição físico-química apresentada na TABELA 1.

TABELA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS FOLHAS PROCESSADAS DE *Ilex paraguariensis*

Análise físico-química	Teor (% em base seca)	
	Mínimo	Máximo
Cinzas	5,07	6,60
Fibras	14,96	19,95
Gorduras	5,57	9,10
Proteínas	8,30	13,45
Glicose	1,30	6,14
Sacarose	3,60	6,90
Cafeína	0,97	1,79

FONTE: Esmelindro *et al.* (2002) adaptado de Burgstaller (1994)

Além dos compostos apresentados na TABELA 1, Rzasa-Duran *et al.* (2022) investigaram a quantidade de elementos selecionados e compostos bioativos com atividade antioxidante nas folhas de erva-mate. Os compostos antioxidantes analisados incluem ácidos neoclorogênico, clorogênico, criptoclorogênico, cafeico, 4-feruloylquínico e isoclorogênico, além de rutosídeo, astragalina, cafeína e derivados de indol. As amostras testadas continham elementos como magnésio, zinco, cobre, ferro e manganês. Além disso, o estudo revelou que as folhas de erva-mate contêm alcaloides de purina, como cafeína, e uma variedade de polifenóis, incluindo flavonoides como quercetina e rutina e saponinas.

Diferentes morfotipos de erva-mate também contêm níveis variados de compostos bioativos, sendo o morfotipo verde escuro apresentando o maior teor de cafeína. Entre os morfotipos sassafrás, verde-escuro, verde fosco, cinza e peludinha, todos apresentaram atividade antioxidante semelhante, além de elevado conteúdo de compostos fenólicos totais, com valor médio de 73,9 mg de equivalente de ácido gálico por grama de amostra (mg_{EAG}) (Duarte *et al.*, 2022).

2.2 INDÚSTRIA DA ERVA-MATE

No século XIX, a indústria da erva-mate foi significativa no Paraguay, demonstrando a interação entre negócio privado e estatal. A indústria expressava-se nas seguintes operações: colheita das folhas, preparação, transporte ao depósito e embalo, transporte para mercados (Reber, 1985).

O estado do Paraná mantém-se como o principal polo produtor de erva-mate do Brasil, consolidando sua relevância econômica e social no setor agroflorestal. Segundo dados recentes do IBGE (2024), o estado apresentou crescimento de 5,2% na produção entre 2023 e 2024. Em 2024, a extração de erva-mate gerou o segundo maior valor entre os produtos florestais não madeireiros, alcançando R\$ 522,8 milhões. Não por acaso estampa a bandeira do estado, ao

lado de outro grande símbolo paranaense, a araucária (IBGE; DERAL/SEAB, 2024). Na FIGURA 2, marcados em azul, estão os estados brasileiros que se destacaram em produção de erva-mate em 2023.

FIGURA 2 - MAPA DO VALOR DE PRODUÇÃO DO CULTIVO DE ERVA-MATE (MIL REAIS)



FONTE: IBGE (2023).

A produção mundial de erva-mate é concentrada na América do Sul, com destaque para a Argentina, o Brasil e o Paraguai, responsáveis por quase toda a oferta global. Em 2023, o Brasil respondeu por cerca de 50% da produção total, estimada em 736 mil toneladas, seguido pela Argentina (982 mil toneladas) e pelo Paraguai (160 mil toneladas). O mercado global de erva-mate foi avaliado em aproximadamente 1,64 bilhões de dólares em 2024, com expectativa de atingir 2,4 bilhões de dólares até 2032, impulsionado pela crescente demanda por bebidas funcionais e produtos naturais (JORNAL UNESP, 2025; DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2025)

2.2.1 Panorama industrial

O beneficiamento da erva-mate envolve duas etapas principais: a transformação

primária, que inclui colheita, sapeco, desidratação e fragmentação, e a etapa industrial, com classificação, moagem, homogeneização e empacotamento. O sapeco consiste na exposição das folhas a calor intenso, promovendo abertura dos estômatos, perda de umidade e inativação enzimática, prevenindo o escurecimento das folhas. A secagem é a última etapa e completa a desidratação iniciada no sapeco, garantindo a qualidade do produto final (Daniel, 2009).

2.2.2 Produtos e subprodutos do processamento da erva-mate

O panorama industrial da erva-mate permite identificar os principais produtos gerados e os subprodutos resultantes do processamento da planta. Muitos desses subprodutos apresentam potencial para aplicações em diversos setores, como o alimentício, de bebidas, cosmético e farmacêutico. O QUADRO 1 resume os produtos e subprodutos mais relevantes encontrados na literatura.

QUADRO 1 - PRODUTOS E SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DA *Ilex paraguariensis*

Aplicação	Subprodutos industriais	Forma de utilização	Referência
Alimentícia tradicional	Ramos e folhas de erva-mate	Consumo como infusões em chimarrão e tereré	Bhattacharjee (2023), Pinto <i>et al.</i> (2021)
Bebidas prontas	Chá-mate verde, tostado, solúvel, refrigerantes, energéticos	Aromatizante, saborizante, enriquecimento nutricional	Deladino <i>et al.</i> (2007), Tomasi <i>et al.</i> (2021)
Doces e balas	Xarope de erva-mate, chocolate com extrato	Enriquecimento nutricional, saborizante	Mello <i>et al.</i> (2009), Zanchett <i>et al.</i> (2016)
Cosmética	Extrato de erva-mate concentrado em compostos bioativos	Aplicação em forma de géis	Kaufmann <i>et al.</i> (2025), Mendonça <i>et al.</i> (2025)
Farmacêutica	Misturas eutéticas naturais	Melhorar a eficiência terapêutica de medicamentos em formulações farmacêuticas	Fernandez <i>et al.</i> (2023)

FONTE: A autora (2025).

Subprodutos como chá-mate, xaropes e extratos concentrados têm sido utilizados em bebidas funcionais (Deladino *et al.*, 2007; Tomasi *et al.*, 2021), alimentos enriquecidos (Mello *et al.*, ; Zanchett *et al.*, 2016) e formulações cosméticas e farmacêuticas (Fernandez *et al.*, 2023; Kaufmann *et al.*, 2025), com foco em suas propriedades antioxidantes e bioativas.

Samoggia *et al.* (2021) destaca que, embora o mercado de produtos com erva-mate seja consolidado na América do Sul devido ao consumo tradicional, há uma tendência de expansão internacional, especialmente na Europa e América do Norte. Esse movimento é impulsionado

pelo crescente interesse global por bebidas saudáveis, favorecendo o crescimento de produtos prontos para beber (RTD), energéticos e chás com apelo “gluten-free” e “orgânico”, como Mateína®, Yerbaé® e Yerba Madre®, marcas norte-americanas de bebidas RTD à base de erva-mate.

A versatilidade de aplicações, juntamente com a visível tendência de expansão de mercado, reforça a importância do desenvolvimento de processos eficientes com o objetivo de valorizar tecnologicamente essa matriz vegetal.

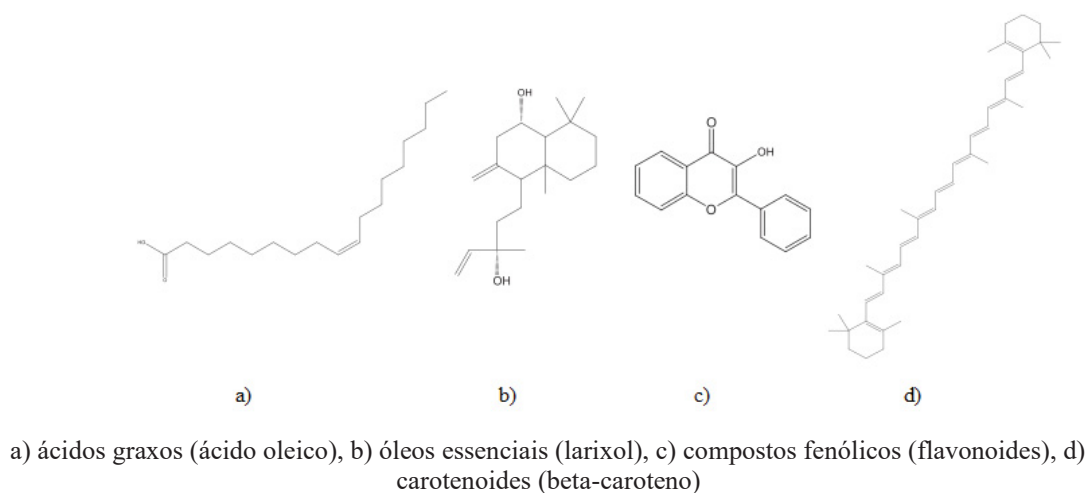
2.3 PRODUÇÃO DE EXTRATOS CONCENTRADOS

A identificação, extração e concentração de compostos bioativos de fontes naturais têm se tornado foco de pesquisas (Capriotti *et al.*, 2018) e serão abordados com maior profundidade nos tópicos seguintes.

2.3.1 Compostos bioativos

Um composto bioativo é uma substância com atividade biológica. Em termos médicos, é definida por ser uma substância que causa efeito, reação ou engatilha resposta em tecidos vivos, sendo a resposta positiva ou negativa a depender da substância, dose e biodisponibilidade. Outra definição compreende o critério de origem da substância. Especificamente em alimentos, compostos bioativos são substâncias que não são necessárias para suprir as necessidades nutricionais básicas. Nos alimentos, embora desempenhem um papel não essencial, demonstram efeito na saúde humana por modular processos metabólicos (Guaadaoui *et al.*, 2014). Na FIGURA 3 estão representadas quatro classes de compostos bioativos: ácidos graxos, óleos essenciais, compostos fenólicos e carotenoides.

FIGURA 3 - AS QUATRO CLASSES DE COMPOSTOS BIOATIVOS



FONTE: Bezerra *et al.* (2019)

Uma gama de compostos bioativos tem sido identificada, cada um com propriedades únicas e potenciais benefícios à saúde. Desta forma, apresentam grande potencial de aplicação nas indústrias farmacêutica, nutracêutica e alimentícia. Compostos bioativos de origem vegetal, têm despertado interesse, com diversas técnicas de extração sendo continuamente exploradas (Bonilla *et al.*, 2015; Capriotti *et al.*, 2018; Guaadaoui *et al.*, 2014; Patra *et al.*, 2018; Yahya *et al.*, 2018)

Entre os compostos bioativos, os compostos fenólicos se destacam por suas propriedades antioxidantes e estão presentes em frutas, vegetais e bebidas (Balasundram *et al.*, 2006), podendo ser extraídos com água ou solventes orgânicos (Khoddami *et al.*, 2013; Nacz & Shahidi, 2004). Neste estudo, foi avaliada concentração de fenólicos do extrato de erva-mate ao longo das etapas do processo e as etapas de extração e concentração serão abordados com maior profundidade nos tópicos seguintes.

De modo geral, observa-se que a erva-mate apresenta um perfil químico diversificado, caracterizado principalmente pela presença de polifenóis (com destaque para o ácido clorogênico), saponinas e alcaloides como cafeína e teobromina, além de flavonoides como a rutina e ácidos fenólicos menores, como o ácido cafeico. As concentrações reportadas na literatura variam amplamente (QUADRO 2), refletindo a influência de fatores genéticos, condições de cultivo, parte da planta utilizada, processamento e metodologia analítica aplicada.

QUADRO 2 - PRINCIPAIS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES NO EXTRATO DE ERVA-MATE

Composto bioativo	Faixa de concentração detectada (mg/g)	Referências
Fenóis totais	20 – 200	Cardozo Jr. <i>et al.</i> (2007); Domingues <i>et al.</i> (2024); Heck & De Mejia (2007)
Saponinas	10 – 100	Heck & De Mejia (2007)
Cafeína	4,3 – 330	Cardozo Jr. <i>et al.</i> (2007); Heck & De Mejia (2007); Wendling <i>et al.</i> (2025)
Teobromina	0,4 – 20	Cardozo Jr. <i>et al.</i> (2007); Heck & De Mejia (2007); Wendling <i>et al.</i> (2025)
Ácido clorogênico	7,6 – 68,3	Bastos <i>et al.</i> (2007); Cardozo Jr. <i>et al.</i> (2007); Domingues <i>et al.</i> (2024)
Rutina	~6,0	Bastos <i>et al.</i> (2007)
Ácido cafeico	0,1 – 0,2	Cardozo Jr. <i>et al.</i> (2007); Domingues <i>et al.</i> (2024)

FONTE: A autora (2025).

2.3.2 Extração de compostos bioativos

Diversos métodos têm sido empregados para a extração de compostos bioativos da erva-mate, variando em eficiência conforme o tipo de solvente, temperatura, tempo e técnica utilizada. Técnicas tradicionais, como extração aquosa em batelada e com solventes orgânicos, ainda são amplamente utilizadas, mas vêm sendo complementadas por métodos mais modernos como extração com CO₂ supercrítico, ultrassom, micro-ondas e extração com água subcrítica. A escolha do método impacta diretamente o rendimento, a seletividade e a aplicabilidade industrial dos extratos, além de considerar aspectos econômicos e ambientais. O QUADRO 3 resume as principais abordagens relatadas na literatura, destacando suas condições operacionais, vantagens, limitações e respectivas referências.

QUADRO 3 - MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

Método de Extração	Condições Principais	Vantagens	Desvantagens	Referência
Extração com solvente hidroetanólico	Mistura de água e etanol; tempo de extração variado	Maior concentração de compostos fenólicos e flavonoides; boa capacidade antioxidante	Requer uso de solventes orgânicos; necessidade de controle rigoroso das proporções de solventes	Mendonça <i>et al.</i> (2025)
Extração aquosa em batelada	Temperatura de 80°C; agitação a 400 rpm; tempo de 120–180 minutos	Processo simples; uso de água como solvente; boa extração de compostos bioativos	Menor eficiência comparada a solventes orgânicos; tempo de extração relativamente longo	Gerke <i>et al.</i> (2018)
Extração em leito fixo com fluxo aquoso	Temperatura entre 50–70°C; vazão de 10–20 cm ³ /min; tempo de 60 minutos	Alta eficiência de extração (>90%); uso de água como solvente; adequado para escala industrial	Necessidade de controle preciso da temperatura e vazão; equipamento específico	Domingues <i>et al.</i> (2024a)
Extração com CO ₂ supercrítico e etanol	Uso de CO ₂ supercrítico com etanol anidro ou hidratado como co-solvente	Alta seletividade para alcaloides; obtenção de extratos concentrados	Baixo rendimento; necessidade de equipamentos especializados; falta de análise econômica detalhada	Hegel <i>et al.</i> (2021); Azmir <i>et al.</i> (2013); Usman <i>et al.</i> (2022)
Extração aquosa subcrítica (SWE)	Temperaturas elevadas abaixo do ponto crítico da água; pressões moderadas	Alta eficiência de extração; manutenção da atividade biológica dos compostos; uso de água como solvente	Não ideal para compostos hidrofóbicos; requer equipamentos específicos	Zhang <i>et al.</i> (2020)
Solventes eutéticos profundos/ Solventes eutéticos profundos naturais (DES/NA-DES)	Mistura de doadores e aceptores de ponte de hidrogênio, 50–85°C, água	Alta eficiência, ecológico, seguro	Viscosidade alta, controle rigoroso	Socas-Rodríguez <i>et al.</i> (2021)
Extração com misturas aquosas iônicas	Uso de solventes verdes baseados em líquidos iônicos em combinação com água	Potencial para aumentar a solubilização de compostos bioativos hidrofóbicos; abordagem ecológica	Necessidade de desenvolvimento e validação de métodos; custo dos solventes	Jin <i>et al.</i> (2016)
Extração sólido-líquido (SLE)	Solvente, temperatura, tempo	Simples, baixo custo	Baixo rendimento, uso excessivo solvente	Singh <i>et al.</i> (2011); Usman <i>et al.</i> (2022)
Extração assistida por ultrassom (UAE)	Ultrassom, solvente, temperatura	Rápida, alto rendimento, menos solvente	Equipamento caro, possível degradação	Azmir <i>et al.</i> (2013); Usman <i>et al.</i> (2022)
Extração assistida por micro-ondas (MAE)	Micro-ondas, solvente, pressão	Rápida, eficiente, menos solvente	Custo inicial alto, controle difícil	Azmir <i>et al.</i> (2013); Usman <i>et al.</i> (2022)

FONTE: A autora (2025).

Os estudos citados no QUADRO 3 têm demonstrado a viabilidade e eficiência da extração aquosa de compostos bioativos da erva-mate, reforçando a escolha metodológica adotada neste trabalho. Gerke *et al.* (2018) realizaram extrações em batelada e identificaram 80 °C e 400 rpm como condições ideais para maximizar o rendimento, com o equilíbrio sendo alcançado entre 120 e 180 minutos. Em escala contínua, Domingues *et al.* (2024a) avaliaram a extração em leito fixo, evidenciando que a temperatura de 70 °C e vazão de 10 cm³/min resultaram em uma extração superior a 90% dos compostos bioativos, com tempo ótimo de aproximadamente 60 minutos.

Complementarmente, Pinto *et al.* (2021) compararam diferentes solventes e destacaram que, embora a mistura hidroalcoólica proporcione maior concentração de fenólicos e flavonoides, a extração aquosa apresenta maior aplicabilidade industrial, especialmente em setores alimentício e farmacêutico, além de ser mais econômica e segura. Esses estudos serviram como base para o delineamento experimental deste trabalho.

2.3.3 Concentração de extratos botânicos

Extratos concentrados encontrados no mercado, oferecidos em versões líquidas ou em pó concentrado, variam amplamente em composição, custo e finalidade de uso. A concentração dos compostos bioativos, especialmente polifenóis, influencia diretamente a aplicação dos extratos nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica, impactando tanto sua eficácia funcional quanto o valor agregado do produto final. Avanços na purificação de compostos, como os isômeros do ácido clorogênico com até 97% de pureza, apontam para uma possível padronização de extratos e escala industrial (Meinhart *et al.*, 2023 *apud* Alves & Scheer, 2024).

Dessa forma, compreender a composição e o custo-benefício dos extratos comercialmente disponíveis auxilia no direcionamento do desenvolvimento de processos mais eficientes. No QUADRO 4 está apresentado um comparativo dos produtos encontrados por meio de busca exploratória em *sites* de fornecedores nacionais e internacionais, utilizando palavras-chave relacionadas a extratos de erva-mate.

QUADRO 4 - COMPARATIVO DE EXTRATOS DE ERVA-MATE DISPONÍVEIS COMERCIALMENTE

Produto	Tipo de Extrato	Volume / Quantidade	Preço Aproximado	Fornecedor
Extrato Fluido de Mate	Fluido	250 mL / 1 L	R\$ 74,90 / R\$ 261,90	Mundo dos Óleos (2025a)
Extrato Glicólico de Erva-Mate	Glicólico	250 mL / 1 L	R\$ 63,90 / R\$ 215,90	Mundo dos Óleos (2025b)
Extrato de Erva-Mate em Pó (10:1, 30:1)	Pó concentrado	1 kg	€13,62 (~R\$ 78,00)	Aogubio LLC (2024)
Extrato de Erva-Mate em Pó (4:1 a 10:1; 5–10% polifenóis)	Pó concentrado	1 kg	Sob consulta	TCL Ingredients Co. (2025)

FONTE: A autora (2025).

Diversas estratégias tecnológicas têm sido aplicadas com o objetivo de concentrar compostos bioativos em extratos vegetais, promovendo maior estabilidade, eficácia e viabilidade de uso em aplicações. O QUADRO 5, a seguir, apresenta os principais métodos de concentração relatados na literatura, destacando suas condições operacionais, vantagens, limitações e respectivas referências.

QUADRO 5 - MÉTODOS DE CONCENTRAÇÃO DE EXTRATOS BOTÂNICOS

Método	Condições Operacionais	Prós	Contras	Referência
Ultrafiltração	Membranas com porosidade específica	Remove compostos indesejáveis preservando compostos bioativos	Custo elevado das membranas	Santos <i>et al.</i> (2020)
Co-cristalização	Mistura com matriz de sacarose	Estabilidade em alta umidade	Processo complexo	Deladino <i>et al.</i> (2007b)
Encapsulamento em fibras eletrofiadas	Uso de polímeros naturais	Liberação controlada de compostos bioativos	Necessidade de equipamentos especializados	Pinheiro Bruni <i>et al.</i> (2020)
<i>Spray Drying</i>	Secagem por atomização	Produção de pós estáveis	Possível degradação térmica de compostos sensíveis	Berté <i>et al.</i> (2011; Teixeira <i>et al.</i> , 2017)
Osmose inversa	20-40°C, 25-35 bar, membrana específica	Concentra e preserva compostos bioativos	Possível fouling da membrana	Gunathilake <i>et al.</i> (2014)
Nanofiltração	Utilização de membranas, temperatura ambiente	Preserva nutrientes, menor consumo energético comparado a osmose reversa	Incrustação, requer pré-tratamento	Seguenka <i>et al.</i> (2024)
Liofilização	Secagem a baixa temperatura e pressão após extração aquosa	Preserva compostos bioativos e atividade antioxidante	Processo demorado e custo operacional elevado	Kashksara <i>et al.</i> (2023)

FONTE: A autora (2025).

Dos métodos citados no quadro, destaca-se a ultrafiltração, utilizada por Santos *et al.* (2020) para clarificar extratos aquosos, promovendo a remoção de até 99,5% de compostos que causam turbidez, sem comprometer a concentração de fenólicos, uma estratégia altamente relevante para sistemas aquosos como os empregados neste trabalho.

Também voltada à concentração de extratos hidrossolúveis, a co-cristalização, investigada por Deladino *et al.* (2007b), proporcionou pós estáveis mesmo em alta umidade relativa, com elevada concentração de ativos. A secagem por atomização, aplicada por Berté *et al.* (2011), resultou em aumento do teor de fenólicos totais nos extratos em comparação às folhas secas, embora o processo tenha afetado a composição química, elevando os teores de carboidratos e cinzas.

Já a liofilização, segundo Kashksara *et al.* (2023), mostrou-se eficaz na preservação da atividade antioxidante, sendo promissora para compostos termossensíveis, ainda que de aplicação limitada em larga escala devido ao custo e tempo de processamento. Métodos baseados em separações por membranas, como a osmose inversa (Gunathilake *et al.*, 2014) e a nanofiltração (Seguenka *et al.*, 2024), também demonstraram bons resultados para a concentração de compostos bioativos, mas exigem atenção à incrustação das membranas e ao pré-tratamento. Por fim, Pinheiro Bruni *et al.* (2020) exploraram o encapsulamento do extrato em fibras eletrofiadas, permitindo a liberação controlada dos compostos bioativos, o que abre possibilidades futuras para aplicações em embalagens e sistemas funcionais.

O uso de carvão ativado como adsorvente se mostra uma estratégia consolidada para a concentração e recuperação de compostos de interesse, devido à sua elevada área superficial e afinidade por moléculas orgânicas (Ruthven, 1984). No contexto da erva-mate, estudos anteriores desenvolvidos no grupo de pesquisa vinculado a este trabalho demonstraram resultados promissores com carvões obtidos a partir do resíduo da planta (Miranda, 2024), particularmente na adsorção de cafeína.

2.3.4 Liberação de compostos bioativos

Estudos têm demonstrado estratégias eficazes para recuperar compostos bioativos adsorvidos em matrizes sólidas. Kulik *et al.* (2016) analisaram a decomposição térmica do ácido cafeico em sílica, identificando as temperaturas de liberação, informação relevante para processos de dessorção térmica. Silva *et al.* (2013) investigaram a recuperação de flavonoides do *Inga edulis* adsorvidos em resina Amberlite XAD-7, demonstrando alta eficiência com

solução hidroalcoólica a 80% de etanol e comportamento sigmoidal da curva de eluição, o que permite otimizar o ponto de coleta.

Ribeiro *et al.* (2019) comprovaram que a bioadsorção de compostos fenólicos da erva-mate em levedura residual de fermentação aumenta a bioacessibilidade desses compostos após digestão *in vitro*, especialmente quando a levedura é quimicamente modificada. Bortolini *et al.* (2024) desenvolveram bolhas comestíveis de alginato de cálcio com extratos fenólicos, identificando maior retenção e proteção dos compostos durante a digestão simulada.

O compósito de tecido de fibra de carbono ativado e hidroxiapatita deficiente em cálcio combina carvão ativado, com alta capacidade de retenção (até 250 mg/g de tetraciclina e 210 mg/g de aspirina), e um material à base de cálcio, que libera os compostos mais rapidamente (80–90% em 24 h). Já o carvão libera de forma mais lenta (60–70% em 24 h). O sistema favoreceu a regeneração de tecidos, com até 40% mais proliferação celular e 95% de recuperação óssea em 8 semanas, mostrando que a adsorção pode ser aplicada para liberação controlada de compostos ativos (Olivier *et al.*, 2021).

Miranda (2024) verificou que a recuperação de cafeína apresentou maior eficiência com uma concentração de etanol em torno de 50% a 80% vol., atingindo valores que variaram de aproximadamente 41,1 mg/L a 85,88 mg/L, com o pico em 80% de etanol. Concentrações superiores a 80% vol. demonstraram uma diminuição na eficiência de dessorção, indicando que há um ponto ótimo de concentração de etanol para a liberação do composto.

Esses estudos confirmam que a adsorção e a liberação por dessorção utilizando recursos térmicos, químicos ou fisiológicos são alternativas viáveis para compostos fenólicos.

2.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Considerando que diferentes matrizes lignocelulósicas podem originar carvões com propriedades adsorptivas semelhantes, justifica-se o uso de carvão ativado para investigar seu potencial na adsorção de compostos fenólicos (Othmani *et al.*, 2021).

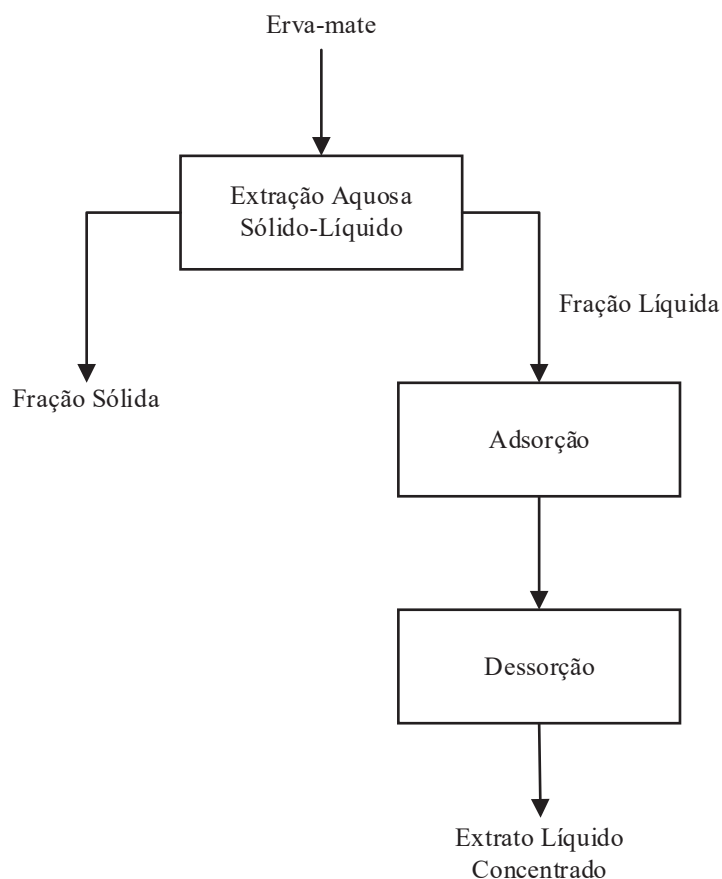
Embora existam diversos estudos sobre extração e concentração de compostos bioativos da erva-mate, até onde se pôde verificar, não foram identificados trabalhos focados na aplicação de adsorção e dessorção para este fim, evidenciando uma lacuna na literatura. Um dos poucos estudos relacionados utilizou um sistema automatizado de injeção em fluxo para monitorar a adsorção em leito fixo de flavonoides de casca de romã, gerando curvas de ruptura bem ajustadas por modelos cinéticos (Guo *et al.*, 2024).

O presente estudo propõe avaliar essa aplicação, contribuindo para a cadeia agroindustrial de erva-mate, e fortalecendo sua inserção em estratégias de biorrefinaria para o aproveitamento integral da erva-mate.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O organograma de desenvolvimento do trabalho está apresentado na FIGURA 4. Primeiramente é realizada a extração dos compostos de interesse da erva-mate gerando as frações sólida e líquida. A fração líquida contém os compostos bioativos e foi concentrada por meio do processo de adsorção-dessorção, enquanto a fração sólida foi descartada.

FIGURA 4 - ORGANOGrama GERAL DO PROCESSO



FONTE: A autora (2025).

3.1 MATERIAL

A erva-mate utilizada foi fornecida pela empresa Baldo Ltda. (São Mateus do Sul, Paraná State, Brazil). A amostra cancheada (seca e fragmentada) foi moída e classificada em peneira 40 mesh para o prosseguimento do trabalho.

As soluções de ácido gálico utilizadas para traçar a curva padrão e para as análises de fenólicos totais, foram preparadas a partir da diluição de ácido gálico monoidratado $((\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O})$, Sigma Aldrich). Para a quantificação de fenólicos totais por

espectrofotometria, expressos em teor de ácido gálico, foram utilizados os seguintes reagentes: Folin Ciocalteu (Sigma Aldrich) e carbonato de cálcio (Sigma Aldrich).

Testes preliminares, com diferentes amostras de carvão ativado comercial, foram avaliados para identificação do material comercial com maior afinidade de adsorção dos compostos bioativos da erva-mate. Desta triagem, o carvão ativado selecionado para o desenvolvimento do trabalho foi carvão ativado comercial em pó (ACT Carbon). Dados de especificação do carvão ativado selecionado são destacados na seção 3.1.2.3.

Os solventes orgânicos utilizados para os estudos de dessorção são: Álcool Isopropílico P.A. (Necon); Álcool Etílico P.A.-ACS (Exodo Científica); Lactato de Etila (Sigma-Aldrich); Acetato de Etila (99,5% – Necon); 1-Pentanol (99% – Sigma-Aldrich); Acetona (PA – Neon), Acetato de Pentila (99% – Sigma-Aldrich).

3.2 METODOLOGIA

O desenvolvimento do procedimento experimental foi dividido em cinco etapas principais, representado pelo organograma na FIGURA 5. A primeira etapa consiste num estudo comparativo da extração exaustiva dos compostos bioativos da erva-mate em processos em batelada e contínuo, utilizando tanque agitado e coluna respectivamente.

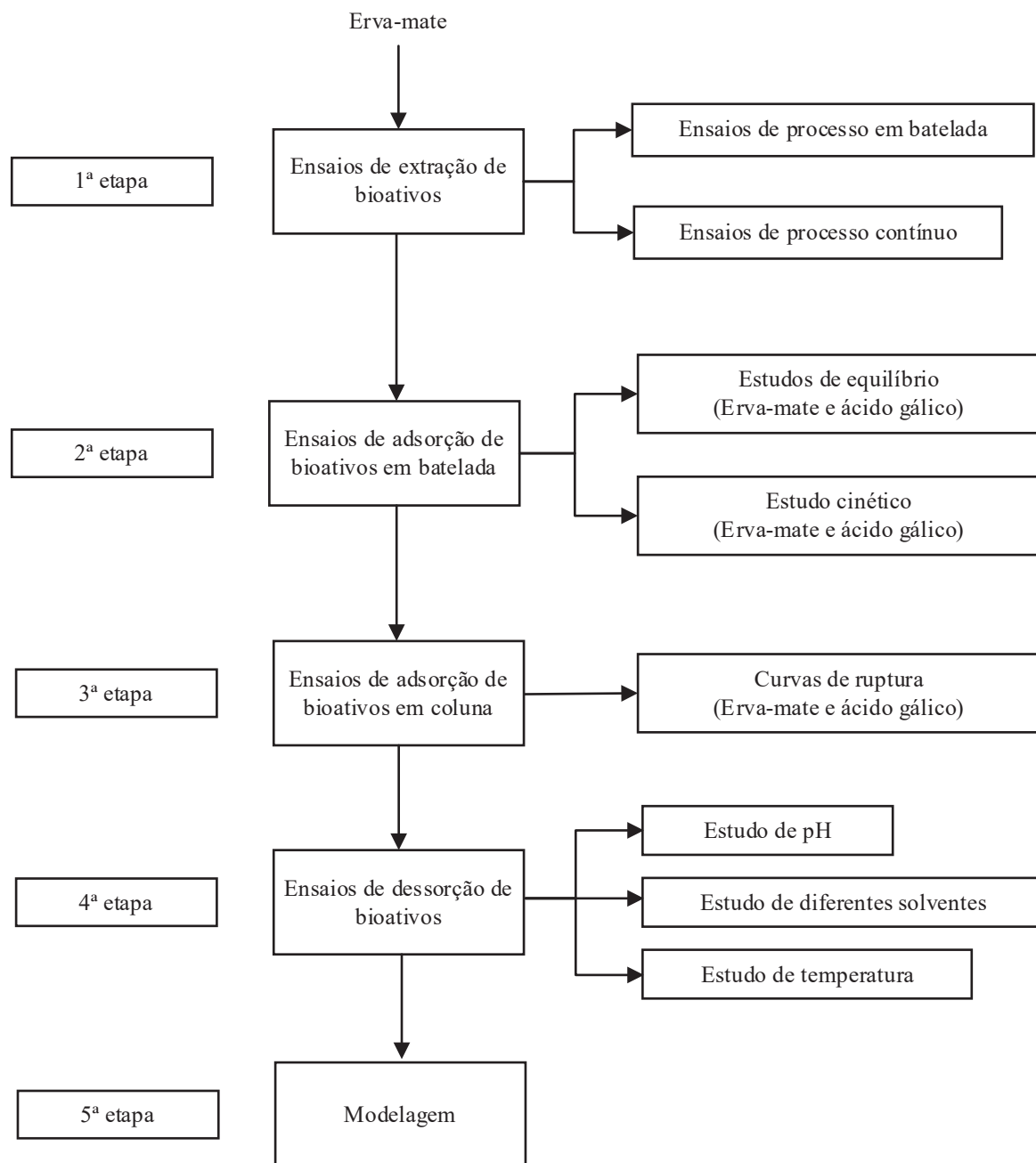
A segunda etapa trata do estudo de adsorção em batelada dos compostos bioativos do extrato em carvão ativado comercial.

Na terceira etapa foi realizada a aplicação do carvão ativado para adsorção dos compostos bioativos do extrato e de uma solução modelo de ácido gálico em processo contínuo em coluna de leito fixo, e na sequência.

A quarta etapa consistiu no estudo de dessorção dos compostos bioativos retido no adsorvente, avaliando efeitos de temperatura, pH e solvente (proporção e tipo).

A etapa final consiste na modelagem dos dados de adsorção nos modos de operação avaliados, incluindo o desenvolvimento de um modelo preditivo generalista para adsorção em batelada.

FIGURA 5 - ORGANOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL



FONTE: A autora (2025).

3.2.1 Quantificação de compostos do extrato e caracterização do adsorvente

3.2.1.1 Quantificação de teor de compostos fenólicos

A quantificação dos compostos fenólicos totais (CFT) do extrato aquoso de erva-mate foi realizada por espectrofotometria (Espectrofotômetro UV-Vis SHIMADZU 1800) pela metodologia descrita por Singleton & Rossi (1965), a partir da reação com *Folin-Ciocalteu* e

carbonato de cálcio. A uma alíquota de 0,5 mL de extrato adicionou-se 2,5 mL de *Folin-Ciocalteu* (0,2 mol/L). Após 3 minutos acrescenta-se 2,0 mL de solução de carbonato de cálcio (75 g/L), e a solução é agitada para homogeneização do sistema. Em seguida a reação ocorre ao abrigo de luz e a temperatura ambiente por 120 min. A absorbância é medida a 760 nm. A reação confere à solução uma coloração azulada, cuja intensidade aumenta proporcionalmente à concentração de compostos fenólicos. Após a leitura da absorbância, os resultados são expressos em concentração de ácido gálico.

3.2.1.2 Quantificação de compostos bioativos

Os principais compostos bioativos comuns em extratos de erva-mate foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à detecção por arranjo de diodos (HPLC-DAD, modelo Prominence, Shimadzu), no laboratório LAMEA da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

As amostras foram previamente filtradas através de um filtro com poros de 0,22 μm e a separação dos compostos foi realizada em coluna Ascentis® (C18, 50 x 2,1 mm). A fase móvel foi constituída por acetonitrila (A) e ácido fosfórico (B) com pH 2,15. O gradiente foi descrito da seguinte forma: Até 10 min 4% A; 10 a 30 min 10 % A; de 30 a 35 min 20 % A, mantido até 50 min para estabilização. O volume de injeção foi de 10 μL e o caudal de 0,8 mL/min. A análise foi realizada a 35 °C e o tempo de execução de 50 min.

Neste trabalho foram avaliados os seguintes compostos bioativos: ácido gálico (271 nm), ácido clorogênico (322 nm), teobromina (273 nm), ácido cafeico (325 nm), cafeína (273 nm), rutina (360 nm).

3.2.1.3 Caracterização do carvão ativado

O carvão ativado comercial utilizado neste estudo foi doado pela empresa ACT Carbon (Curitiba, PR), sendo produzido a partir de matriz vegetal de pinus. Os dados de sua caracterização foram fornecidos pelo fabricante e são apresentados a seguir:

- Densidade real: 0,31 g/cm³
- Densidade aparente: 20 a 70 g/cm³
- Área superficial: 1002 m²/g
- Granulometria (% em peso passante #325 - 45 μm): 65 a 80%

3.2.2 Ensaios de extração de compostos bioativos

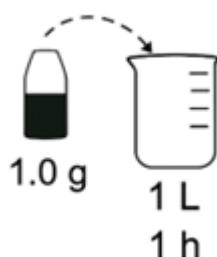
Os ensaios de extração aquosa dos compostos bioativos da erva-mate foram conduzidos com a finalidade de comparar diferentes estratégias de esgotamento da extração desses compostos de interesse. Além disso, permitiram avaliar a metodologia mais adequada para obtenção do extrato a ser utilizado nas etapas seguintes do experimento, priorizando a funcionalidade no contexto de menor escala.

3.2.2.1 Extração em batelada

Os estudos mencionados no tópico 2.3.2 avaliaram a extração de compostos bioativos a diversas temperaturas, nota-se que temperaturas mais altas resultaram em maior extração. Para garantir a preservação dos compostos, se optou pela temperatura de operação de 60 °C, sabendo que o aquecimento favorece o processo de transferência de massa. Sobre a agitação, sabe-se que, embora também favoreça o processo, o aumento da agitação tem influência menor no aumento da transferência de massa.

A extração em batelada foi realizada de forma exaustiva e com objetivo de extrair o máximo de compostos bioativos da erva-mate. Em tanque de aço inoxidável encamisado e sob agitação de 200 rpm, em cada ciclo de extração, foram dispostos 1 litro de água deionizada a 60 °C e 1 g de erva-mate cancheada moída e peneirada (40 mesh) acondicionada em sachês de tecido permeável. Ao final de cada ciclo, o extrato líquido foi drenado do tanque, mantendo-se os sachês contendo a erva-mate em seu interior. Em seguida, a água foi renovada para a realização do ciclo subsequente. Foram realizados cinco ciclos consecutivos, totalizando cinco litros de extrato. A FIGURA 6 ilustra essa etapa do procedimento experimental, representando um único ciclo em tanque agitado.

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DE UM CICLO DA EXTRAÇÃO EXAUSTIVA DE ERVA-MATE EM BATELADA



Fonte: A autora (2025).

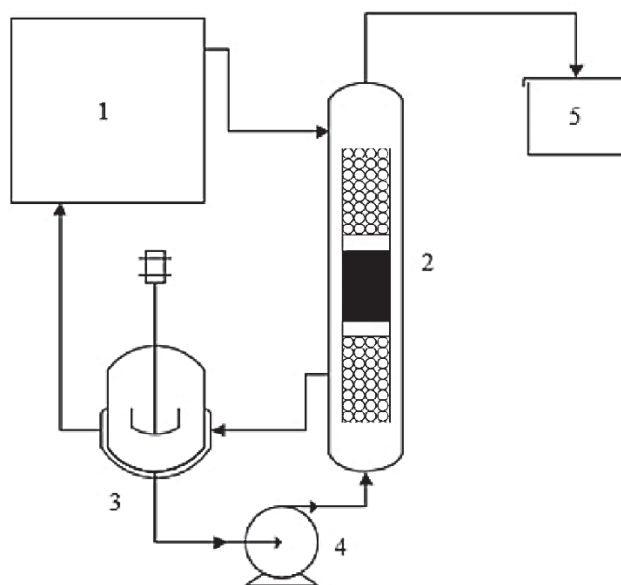
3.2.2.2 Extração em processo contínuo

Prosseguindo com o conceito de extração exaustiva, foi realizada a extração também em leito fixo. A extração em processo contínuo foi realizada em coluna de vidro de diâmetro interno de 1,0 cm.

Inicialmente foi feita a preparação do leito fixo, dispondo camadas da seguinte forma: 3 cm de esferas de vidro de 0,2 cm de diâmetro, 1 cm de lã de vidro e 10 cm de erva-mate (aproximada 1 g de erva-mate moída e cancheada 40 mesh). A coluna integra parte do aparato experimental representado na FIGURA 7.

A coluna utilizada é encamisada e mantida a temperatura de 60 °C, mesma temperatura da água deionizada utilizada na alimentação da coluna. Essa água é mantida aquecida em um tanque também encamisado, cuja temperatura é controlada por meio de banho termostático. A água foi alimentada na coluna em fluxo ascendente por bomba peristáltica a uma vazão de 5 mL/min. A concentração de extrato foi monitorada na saída da coluna (topo), coletando amostras nos tempos de 1, 5, 10, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 min. O tempo total é o mesmo tempo dos 5 ciclos da extração em batelada, porém o volume de água utilizado na extração contínua é menor.

FIGURA 7 - APARATO EXPERIMENTAL DA EXTRAÇÃO CONTÍNUA



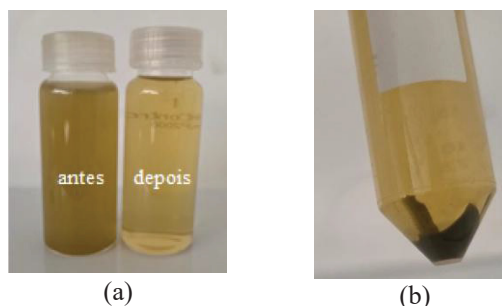
1 – banho termostático; 2 – leito fixo; 3 – tanque de alimentação; 4 – bomba peristáltica; 5 – coleta de amostra
 FONTE: A autora (2025).

3.2.3 Clarificação

Ensaaios preliminares de adsorção em leito fixo sugeriram a necessidade de um pré-tratamento do extrato de erva-mate bruto para remoção de sólidos suspensos que interferiam no comportamento do processo de adsorção em leito fixo.

O extrato de erva-mate foi clarificado por centrifugação utilizando o equipamento Hermle Labnet Z 383 K. A operação foi realizada em temperatura ambiente (20 °C), a 4000 rpm por 7 minutos, permitindo a separação eficiente de partículas sólidas. A turbidez do extrato foi avaliada antes e após a centrifugação utilizando o turbidímetro Policontrol AP2000 apresentando redução de 785 NTU para 40 NTU, como evidenciado pelas fotos nas FIGURA 8a e FIGURA 8b. Dessa maneira, foi possível garantir um extrato com menos partículas suspensas, evitando sua influência na adsorção.

FIGURA 8 - ANTES E DEPOIS DA CENTRIFUGAÇÃO DO EXTRATO DE ERVA-MATE



(a) Resultado da clarificação, (b) Foco nos sólidos precipitados, antes suspensos
 FONTE: A autora (2025).

3.2.4 Estudos de adsorção em batelada

Nesta etapa, foram conduzidos estudos de adsorção em batelada utilizando carvão ativado comercial como adsorvente. Inicialmente, empregou-se o ácido gálico como composto bioativo de referência, seguido pelo uso do extrato aquoso de erva-mate preparado a partir de uma solução-mãe concentrada obtida conforme a metodologia descrita em 3.2.2.1. A solução foi inicialmente preparada e quantificada quanto ao teor de compostos fenólicos totais, posteriormente diluída e novamente quantificada para assegurar as concentrações iniciais necessárias para cada ensaio.

O ácido gálico foi adotado como modelo por ser empregado como padrão analítico na quantificação de compostos fenólicos, além de apresentar boa solubilidade e disponibilidade comercial. A escolha do ácido gálico como modelo permite o isolamento de variáveis e melhor compreensão dos mecanismos de adsorção.

A massa de fenólicos adsorvida pode ser determinada conforme o balanço de massa representado pela equação (1) (Dusi *et al.*, 2022):

$$q = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{m_{adsorvente}} \cdot V \quad (1)$$

Em que:

- $q(t)$ – Capacidade de adsorção ($\text{mg}_{\text{EAG}}/\text{g}_{\text{ADS}}$)
- $C_{inicial}$ – Concentração inicial ($\text{mg}_{\text{EAG}}/\text{L}$)
- $C_{final}(t)$ – Concentração final ($\text{mg}_{\text{EAG}}/\text{L}$)
- $m_{adsorvente}$ – Massa de adsorvente (mg_{ADS})
- V – Volume de extrato (L)

3.2.4.1 Estudo de equilíbrio de adsorção de compostos bioativos em batelada

Para a realizar a etapa do estudo das isothermas de adsorção foi preparado extrato de erva-mate, efetuando as devidas diluições de acordo com a necessidade exigida pelo planejamento experimental. Com o carvão ativado comercial, foram realizados experimentos de isoterma em uma faixa de concentração mais elevada de fenólicos totais do extrato, com o objetivo de estimar a capacidade máxima de adsorção de fenólicos totais do carvão ativado. A proposta dessas isothermas é avaliar o equilíbrio da adsorção para as condições:

- a) sob agitação de 150 rpm
- b) temperaturas: 25 °C, 35 °C e 45 °C
- c) concentração inicial de fenólicos totais: 30, 60, 150, 300, 450, 600 mg_{EAG}/L
- d) razão volume de solução por massa de adsorvente: 1,0 mL/mg_{ADS}

Para cada condição, utilizou-se 100 mL de solução e 100 mg de carvão ativado, acondicionados em frascos Erlenmeyer de 125 mL. Após 48 horas de contato, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo (Whatman) e reservadas para análise.

No entanto, observou-se que os modelos de isoterma clássicos, como Langmuir e Freundlich, apresentam limitações na representação das faixas mais diluídas da curva de adsorção, uma vez que os primeiros pontos tendem a seguir um comportamento linear. Para melhorar o ajuste desses modelos nessa região, foram conduzidos experimentos adicionais com foco em concentrações mais baixas.

Esses novos ensaios foram planejados de forma mais robusta e realizados tanto para o bioativo modelo (ácido gálico), quanto para o extrato de erva-mate diluído, utilizando um planejamento experimental que contemplasse três níveis e dois fatores:

- a) sob agitação de 150 rpm
- b) razão volume de solução por massa de adsorvente: 0,5; 1,0; 1,5 mL/mg_{ADS}
- c) temperaturas: 25 °C, 35 °C e 45 °C
- d) concentração inicial de fenólicos totais: 5, 10, 25, 50 e 75 mg_{EAG}/L

Para cada condição, utilizou-se volume de solução e massa de carvão ativado variáveis de acordo com a TABELA 2, acondicionados em frascos Erlenmeyer de 125 mL. Assim como na primeira etapa do estudo de equilíbrio, após 48 horas de contato, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo (Whatman) e reservadas para análise

TABELA 2 - QUANTIDADES DE EXTRATO DE ERVA-MATE DILUÍDO E CARVÃO ATIVADO E RELAÇÃO VOLUME/MASSA

V (mL)	m _{ADS} (g)	V/M
100	100	1
50	100	0,5
75	50	1,5

FONTE: A Autora (2025).

TABELA 3 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOS ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Ensaio	T (°C)	V/M (mL/mg _{ADS})
1	25	1,0
2	25	0,5
3	25	1,5
4	35	1,0
5	35	0,5
6	35	1,5
7	45	1,0
8	45	0,5
9	45	1,5

FONTE: A autora (2025).

Na TABELA 3 segue a matriz de planejamento, cuja construção foi realizada no software Statistica 7.0 combinando os três níveis e dois fatores, seguindo um planejamento fatorial completo 3² e resultando em 9 ensaios em triplicata sem repetições do ponto central. Essa abordagem permitiu explorar com maior precisão a região mais diluída das isotermas e obter dados mais representativos para a modelagem do processo de adsorção em baixas concentrações.

A modelagem matemática das isotermas foi realizada para os modelos não linearizados de Langmuir (1918), Freundlich (1906), Redlich-Peterson (1945), Sips (1948) e Tóth (1971) apresentados na TABELA 4.

TABELA 4 - MODELOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Modelo	Equação	Parâmetros
Langmuir	$q_{EQ} = \frac{q_{max} \cdot k_L \cdot C_{EQ}}{1 + k_L \cdot C_{EQ}} \quad (2)$	C_{EQ} : concentração do adsorvato na solução no equilíbrio (mg/L) k_L : constante do modelo de Langmuir (L/mg) q_{max} : capacidade limite de concentração do adsorvente, para uma cobertura total dos sítios disponíveis (formação da monocamada) obtida no equilíbrio (mg/g)
Freundlich	$q_{EQ} = k_F \cdot C_{EQ}^{1/n} \quad (3)$	q_{EQ} : quantidade adsorvida no equilíbrio, capacidade de adsorção (mg/g) k_F e n : constantes empíricas, parâmetros de Freundlich (mg/g)(L/mg) ^{1/n}
Henry	$q_{EQ} = k_H \cdot C_{EQ} \quad (4)$	k_H : constante de equilíbrio de Henry
Redlich-Peterson	$q_{EQ} = \frac{A \cdot C_{EQ}}{1 + B \cdot C_{EQ}^g} \quad (5)$	A (L/g), B (L/mg) e g : constantes do modelo
Sips	$q_{EQ} = \frac{q_{max} \cdot K_S \cdot C_{EQ}^{1/n}}{1 + K_{SS} \cdot C_{EQ}^{1/n}} \quad (6)$	K_{SS} (L/g), K_S (L/mg) e S : constantes do modelo
Toth	$q_{EQ} = \frac{q_{max} \cdot K_T \cdot C_{EQ}}{(1 + (K_T \cdot C_{EQ})^m)^{1/m}} \quad (7)$	q_{max} : quantidade de adsorvato na fase sólida (mg/g) K_T (L/mg) e m : constantes do modelo

FONTE: A autora (2025).

3.2.4.2 Estudo cinético de adsorção de compostos bioativos em batelada

A proposta para a realização dos ensaios cinéticos consiste na aplicação do delineamento experimental Box-Behnken, com a condução de quinze ensaios para avaliar a quantidade de compostos fenólicos adsorvidos no carvão, tanto a partir da solução modelo de ácido gálico quanto do extrato de erva-mate diluído, sendo que o estudo com ácido gálico foi conduzido de forma equivalente, visando identificar a cinética mais efetiva e compará-la ao extrato global.

- temperaturas: 25 °C, 35 °C e 45 °C;
- concentração inicial de fenólicos totais: 25, 50 e 75 mg_{EAG}/L;
- razão volume de solução por massa de adsorvente: 0,5; 1,0; 1,5 mL/mg_{ADS}.

Em Erlenmeyers de 125 mL, carvão e solução foram dispostos em incubadora com temperatura e agitação controladas por 1, 5, 10, 30, 60, 120, 240 e 360 min. Em seguida, filtradas em papel filtro qualitativo (Whatman) e reservadas para análise. Na TABELA 5 segue a matriz de planejamento, cuja construção foi realizada no software Statística 7.0 combinando os três níveis e três fatores, seguindo o design *Box-Behnken* 3^(K-p), e resultando em 13 ensaios em triplicata mais 2 repetições do ponto central.

TABELA 5 - DELINEAMENTO BOX-BEHNKEN DOS ENSAIOS DE CINÉTICA

Ensaio	T (°C)	Co (mg _{EAG} /L)	V/M (mL/mg _{ADS})
1	25	25	1,0
2	45	25	1,0
3	25	75	1,0
4	45	75	1,0
5	25	50	0,5
6	45	50	0,5
7	25	50	1,5
8	45	50	1,5
9	35	25	0,5
10	35	75	0,5
11	35	25	1,5
12	35	75	1,5
13 (PC)	35	50	1,0

FONTE: A autora (2025).

Os modelos matemáticos que foram utilizados para descrever o comportamento cinético dos experimentos, Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem (Ho & Mckay, 1999), estão apresentados na TABELA 6.

TABELA 6 - MODELOS CINÉTICOS

Modelo	Equação	Parâmetros
Pseudo-primeira ordem	$q(t) = q_{EQ} \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)]$ (8)	q_{EQ} : quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g) q_t : quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg/g) k_1 : constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min ⁻¹) t : tempo (min)
Pseudo-segunda ordem	$q(t) = \frac{t \cdot q_{EQ}^2 \cdot k_2}{1 + t \cdot k_2 \cdot q_{EQ}}$ (9)	q_{EQ} : quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg/g) q_t : quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg/g) k_2 : constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (min ⁻¹) t : tempo (min)

FONTE: A autora (2025).

3.2.4.3 Modelagem matemática da adsorção em batelada

A equação (10) geral da adsorção foi expressa como:

$$q_{ov} = q(k_i, q_{eq}, t) = q(C_0, VM, T, t) \quad (10)$$

Os parâmetros q_t e q_{eq} (em mg_{EAG}/g_{ADS}) são a concentração do soluto adsorvido por

massa de adsorvente no tempo t e no equilíbrio, respectivamente. k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$) são as constantes cinéticas para os modelos PFO e PSO, respectivamente.

A taxa de adsorção segue a equação de Arrhenius:

$$k_i = k_{i,0}(C_0, VM) \cdot \exp \left[-\frac{Ea_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (11)$$

Essa equação descreve como a temperatura afeta a adsorção, com Ea_i sendo a energia de ativação, T_{ref} a temperatura de referência (298,15 K) e $k_{i,0}(C_0, VM)$ a constante de pré-exponencial, que depende da concentração inicial e da razão sólido-líquido. Essa constante foi modelada empiricamente como:

$$k_{i,0}(C_0, VM) = a + b \cdot C_0 + c \cdot C_0^2 + d \cdot VM + e \cdot VM + f \cdot C_0 \cdot VM \quad (12)$$

Nos modelos PFO e PSO, a capacidade de adsorção em equilíbrio q_{eq} é utilizada. Seu valor foi determinado com base na equação (13), derivada do balanço de massa entre as condições iniciais e de equilíbrio e considerando um modelo de equilíbrio linear:

$$q_{eq} = \frac{K_{eq} \cdot C_0}{1 + VM \cdot K_{eq}} \quad (13)$$

A constante de equilíbrio K_{eq} segue também a equação de Arrhenius equação (14):

$$K_{eq} = K_{0,i}(C_0, VM) \cdot \exp \left(-\frac{E_i}{RT} \right) \quad (14)$$

Essa equação descreve como a temperatura afeta o equilíbrio de adsorção, sendo E_i energia de ativação. $K_{0,i}(C_0, VM)$ descreve como a capacidade de adsorção de equilíbrio varia com C_0 e VM . Esses valores foram modelados empiricamente como:

$$K_{0,i}(C_0, VM) = A_1 + A_2 \cdot C_0 + A_3 \cdot VM + A_4 \cdot C_0 \cdot VM \quad (15)$$

Onde as constantes a , b , c , d , e , f , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , Ea_i e E_i variam dependendo se o modelo é PFO ou PSO. Com isso, as equações de velocidade e de equilíbrio foram combinadas para

prever a adsorção sob diferentes condições operacionais, uma vez que C_0 , T e VM são conhecidos.

O erro percentual médio (MPE) foi calculado pela equação (16) utilizando um balanço de massa simples entre os dados experimentais (q_{exp}) e os valores calculados pela modelagem (q_{calc}):

$$MPE (\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{exp_i} - q_{ov_i}}{q_{exp_i}} \right| \cdot 100 \quad (16)$$

3.2.5 Estudos de adsorção em leito fixo

A partir dos resultados obtidos nos ensaios em batelada, foram determinadas condições dos ensaios de adsorção em leito fixo. Os ensaios foram realizados com carvão comercial, para a solução modelo de ácido gálico e para o extrato de erva-mate.

A metodologia utilizada foi proposta por Canteli (2018) e adaptada conforme descrito a seguir: em coluna encamisada, O sistema é composto por 5 cm de esferas de vidro de 5 mm, seguidos por 0,5 cm de lã de vidro, o adsorvente, outra camada de 0,5 cm de lã de vidro e, por fim, 5 cm de esferas de vidro para evitar arraste do adsorvente. Antes de iniciar o processo a coluna foi alimentada com água deionizada a fim de remover possíveis bolhas do leito e o sistema mantido estagnado por 12 horas antes de iniciar o ensaio.

Dois blocos de experimentos foram realizados, utilizando nos ensaios diferentes soluções na alimentação: extrato de erva-mate diluído e solução de ácido gálico. Iniciando o ensaio, a solução do adsorvato foi alimentada ao leito em fluxo ascendente por uma bomba peristáltica (Masterflex L/S Digital Drive). A concentração de adsorvato na saída da coluna foi monitorada continuamente, e o ensaio foi encerrado quando esse valor atingiu 90% da concentração da solução de alimentação. A temperatura do leito e do tanque de alimentação da solução foi controlada por um banho ultratermostático (BRASEQ, modelo TC502P). O aparato experimental foi o mesmo utilizado na extração em coluna, representado pela FIGURA 7.

Com a finalidade de obter a curva de ruptura dentro das condições experimentais propostas abaixo, a temperatura foi fixada em 25 °C e o diâmetro interno da coluna de 2 cm. Os seguintes parâmetros foram analisados:

- a) - Vazão de alimentação: 2, 5 e 8 mL/min
- b) - Massa de adsorvente: 0,5; 1,0; 1,5 g

c) - Concentração de alimentação: 25 mg_{EAG}/L

Na TABELA 7 segue a matriz de planejamento, cuja construção foi realizada no software Statistica 7.0 combinando três níveis e dois fatores, seguindo o design fatorial 2² com adição de um ponto central, resultando em 5 ensaios sem repetições do ponto central e sem replicatas.

Os modelos matemáticos que foram utilizados para descrever a adsorção no leito fixo estão apresentados na TABELA 8.

TABELA 7 - DELINEAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Ensaio	Q (mL/min)	m_{ADS} (g)	Co (mg_{EAG}/L)
1	2	0,5	25
2	2	1,5	25
3	8	0,5	25
4	8	1,5	25
5	5	1	25

FONTE: A autora (2025).

TABELA 8 - MODELOS PARA DESCRIÇÃO DO LEITO FIXO

Modelo	Equação	Parâmetros
Yoon-Nelson	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN}\tau - k_{YN}t)}$	k_{YN} : constante do modelo de Yoon-Nelson (min^{-1}) τ : tempo mediano de adsorção (min) C_0 : concentração de adsorvato na fase líquida no início (mg/mL) t : tempo (min)
Bohart-Adams	$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th} \cdot q_{Th} \cdot m}{Q} - k_{Th} \cdot C_0 t\right)}$	(17) q_{Th} : quantidade de adsorvato retido no sólido (mg/g) k_{Th} : constantes de adsorção (L/min) m : massa de adsorvente Q : vazão volumétrica alimentada no leito (mL/min)
Yan	$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{C_0 \cdot Qt}{q_{yan} \cdot m}\right)^{a_{yan}}}$	(18) a : constante exponencial do modelo de Yan q_{yan} : quantidade de adsorvato retido, do modelo de yan (mg/g)
Klinkenberg	$\frac{C}{C_0} \approx \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right]$ $\xi = \frac{K_e \cdot K_a \cdot z}{u} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right); \tau = K_a \left(t - \frac{z}{u} \right)$	(19) K_e : constante relacionada à taxa de transferência externa (min^{-2}) K_a : constante relacionada à cinética de adsorção (min^{-1}) z : altura do leito (m) u : velocidade intersticial (m/min) ε_{BED} : porosidade do leito

FONTE: A autora (2025).

Para o cálculo da velocidade intersticial foi utilizada a seguinte equação:

$$V_z = \frac{Q}{A} \varepsilon_{BED} \quad (20)$$

Sendo Q a vazão volumétrica da alimentação em m^3/min , A a área da coluna em m^2 e ε a porosidade. A porosidade foi determinada medindo-se o tempo de escoamento (Δt) de um fluido através de uma coluna de dimensões conhecidas (D, L) preenchida com a amostra porosa. O volume escoado (V) foi registrado, a vazão ($Q = V/\Delta t$) calculada e a porosidade ($\varepsilon = Vv/Vt$) (Dusi, 2024).

A predição do tempo de saturação (t_{sat}) do leito, de forma idealizada, foi calculada considerando um q_{eq} (25°) obtido do resultado da isoterma de adsorção em batelada, e considerando as seguintes equações (21), (22) e (23):

$$\dot{m}_{EAG} = \dot{Q} \cdot C_0 \quad (21)$$

$$q_{leito} = q_{eq}(25^\circ) \cdot m_{leito} \quad (22)$$

$$t_{sat} = \frac{q_{leito}}{\dot{m}_{EAG}} \quad (23)$$

Em que m_{CFT} é a taxa mássica de fenólicos totais alimentada na coluna (mg_{EAG}/min), Q a vazão volumétrica de extrato diluído (L/min) e C_0 a concentração de fenólicos no extrato alimentado na coluna (mg_{EAG}/L). A capacidade do leito é q_{leito} (mg_{EAG}) e massa do leito é m_{leito} (g).

O coeficiente de dispersão axial (D_L) na coluna de leito fixo foi aproximado pela correlação do número de Péclet (Pe), equação (24) descrita por Chung e Wen (1968), em que Re é o número de Reynolds, equação (25); ε_{BED} é a porosidade do leito, μ e ρ são a viscosidade e a densidade do solvente, respectivamente.

$$Pe = \frac{(0,2 + 0,11 \cdot Re^{0,48})}{\varepsilon_{BED}} \quad (24)$$

$$Re = \frac{(\rho \cdot V_z \cdot 2 \cdot R)}{\mu} \quad (25)$$

$$D_L = \frac{(V_z \cdot 2 \cdot R)}{Pe} \quad (26)$$

3.2.6 Ensaios de dessorção

Os ensaios de dessorção foram realizados em batelada e em caráter exploratório, com o objetivo de investigar o comportamento de liberação de compostos fenólicos a partir do carvão ativado. O carvão ativado foi colocado em contato com um extrato de erva-mate de concentração conhecida, utilizando $VM = 1$. A mistura foi agitada continuamente, garantindo o contato eficiente entre o adsorvente e os compostos fenólicos. Após o tempo de contato, a solução foi filtrada, e o filtrado analisado para determinar a concentração de fenólicos

remanescentes. A quantidade de compostos retida no carvão foi calculada por balanço de massa simples. Por fim, o carvão carregado foi seco para armazenamento e uso posterior.

Para identificar as condições mais adequadas à recuperação de compostos bioativos previamente concentrados, esta abordagem contempla o estudo da variação do pH, da temperatura, uso de solventes orgânicos e variação do volume de solvente.

A eficiência da dessorção foi calculada por meio do balanço de massa equacionado (27):

$$D = \frac{m_{EAG,dessorvida}}{m_{EAG,retida}} = \frac{C_d V_d}{(C_0 - C_e) \cdot V} \cdot 100 \quad (27)$$

- D – Taxa de dessorção (%)
- C_0 – Concentração inicial (mg_{EAG}/L)
- C_e (t) – Concentração no equilíbrio (mg_{EAG}/L)
- C_d – Concentração após dessorção (mg_{EAG}/L)
- V_d – Volume da solução na dessorção (L)
- V – Volume de extrato (L)

3.2.6.1 Estudos de pH

Com o objetivo de avaliar a liberação controlada dos compostos bioativos adsorvidos em carvão ativado durante etapas do processo digestivo *in vitro*, foram realizados experimentos de dessorção variando o pH do meio. A utilização do fluido salivar simulado visou avaliar a liberação dos compostos, adsorvidos em carvão ativado, em condições representativas de potenciais aplicações farmacêuticas ou alimentícias.

A simulação da primeira etapa seguiu a metodologia INFOGEST, protocolo padrão da Nature (Brodkorb *et al.*, 2019), amplamente utilizado para simulação *in vitro* da digestão humana. Para esse fim, foi preparada a solução simuladora de fluido salivar (Simulated Salivar Fluid - SSF), conforme as especificações do protocolo, incluindo os reagentes, as proporções de eletrólitos e enzimas, bem como a temperatura (37 °C) e o tempo de contato. Neste estágio, o sistema foi adaptando exclusivamente para a investigação da liberação passiva dos compostos, sem a adição de enzimas digestivas. Como o carvão ativado não apresenta amido em sua composição, a adição de α -amilase, prevista no protocolo INFOGEST para a etapa oral da digestão, foi considerada desnecessária nesta aplicação.

A razão carvão:SSF foi mantida conforme recomendação da metodologia INFOGEST. A dessorção foi avaliada em uma faixa de pH 6 representativa das condições bucais. As amostras foram incubadas sob agitação constante a 37 °C pelo tempo de 2, 5, 10, 15 e 20 min, e posteriormente filtradas para análise do conteúdo fenólico liberado.

Para investigar o comportamento de liberação dos compostos bioativos em diferentes etapas do trato digestivo, avaliou-se a influência do pH na dessorção a partir do carvão ativado. Foram testados valores de pH 2, 4, 6, 8 e 10, ajustados diretamente com soluções de HCl ou NaOH, sem a adição de fluido digestivo simulado (SSF). Para cada ensaio, utilizou-se 50 mg de carvão ativado previamente carregado com compostos bioativos e 10 mL de solução aquosa ajustada ao pH desejado, acondicionados em frascos de 150 mL. As amostras foram mantidas sob agitação a 250 rpm por 1 hora.

O teor de compostos bioativos liberados foi quantificado com base no conteúdo fenólico por método espectrofotométrico e os resultados utilizados para avaliar a eficiência da dessorção em função do pH do meio.

3.2.6.2 Estudos de diferentes solventes

A dessorção dos compostos fenólicos do carvão ativado utilizando água como eluente foi previamente investigada em diferentes temperaturas, conforme descrito por Miranda (2024), sem apresentar resultados satisfatórios em termos de liberação de cafeína. Dada a baixa eficiência da água para esse fim, optou-se por avaliar solventes orgânicos alternativos visando promover uma maior interação com os compostos adsorvidos e, conseqüentemente, melhorar a eficiência do processo de dessorção.

O estudo foi inicialmente conduzido utilizando carvão ativado saturado com compostos bioativos, com o objetivo de identificar o solvente mais eficiente na liberação do composto fenólico modelo. Os seguintes solventes foram utilizados: acetato de etila, lactato de etila, pentanol, álcool isopropílico, etanol, acetato de pentila e acetona.

Em cada ensaio, 50 mg de carvão saturado com ácido gálico foram adicionados a 50 mL do respectivo solvente, em frascos de 150 mL. As amostras foram mantidas sob agitação a 250 rpm, à temperatura constante de 25 °C, por 1 hora. Após o tempo de contato, o sistema foi filtrado, e os solventes coletados foram analisados quanto à concentração de compostos bioativos dessorvidos.

3.2.6.3 Estudos de diferentes volumes

Para avaliar a dessorção de compostos fenólicos retidos no carvão ativado, foram realizados ensaios variando o volume de etanol como solvente. Apesar de o etanol não apresentar resultados tão expressivos quanto o pentanol, ele se mostrou uma opção economicamente mais viável e proporcionou eficiência de dessorção superior.

Para a produção do carvão carregado, utilizou-se uma solução inicial de 21,7 mg_{EAG}/L, obtendo-se quantidade suficiente para realizar triplicatas de 100 mg de carvão. Os volumes de etanol testados foram 10, 20, 30, 40 e 50 mL, e os ensaios foram conduzidos a 25 °C em agitador orbital a 200 rpm por 1 hora. Após o contato, os filtrados foram analisados para determinar a quantidade de compostos fenólicos dessorvidos.

3.2.6.4 Estudos de temperatura

Para avaliar a influência da temperatura na eficiência de dessorção, foi realizado um ensaio utilizando pentanol, identificado como o solvente mais eficaz na etapa anterior com ácido gálico. As dessorções foram realizadas em três temperaturas: 35 °C, 45 °C e 55 °C. Temperaturas superiores não foram investigadas devido à limitação operacional da incubadora orbital disponível. As condições experimentais mantiveram-se consistentes com o ensaio anterior: 50 mg de carvão previamente saturado em compostos fenólicos, 50 mL de solvente, frascos de 150 mL e agitação a 250 rpm por 1 hora.

Com base na combinação mais eficiente entre solvente e temperatura, o ensaio foi então reproduzido com carvão ativado saturado em compostos bioativos do extrato de erva-mate, considerando a limitação da disponibilidade de solventes e a complexidade da matriz vegetal.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS

4.1.1 Extração em batelada

Na extração em batelada, de uma massa de 1000,4 mg de erva-mate, ao fim de 5 ciclos de extração em batelada, extraiu um total de concentração e fenólicos totais (CFT) de cerca de 10481 mg_{EAG}/100 g_{EM}. Esse valor é comparável ao reportado por Domingues *et al.* (2024), que encontrou 12357 mg_{EAG}/100 g_{EM} em condições distintas (8 g de extrato, 1000 mL de água a 70 °C e três ciclos). A TABELA 9 apresenta as concentrações de fenólicos no extrato a cada ciclo e a fração que essa massa de fenólicos representa no total extraído.

TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO DE FENÓLICOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO EM BATELADA

Ciclo	Concentração mg _{EAG} /L	mg _{EAG} /100g _{EM}	Fração do total extraído (%)
1	99,52	9952,0	94,95
2	2,58	258,0	2,47
3	0,77	77,0	0,73
4	1,24	124,0	1,18
5	0,70	7,0	0,67

Condições: 1L de água deionizada em cada ciclo de extração em agitação de 200 rpm por 1h, a 60 °C e 1 g_{EM}.
FONTE: A autora (2025).

Nota-se que o primeiro ciclo é suficiente para extrair a maior parte dos fenólicos da amostra de erva-mate, representando 94,95% dos fenólicos extraídos ao longo dos 5 ciclos. O mesmo pode ser observado na TABELA 10. Os últimos três ciclos não apresentam presença dos compostos bioativos detectados na análise.

TABELA 10 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO EM BATELADA

Ciclo	Concentração dos compostos bioativos comuns em extrato de erva-mate mg/L					
	Ácido gálico	Teobromina	Cafeína	Ácido clorogênico	Ácido cafeico	Rutina
1	N.Q	3,5	16,9	2,4	1,2	0,5
2	N.Q	0,1	0,3	N.Q	N.Q	N.Q
3	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q
4	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q
5	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q
Ciclo	mg/100g _{EM}					
1	N.Q	350,0	1690,0	240,0	120,0	50,0
2	N.Q	10,0	30,0	N.Q	N.Q	N.Q
3	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q
4	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q
5	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	

Condições: 1L de água deionizada em cada ciclo de extração em agitação de 200 rpm por 1h, a 60 °C e 1 g_{EM}.

N.Q. – não quantificável (concentração menor que o limite de detecção da metodologia)

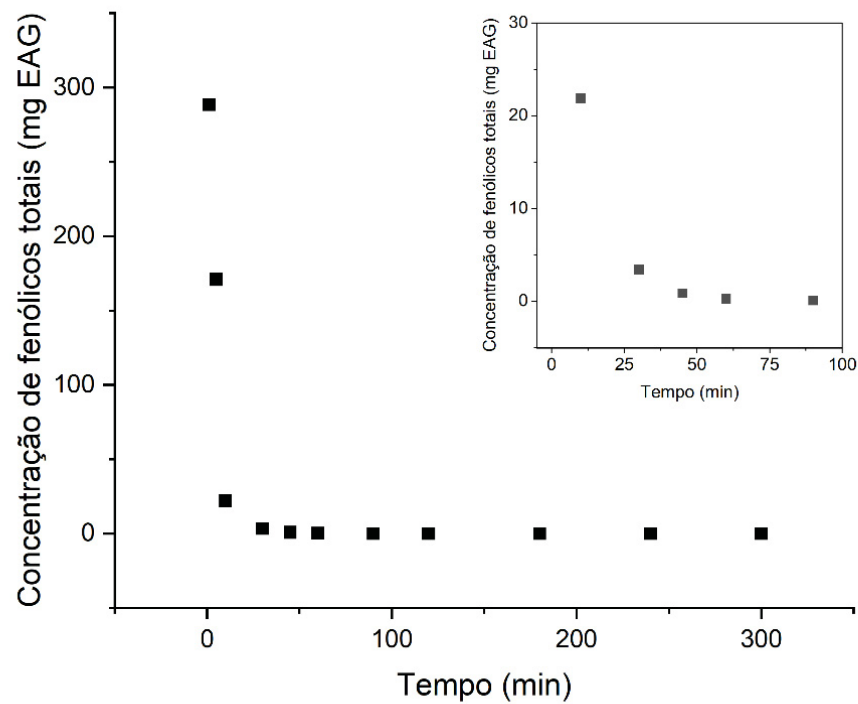
FONTE: A autora (2025).

A extração dos compostos bioativos do extrato de erva-mate apresentou comportamento semelhante ao reportado por Gerke *et al.* (2018), em ensaio a 50 °C, 200 rpm, 30 min, utilizando 70 g de erva-mate em 1000 mL de água deionizada. Entretanto, a complexidade da matriz confere particularidades ao processo, resultando em um perfil diversificado de compostos extraídos. Isso sugere que o rendimento e o perfil de compostos extraídos estão diretamente ligados às diferenças de polaridade, composição e estrutura da matriz vegetal, temperatura. A predominância de compostos mais polares indica que as interações hidrofílicas com a água foram determinantes no processo, enquanto a temperatura favoreceu a difusão, mas pode ter limitado a recuperação de compostos mais sensíveis ao calor.

4.1.2 Extração em processo contínuo

Na extração em processo contínuo, uma massa de 1000,3 mg de erva-mate foi inserida numa coluna encamisada e amostras de extrato foram coletadas no topo da coluna. A fim de comparar este processo com o processo em batelada, o mesmo tempo de processo foi aplicado ao ensaio de extração contínua. Após 5 horas de extração, foi obtido 1,5 L de extrato obtendo 8987,46 mg de fenólicos/100g de erva-mate. O gráfico da quantidade de fenólicos extraída ao longo do tempo está apresentado na FIGURA 9.

FIGURA 9 - EXTRAÇÃO DE FENÓLICOS DA ERVA-MATE EM PROCESSO CONTÍNUO



FONTE: A autora (2025).

Nota-se que a concentração de fenólicos das amostras coletadas reduz significativamente após 30 min de extração, ocorrendo o esgotamento em 1,5 h de fluxo. Na TABELA 11 estão apresentadas as concentrações até 5 h, em que não se detecta mais presença de fenólicos na amostra.

TABELA 11 - CONCENTRAÇÃO DE FENÓLICOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO

Tempo (min)	Concentração (mg _{EAG} / L)	mg _{EAG} /100g _{EM}
1	288,48	28848,0
5	170,89	17089,0
10	21,86	2186,0
30	3,39	339,0
45	0,87	87,0
60	0,26	26,0
90	0,06	6,0
120	N.Q.	N.Q.
180	N.Q.	N.Q.
240	N.Q.	N.Q.
300	N.Q.	N.Q.
Acumulado	59,92	5992,0

Condições: 1 g_{EM} e vazão de 5mL/min a 60°C

N.Q. – não quantificável (concentração menor que o limite de detecção da metodologia)

FONTE: A autora (2025).

A mesma tendência pode ser observada na TABELA 12. A partir dos 30min não há mais detecção de presença de compostos bioativos no extrato.

A extração em coluna apresenta vantagens sobre o processo em batelada, com 89,87% de recuperação e consumo de solvente cerca de três vezes menor (1,5L X 5L). Esses resultados demonstram claramente a superioridade do método em coluna para processos que demandam eficiência e economia de insumos, embora a batelada mantenha sua utilidade em contextos que priorizem simplicidade operacional ou pequena escala.

No extrato de erva-mate, foram detectados cafeína, rutina e ácido cafeico, enquanto o ácido gálico não foi observado. As alíquotas retiradas diretamente da coluna apresentaram concentrações maiores desses compostos em relação ao extrato em batelada (1 L), devido ao contato localizado e contínuo com a matriz vegetal, mas o extrato acumulado na coluna apresentou uma quantidade total de compostos bioativos semelhante à batelada, indicando recuperação global comparável e perfil consistente com estudos anteriores do grupo (Domingues *et al.*, 2024b)

TABELA 12 - CONCENTRAÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS NO EXTRATO OBTIDO POR EXTRAÇÃO EM PROCESSO EM LEITO FIXO

Tempo (min)	Concentração dos compostos bioativos comuns em extrato de erva-mate mg/L					
	Ácido gálico	Teobromina	Cafeína	Ácido clorogênico	Ácido cafeico	Rutina
1	N.Q	314,8	666,2	N.Q	1310,9 ± 23,2	764,9 ± 2,2
5	N.Q	1,4	8,5	5,7 ± 8,1	6,4	2,6 ± 0,3
10	N.Q	N.Q	0,5	0,6	7,3	1
30	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q
Acumulado (300 min)	N.Q	1,2	8,3	6,8	4,8	2,1
Tempo (min)	mg/100g _{EM}					
1	N.Q	31480,0	66620,0	N.Q	131090,0	76490,0
5	N.Q	140,0	850,0	570,0	640,0	260,0
10	N.Q	N.Q	50,0	60,0	730,0	100,0
30	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q	N.Q
Acumulado (300 min)	N.Q	120,0	830,0	680,0	480,0	210,0

Condições: 1 g_{EM} e vazão de 5mL/min a 60°C

N.Q. – não quantificável (concentração menor que o limite de detecção da metodologia)

FONTE: A autora (2025).

No processo contínuo, o regime de fluxo laminar e a renovação constante do solvente favorecem a difusão externa e o transporte convectivo, reduzindo limitações de equilíbrio. A menor quantidade de solvente necessária está associada a um maior coeficiente de transferência de massa global, já que o gradiente de concentração é mantido ao longo do tempo.

4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

4.2.1 Estudo de equilíbrio de adsorção de compostos bioativos

Na FIGURA 10 estão apresentados os dados experimentais e o ajuste dos modelos matemáticos de Langmuir e Sips para o equilíbrio do processo de adsorção de compostos bioativos no carvão ativado, onde estão apresentados os valores de capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio da solução.

Na TABELA 13 são apresentados os valores de capacidade máxima de adsorção de compostos bioativos reportados na literatura para diferentes materiais adsorventes. Há concordância com a literatura de que o processo é endotérmico. Os valores são comparáveis ou superiores ao reportado por Melliti *et al.* (2024) (290,86 mg/g a 25 °C) e García-Pérez *et al.*

(2019), que variaram de 277 mg/g a 289 mg/g entre 20 °C e 40 °C.

TABELA 13 - COMPARAÇÃO DA MÁXIMA CAPACIDADE ADSORTIVA DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM CARVÃO ATIVADO

Amostra / Bioativo	Temperatura (°C)	Melliti <i>et al.</i> , (2024)	García-Pérez <i>et al.</i> (2019) [mg/g]
Ácido Gálico (GAC)	20–25	—	277
	30–35	—	284
	40–45	—	289
Cafeína	25	290.86	—

FONTE: A autora (2025).

A fim de descrever o equilíbrio da adsorção dos compostos fenólicos do extrato de erva-mate em carvão ativado comercial, os cinco modelos clássicos de isothermas (Langmuir, Freundlich, Sips, Tóth e Redlich-Peterson) foram ajustados aos dados experimentais, considerando o monitoramento do ácido gálico e dos fenólicos totais.

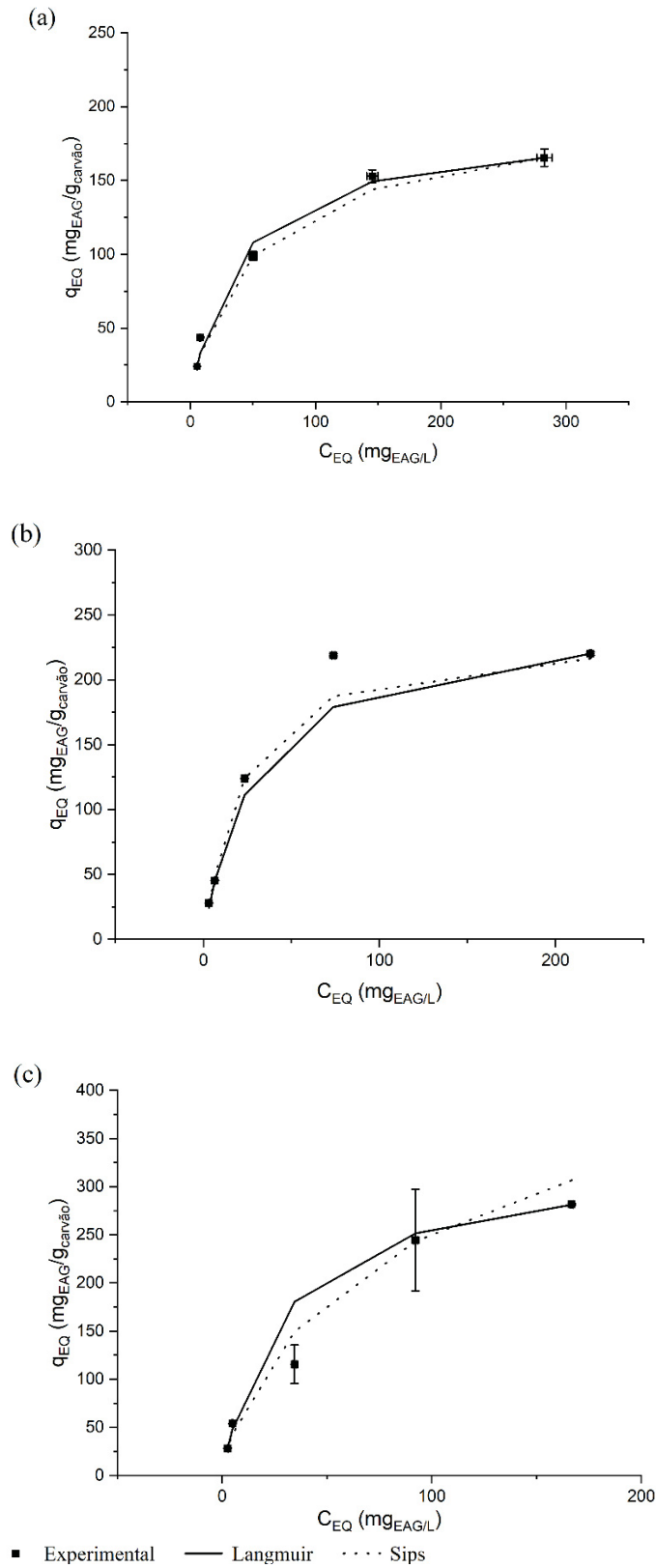
Para cada temperatura, os parâmetros dos modelos foram estimados por regressão não linear, sendo a qualidade do ajuste avaliada por meio do coeficiente de determinação (R^2) e da soma dos erros relativos (ER). Os resultados dos ajustes são apresentados na TABELA 14.

A análise comparativa dos modelos de isoterma nas três temperaturas avaliadas revelou comportamentos distintos entre os ajustes. O modelo de Langmuir apresentou bom desempenho a 45 °C, com R^2 de 0,9961. O modelo Sips manteve um desempenho consistentemente elevado em todas as temperaturas, com erros relativamente baixos, próximos de 0,30, mostrando-se robusto e confiável para os dados experimentais. Já o modelo Freundlich teve comportamento instável: embora tenha alcançado bom ajuste a 45 °C ($R^2 = 0,9154$), este modelo apresentou ER elevado a 35 °C (1,18), o que sugere maior sensibilidade a variações experimentais.

O modelo de Sips descreve adsorção em superfícies heterogêneas, combinando aspectos de Freundlich e Langmuir. Em baixas concentrações, comporta-se como Freundlich (múltiplos sítios com diferentes afinidades), enquanto em altas concentrações aproxima-se de uma monocamada. Diferentemente de Langmuir, Sips tem três parâmetros, permitindo representar tanto a heterogeneidade da superfície quanto a capacidade máxima de adsorção.

O modelo Tóth se destacou a 35 e 45 °C, com R^2 superiores a 0,90. Por fim, o modelo Redlich-Peterson apresentou erros relativos altos, próximos a 1,00, o que indica a baixa confiabilidade do modelo.

FIGURA 10 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FENÓLICOS TOTAIS



Dados experimentais (◆) 25 °C (a), 35 °C (b) e 45 °C (c)
 m/v: 1 mg_{ADS}/mL solução
 FONTE: A autora (2025).

TABELA 14 - CONSTANTES DOS MODELOS DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Modelo	Parâmetros	25 °C	35°C	45°C
Langmuir	$q_{\max}$ (mg _{EAG} /g _{ADS})	186,73	249,25	329,28
	k_L	0,03	0,03	0,04
	R^2	0,8679	0,9099	0,9961
	ER	0,35	0,46	0,15
Freundlich	k_F (mg _{EAG} /g _{ADS})	14,51	14,51	16,36
	n	2,11	2,23	1,80
	R^2	0,7789	0,3837	0,9154
	ER	0,78	1,18	0,44
Sips	$q_{\max}$ (mg _{EAG} /g _{ADS})	204,05	231,22	574,22
	K_S (mg _{EAG} /g _{ADS})	0,03	0,03	0,02
	s	1,14	0,88	1,33
	R^2	0,8810	0,9493	0,9674
	ER	0,32	0,37	0,30
Tóth	$q_{\max}$ (mg _{EAG} /g _{ADS})	157,34	231,76	546,80
	K_T	0,03	0,04	0,04
	m	12,30	1,29	0,48
	R^2	0,5311	0,9619	0,9945
	ER	0,85	0,31	0,29
Redlich-Peter-son	A	2,58	7,03	5,61
	B	0,00	0,00	0,00
	g	1,41	1,44	1,23
	R^2	0,7554	0,9194	0,9592
	ER	1,02	0,55	0,99

FONTE: A autora (2025).

4.2.2 Estudo cinético de adsorção de compostos bioativos em batelada

A análise de variância (ANOVA) sugere que há diferenças estatísticas significativas, ao nível de significância de 95%, para os diferentes tratamentos realizados sobre a resposta de adsorção. O delineamento experimental do tipo Box-Behnken foi empregado para avaliar a influência das variáveis operacionais no processo de adsorção dos compostos bioativos. A metodologia permitiu a construção de um modelo estatístico preditivo, possibilitando a análise dos efeitos principais sobre a variável resposta selecionada.

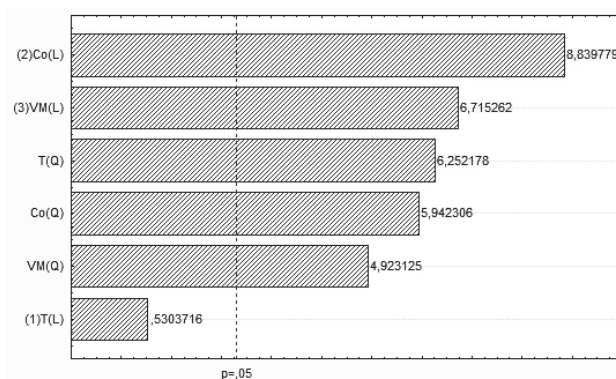
Com base nos diagramas de Pareto apresentados na FIGURA 11, é possível visualizar de forma clara a magnitude dos efeitos principais e das interações entre os fatores operacionais sobre a capacidade de adsorção nos diferentes tempos analisados (10 e 120 minutos) considerando o limite de confiança de 95%.

Para o tempo de 10 minutos (FIGURA 11a), entre os efeitos lineares analisados, a concentração inicial (Co(L)) foi o fator mais influente, com efeito padronizado de 8,84, seguida pela razão volume/massa (VM(L)), com 6,72. Já a temperatura (T(L)) apresentou efeito linear de apenas 0,53, abaixo do limite de significância ($p = 0,05$), o que indica que sua variação isolada não afetou de forma expressiva a capacidade de adsorção nesse intervalo de tempo.

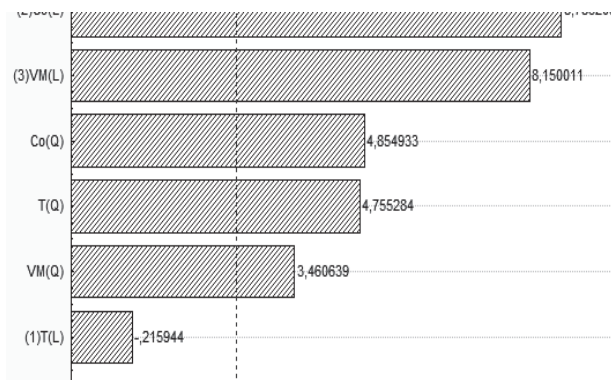
Para o tempo de 120 minutos, a concentração inicial (Co(L)) manteve-se como o fator linear mais influente na capacidade de adsorção, com efeito padronizado de 8,79, seguida pela razão volume/massa (VM(L)), com 8,15, ambos com significância estatística. A temperatura (T(L)), por outro lado, apresentou efeito negativo e não significativo ($-0,22$), ou seja, sua variação linear isolada não impactou de forma relevante o desempenho do processo também nesse estágio mais avançado da adsorção.

FIGURA 11 – EFEITOS DE C_0 , VM E T SOBRE A REMOÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DO EXTRATO DE ERVA-MATE

(a)



(b)

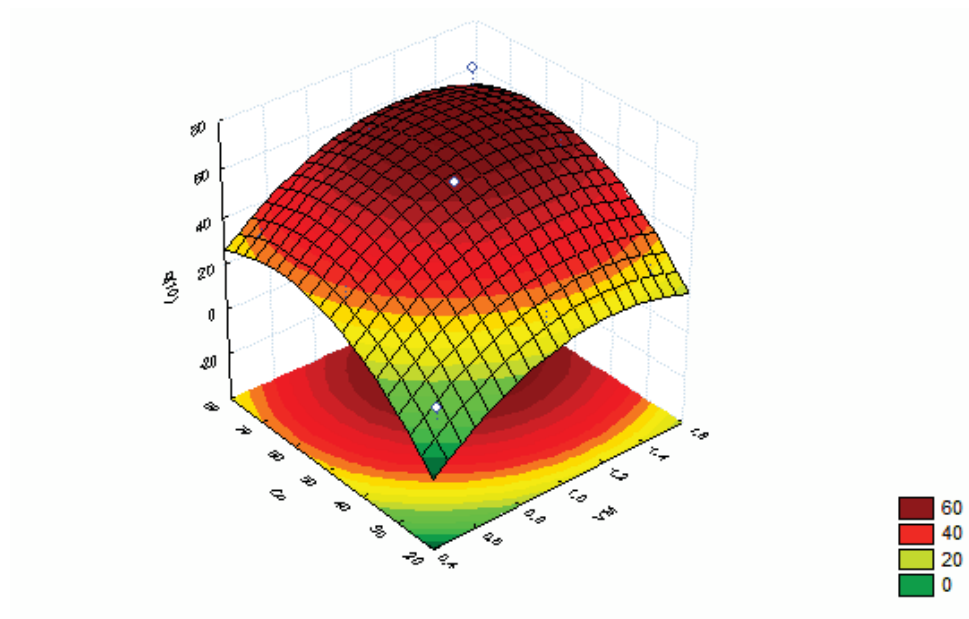


(a) $t = 10$ min; (b) $t = 120$ min

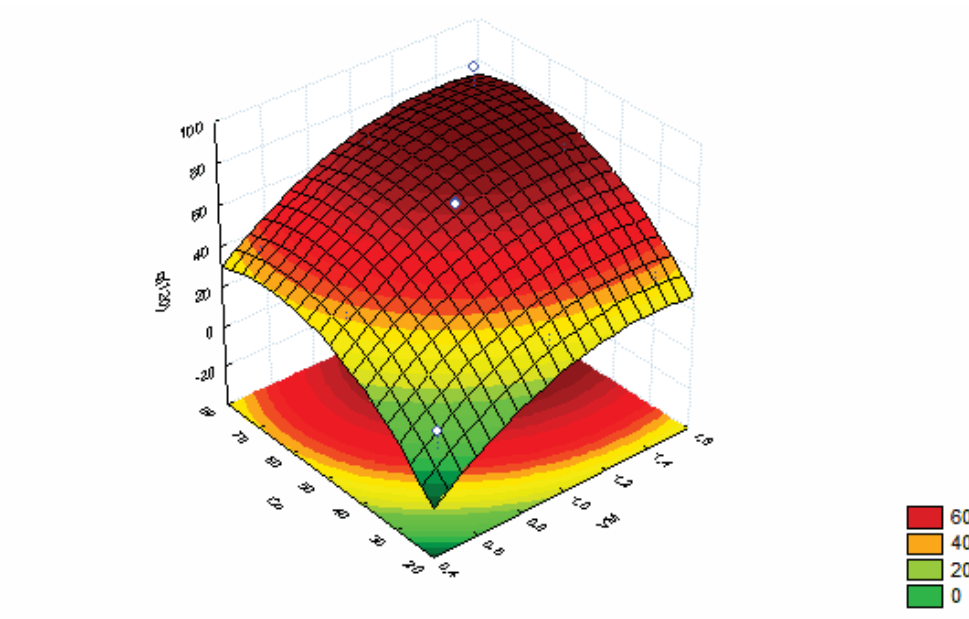
FONTE: A autora (2025).

FIGURA 12 - EFEITO DE C_0 E VM SOBRE A REMOÇÃO DE BIOATIVOS

(a)



(b)



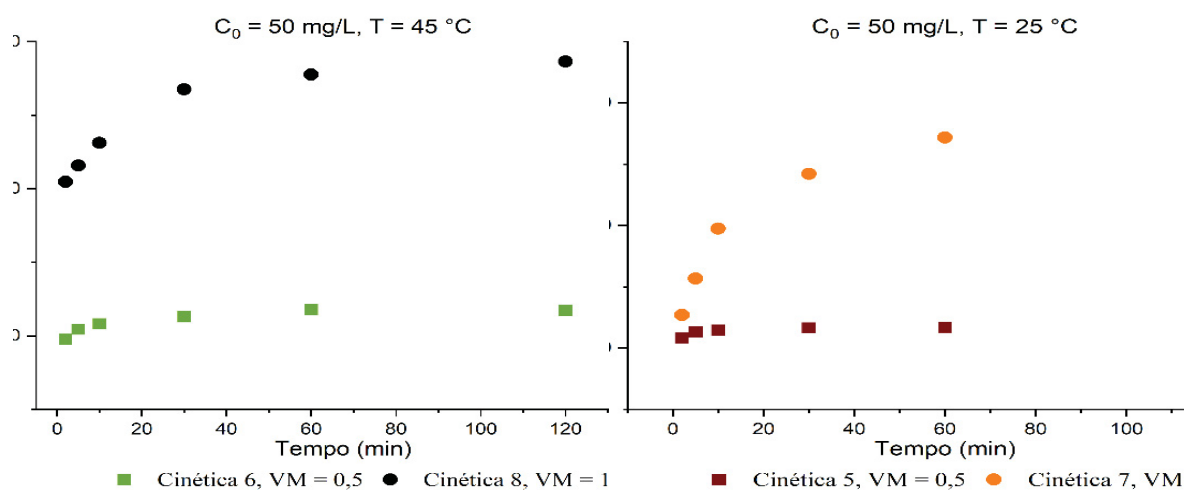
FONTE: A autora (2025).

A análise conjunta dos diagramas de Pareto e das superfícies de resposta, apresentadas nas FIGURA 11 e FIGURA 12, revela que a otimização da capacidade de adsorção é favorecida por concentrações iniciais elevadas (C_0 entre 50 e 60 $\text{mg}_{\text{EAG}}/\text{L}$) e razões volume/massa de adsorvente moderadas (VM entre 1 e 1,5). Condições que promovem maior eficiência no processo, maximizando a remoção dos compostos bioativos. Recomenda-se, portanto, operar o sistema nessas faixas para alcançar desempenho otimizado.

A interpretação dos diagramas de Pareto (FIGURA 11) indicou baixa relevância da

temperatura no processo de adsorção. Assim, as cinéticas foram organizadas de forma a isolar e comparar os efeitos das variáveis concentração inicial (C_0) e razão volume/massa (VM). Os gráficos de capacidade de adsorção ao longo do tempo revelaram os seguintes comportamentos: Para o efeito da razão volume/massa (VM), com $C_0 = 50 \text{ mg}_{\text{EAG}}/\text{g}$ e T constantes, o aumento de VM de 0,5 para 1,5 mL/mg_{ADS} levou a um ganho expressivo na capacidade de adsorção. Por exemplo, para VM = 0,5, a capacidade final passou de 23,44 para 57,30 mg_{EAG}/g_{ADS}; e para VM = 1,5, de 23,52 para 58,03 mg_{EAG}/g_{ADS}.

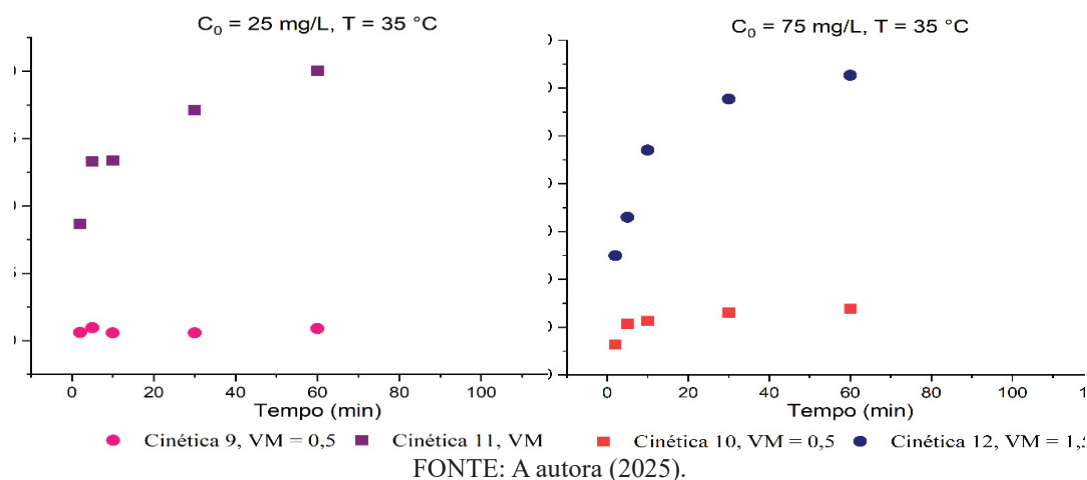
FIGURA 13 - CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS 5, 6, 7 E 8



FONTE: A autora (2025).

Para o efeito da concentração inicial (C_0), mantendo VM e T fixos, observa-se que a elevação de C_0 resultou em aumento significativo da capacidade final. Com VM = 0,5, a capacidade de adsorção passou de aproximadamente 10,80 mgEAG/gADS (gráfico à esquerda) para 31,19 mgEAG/gADS. De forma semelhante, com VM = 1,5, a capacidade aumentou de cerca de 33,92 mgEAG/gADS para 85,15 mgEAG/gADS, conforme gráficos da FIGURA 14, a seguir.

FIGURA 14 - CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS 9, 10 11 E 12



Os perfis cinéticos obtidos mostram que a adsorção de compostos bioativos do extrato de erva-mate em carvão ativado concentrou-se nas fases iniciais do processo, com aumento da quantidade de compostos bioativos adsorvidos nos primeiros 30 minutos, seguido por estabilização.

As cinéticas de adsorção foram avaliadas com base na recuperação e no aumento percentual da recuperação obtido em cada condição (TABELA 15). A análise foca nos efeitos da concentração inicial (C_0) e da razão volume/massa (VM) sobre a eficiência do processo.

TABELA 15 - RECUPERAÇÃO E AUMENTO PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO NAS CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS DA ERVA-MATE

Cinética	C_0 (mg _{EAG} /L)	VM	T (°C)	Recuperação (2 min)	Recuperação (120 min)	Aumento (pp)
1	25	1	25	47%	70%	23
2	25	1	45	60%	80%	19
3	75	1	25	46%	75%	29
4	75	1	45	45%	70%	25
5	50	0,5	25	85%	92%	7
6	50	0,5	45	75%	91%	16
7	50	1,5	25	26%	76%	50
8	50	1,5	45	57%	77%	20
9	25	0,5	35	83%	89%	6
10	75	0,5	35	68%	90%	21
11	25	1,5	35	51%	84%	33
12	75	1,5	35	40%	77%	37
13	50	1	35	57%	82%	25

Recuperação: razão entre as concentrações final e inicial de compostos fenólicos (% removido);
 Aumento percentual da recuperação: diferença absoluta entre as % de recuperação em 120 min e 2 min.
 FONTE: A autora (2025).

Dentre todas as condições avaliadas, as maiores recuperações foram obtidas com as cinéticas 5, 6, 9 e 11 com valores entre 89% e 92%, destacando o efeito positivo da redução da razão volume/massa ($VM = 0,5$) na eficiência do processo. Em especial, a cinética 5 ($C_o = 50 \text{ mg}_{\text{EAG}}/\text{L}$, $VM = 0,5$) apresentou a maior recuperação (92%) e menor aumento (+7 pp), com efetivo aproveitamento do adsorvente desde os tempos iniciais.

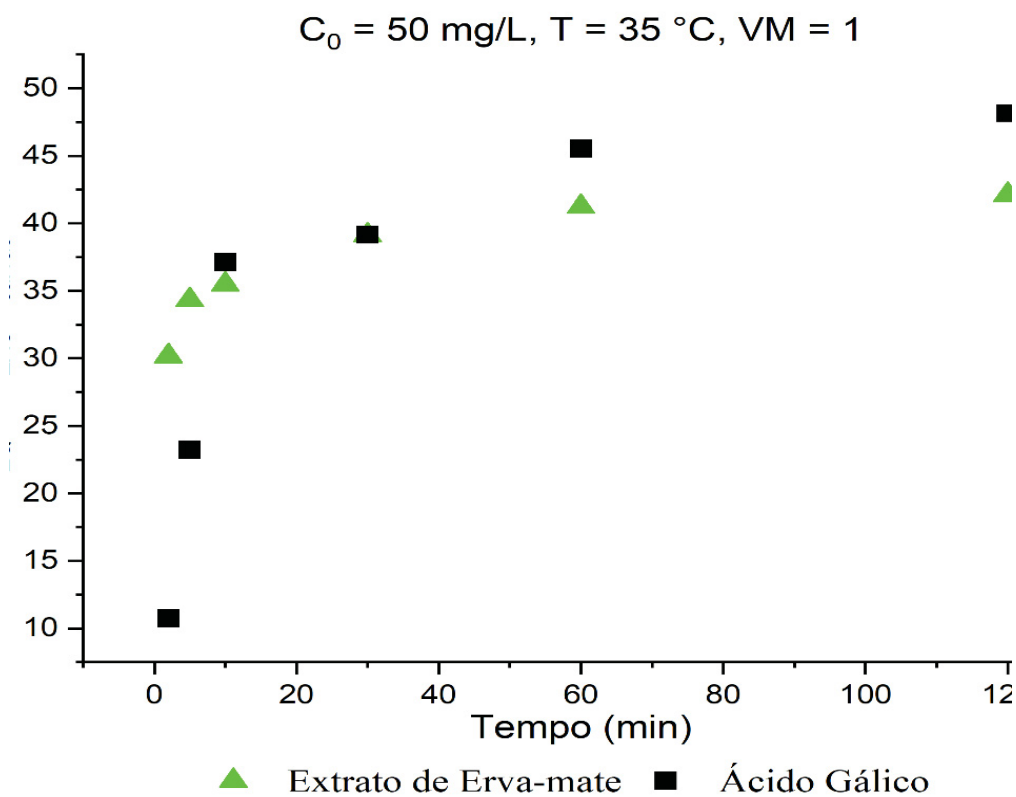
Quanto ao aumento percentual de recuperação de compostos bioativos do extrato por adsorção ao longo do tempo de operação em batelada, o maior ganho de eficiência foi observado na cinética 7, com +50 pontos percentuais (de 26% em 2 min para 76% em 120 min), evidenciando um processo cinético mais progressivo sob $VM = 1,5$. O sistema 12 também se destacou pela alta recuperação (77%) e aumento expressivo (+37 pp), indicando que altas concentrações iniciais ($C_o = 75 \text{ mg}_{\text{EAG}}/\text{L}$) podem favorecer a adsorção em tempos mais longos. Em contraste, a cinética 1 apresentou a menor recuperação (70%) reforçando que baixa concentração inicial e $VM = 1$ limitam o desempenho do sistema.

A comparação entre as curvas de adsorção da erva-mate (EM) e do ácido gálico (GAC), sob as mesmas condições operacionais, considerando o ponto central do delineamento ($T = 35^\circ\text{C}$, $C_o = 50 \text{ mg}_{\text{EAG}}/\text{L}$, $VM = 1$), revela diferenças importantes no comportamento cinético dos sistemas.

Nos primeiros minutos, ambos os compostos apresentam rápida adsorção, mas a erva-mate atinge maiores capacidades iniciais. No entanto, com o passar do tempo, o ácido gálico ultrapassa a EM, apresentando valores de capacidade superiores a partir de 60 minutos e se mantendo assim até 120 minutos.

Esse comportamento sugere que, apesar da fração fenólica presente na EM apresentar alta afinidade inicial com o adsorvente, o GAC apresenta uma cinética mais lenta, porém contínua, alcançando maior capacidade final de adsorção. Isso pode estar relacionado à sua estrutura molecular mais simples, que facilita a penetração nos poros do carvão ativado e sua difusão até os sítios ativos internos.

FIGURA 15 - CINÉTICAS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS NO PONTO CENTRAL



FONTE: A autora (2025).

4.2.3 Modelagem cinética de adsorção em modo de operação batelada

Os perfis cinéticos do processo de adsorção, obtidos para diferentes temperaturas, concentrações iniciais e razões volume-massa, foram ilustradas na seção 4.2.2 (FIGURA 13 13, FIGURA 14) e a modelagem cinética do processo de adsorção em modo batelada foi realizada para diferentes modelos, os parâmetros estão apresentados na TABELA 16.

Entre os modelos avaliados, os erros relativos variaram de 5,80% a 77,58% para pseudo-primeira ordem e 1,40% a 42,63% para pseudo-segunda ordem.

A modelagem matemática generalizada das cinéticas de adsorção foi empregada com o objetivo de descrever de forma abrangente o comportamento do processo sob diferentes condições operacionais. Utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), adaptados para incorporar os efeitos simultâneos da concentração inicial, razão sólido-líquido e temperatura, foi possível ajustar e prever a capacidade de adsorção ao longo do tempo.

TABELA 16 - PARÂMETROS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO

Modelo Cinético	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem	
Parâmetro Cinético	k_1 (min ⁻¹)	ER (%)	k_2 (min ⁻¹)	ER (%)
K1	1,22	12,87	0,27	6,38
K2	1,24	26,66	0,26	24,47
K3	0,95	22,65	0,14	13,91
K4	0,56	48,95	0,02	27,16
K5	0,55	40,53	0,02	24,76
K6	1,32	5,80	0,26	1,40
K7	1,00	19,67	0,10	12,01
K8	0,37	77,58	0,01	42,63
K9	0,72	46,64	0,02	31,72
K10	2,04	6,50	0,34	18,69
K11	0,80	16,11	0,05	4,84
K12	0,59	48,50	0,03	28,41
K13	0,43	58,93	0,00	27,34

FONTE: A autora (2025).

O estudo de adsorção avaliou a capacidade de adsorção em equilíbrio (q_{eq}) para os modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO) em diversas condições experimentais, conforme mostrado na TABELA 17. Os valores de K_{EQ} variaram, com faixas notáveis de 0,89 – 4,38 L/mg para o PFO e 1,44 – 5,48 L/mg para o PSO. O ponto central do delineamento experimental (experimento 13) foi utilizado para validar os modelos.

TABELA 17 - VALORES DE K_{EQ} PARA OS MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Experimento	T (°C)	C_0 (mg _{EAG} /L)	VM (mg _{ADS} /mL)	K_{eq}^* (PFO) (L/mg)
1	25	25	1,0	2,70
2	45	25	1,0	3,53
3	25	75	1,0	1,24
4	45	75	1,0	1,56
5	25	50	2,0	3,05
6	45	50	2,0	3,89
7	25	50	0,67	0,89
8	45	50	0,67	1,13
9	35	25	2,0	4,38
10	35	75	2,0	2,50
11	35	25	0,67	2,79
12	35	75	0,67	1,00

* K_{eq} segue a equação de Arrhenius

FONTE: A autora (2025).

O modelo PFO apresentou um erro médio maior (10,4%) em comparação ao modelo PSO (6,7%), conforme os parâmetros ajustados (TABELA 18 e TABELA 19).

TABELA 18 - PARÂMETROS AJUSTADOS PARA $k_{i,0}$ NOS MODELOS GERAIS PFO E PSO

Mo- delo	a	b	c	d	e	f	Ea (kJ/mol)
PFO	$9,99 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^{-3}$	$2,36 \times 10^{-3}$	100
PSO	$1,03 \times 10^{-3}$	$5,03 \times 10^{-3}$	$-6,96 \times 10^{-3}$	$2,32 \times 10^{-3}$	$2,96 \times 10^{-3}$	$3,44 \times 10^{-4}$	100

$$k_{i,0}(C_0, VM) = a + b \cdot C_0 + c \cdot C_0^2 + d \cdot SLR + e \cdot VM^2 + f \cdot C_0 \cdot VM$$

FONTE: A autora (2025).

TABELA 19 - PARÂMETROS AJUSTADOS PARA $K_{0,i}$ NOS MODELOS GERAIS PFO E PSO

Modelo	A1	A2	A3	A4	E (kJ/mol)
PFO	0,89	0,12	0,21	-0,05	9220,2
PSO	1,44	0,18	0,25	-0,07	4688,9

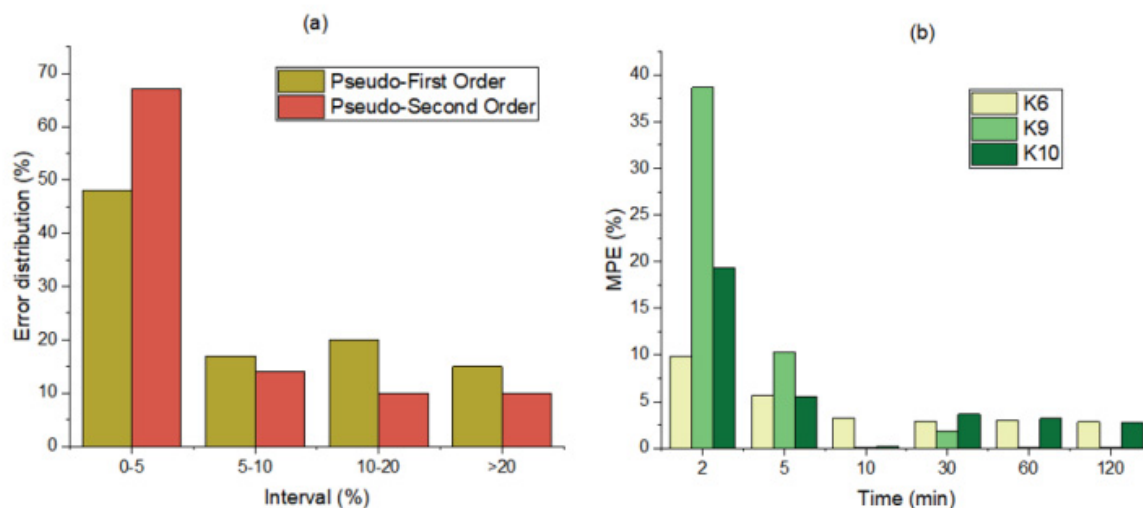
$$K_{0,i}(C_0, VM) = A_1 + A_2 \cdot C_0 + A_3 \cdot VM + A_4 \cdot C_0 \cdot VM$$

FONTE: A autora (2025).

Após a análise de 84 pontos de dados das cinéticas de adsorção, os erros foram calculados para cada modelo com a equação (14). O histograma na FIGURA 16a revela que o modelo PSO apresenta maior concentração de erros na faixa de 0–5%, indicando maior precisão em comparação ao modelo PFO. Embora ambos os modelos exibam distribuições semelhantes na faixa de 5–20% de erro, o modelo PFO apresenta uma proporção maior de erros acima de 20%. Essa observação ressalta que, embora ambos os modelos sejam aplicáveis, o modelo PSO demonstra maior confiabilidade e precisão para descrever o processo de adsorção nas condições estudadas.

Os desvios mais significativos nas medições cinéticas ocorrem nos estágios iniciais (2 a 10 minutos), como mostrado na FIGURA 16b, principalmente devido a atrasos na filtração após a adsorção. Esses atrasos impactam as medições em tempos curtos, causando erros relativos maiores. À medida que o processo avança, esse efeito diminui, e os erros tornam-se menos significativos nos estágios posteriores.

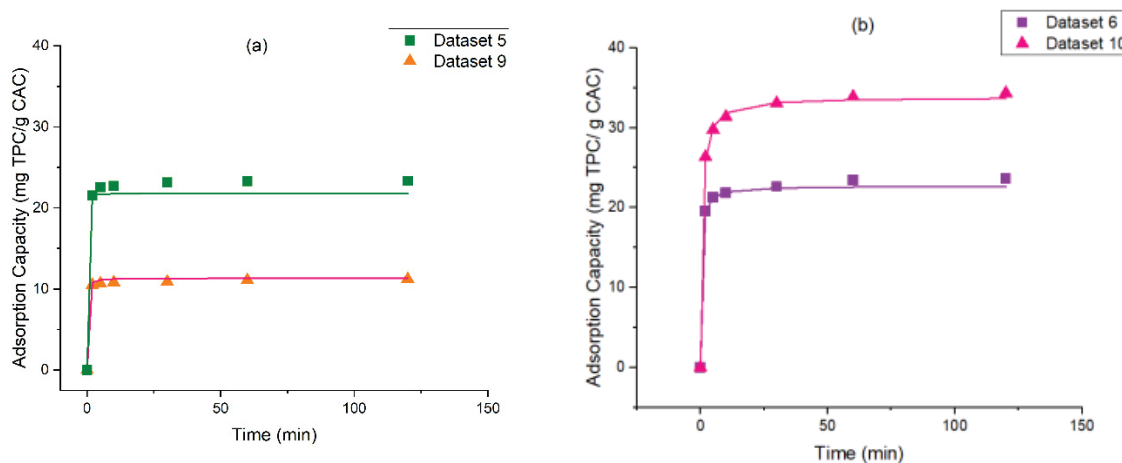
FIGURA 16 - HISTOGRAMAS DA DISTRIBUIÇÃO DE ERROS PARA TODOS OS DADOS (84 PONTOS) EM (a) E AO LONGO DO TEMPO PARA OS CONJUNTOS DE DADOS CINÉTICOS 6, 9 E 10 NO MODELO PSO (b)



FONTE: A autora (2025).

A maior capacidade de adsorção em equilíbrio (q_{eq}) foi observada no conjunto de dados cinéticos 8, conforme mostrado na FIGURA 17a, sob as condições de $C_0=75 \text{ mg}_{EAG}/\text{L}$, $VM = 1,5$ e 35°C , atingindo $58,42 \text{ mg}_{EAG}/\text{g}$. Esse conjunto de dados alcançou um ajuste de 92,7% ao modelo PSO, que, embora alto, não foi o maior entre os conjuntos. Os conjuntos de dados cinéticos 6 e 10 demonstraram a melhor aderência ao modelo PSO, com coeficientes de correlação de 98,8% e 98,5%, respectivamente, refletindo a robustez preditiva do modelo (FIGURA 17b). Por outro lado, o conjunto de dados 12 (FIGURA 17a), que registrou as maiores capacidades experimentais de adsorção ($86,21 \text{ mg}_{EAG}/\text{g}$ após 120 minutos), apresentou o menor ajuste, com um coeficiente de correlação de 67,8%, destacando a variabilidade de desempenho em certas condições experimentais.

FIGURA 17 - CAPACIDADES DE ADSORÇÃO: DADOS EXPERIMENTAIS E MODELO PSO. CONJUNTOS DE DADOS 12 E 8 (a) E CONJUNTOS DE DADOS 6 E 10 (b)



FONTE: A autora (2025).

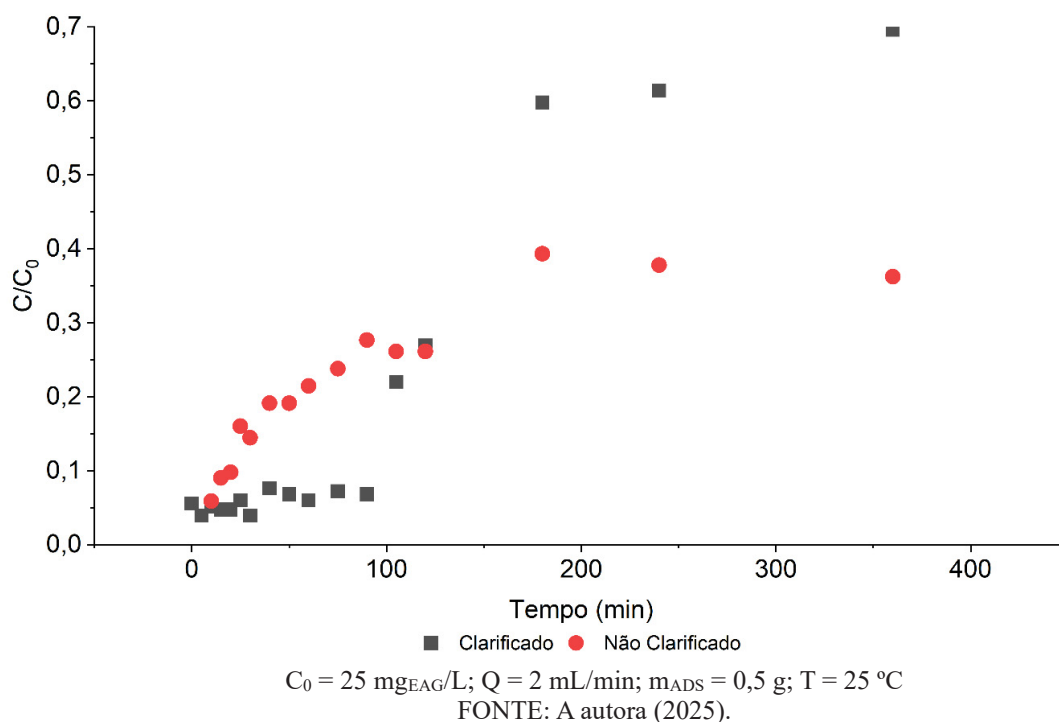
4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Nos estudos de adsorção em leito fixo, a clarificação prévia do extrato de erva-mate mostrou-se uma etapa essencial. Ao avaliar o efeito do processo de clarificação do extrato (3.2.3) sobre a eficiência da adsorção, observou-se que, em colunas com extrato não clarificado, como a coluna M1, houve significativa redução na capacidade de adsorção, indicando interferência dos sólidos presentes no extrato.

A ausência dessas interferências favorece um maior aproveitamento dos sítios ativos do adsorvente, possivelmente devido à remoção de sólidos suspensos que, além de obstruírem os poros e dificultarem a difusão interna, poderiam competir com os compostos fenólicos pelos sítios de adsorção.

O gráfico mostra os perfis de avanço da razão C/C_0 para extratos clarificados (azul) e não clarificados (laranja) em sistema de leito fixo operando sob as mesmas condições. O extrato não clarificado apresentou avanço mais precoce da frente de adsorção, com C/C_0 atingindo $\sim 0,3$ nos primeiros 100 minutos e permanecendo elevado ao longo do tempo. Já o extrato clarificado exibiu menores concentrações relativas, com transição mais gradual e desempenho adsorptivo superior.

FIGURA 18 - COMPARATIVO DE CURVAS DE RUPTURA PRÉ E PÓS PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO



A adsorção dos compostos bioativos do extrato clarificado de erva-mate em leito fixo de carvão ativado foi realizada variando parâmetros operacionais (vazão de alimentação e massa de carvão contida no leito fixo) para verificar seus efeitos nas curvas de ruptura. Os parâmetros operacionais calculados em cada ensaio estão apresentados nas tabelas abaixo (TABELA 20 e TABELA 21).

TABELA 20 - PARÂMETROS OPERACIONAIS UTILIZADOS PARA A ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM LEITO FIXO RECHEADO COM CARVÃO ATIVADO

Ensaio	Q (mL/min)	Co (mg _{EAG} /L)	m _{adsorvente} (g)	Z (cm)
1	2	24,59	0,50	1,0 cm
2	2	24,93	1,50	1,5 cm
3	8	24,59	0,50	1,0 cm
4	8	24,59	1,5	1,5 cm
5	5	24,93	1,0	1,25 cm

Diâmetro interno da coluna: 20 mm; Temperatura: 25 °C; Concentração inicial: 25 mg_{EAG}/L;

Área da coluna: $3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$; Porosidade: 0,25

FONTE: A autora (2025).

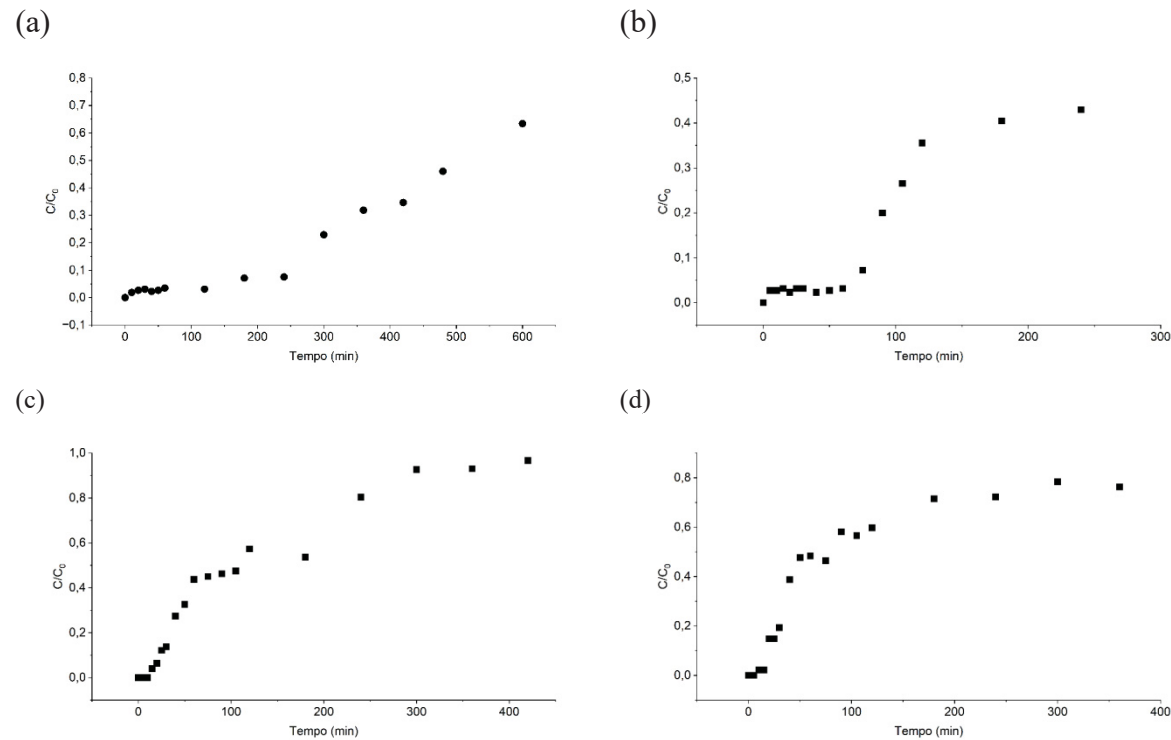
TABELA 21 - PARÂMETROS CALCULADOS PARA A ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Ensaio	Vazão volumétrica (m³/min)	Velocidade intersticial (m/min)	Altura coluna (m)
1	2.10 ⁶	0,03	0,01
2	2.10 ⁶	0,03	0,015
3	8.10 ⁶	0,10	0,01
4	8.10 ⁶	0,10	0,015
5	5.10 ⁶	0,06	0,0125

FONTE: A autora (2025).

A FIGURA 19 apresenta as curvas de ruptura obtidas.

FIGURA 19 - CURVAS DE RUPTURA DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS DO EXTRATO DE ERVA-MATE EM LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO



(a) Ensaio 2; $Q = 2 \text{ mL/min}$, $m = 1,5 \text{ g}$, $Z = 1,5 \text{ cm}$;
(b) Ensaio 3; $Q = 8 \text{ mL/min}$, $m = 0,5 \text{ g}$, $Z = 1,0 \text{ cm}$;
(c) Ensaio 4; $Q = 8 \text{ mL/min}$, $m = 1,5 \text{ g}$, $Z = 1,5 \text{ cm}$;
(d) ensaio 5; $Q = 5 \text{ mL/min}$, $m = 1,0 \text{ g}$, $Z = 1,25 \text{ cm}$.
FONTE: A autora (2025).

O efeito das variáveis foi avaliado nos tempos de 30 e 120 minutos, representados pela TABELA 22.

TABELA 22 - C/C_0 NOS TEMPOS DE 30 E 120 min

m (g)	Q (mL/min)	C/C ₀ (30min)	C/C ₀ (120min)
0,5	2	0,0614	0,2761
1,5	2	0,0263	0,0343
0,5	8	0,0320	0,3645
1,5	8	0,1341	0,5211
1	5	0,1927	0,5976

FONTE: A autora (2025).

Conforme evidenciado pelos resultados experimentais, a massa de adsorvente presente no leito (m), a vazão de alimentação (Q) e a interação entre essas variáveis tiveram efeito significativo sobre a relação C_t/C_0 . A vazão de alimentação apresentou efeito positivo, enquanto a massa de adsorvente teve efeito negativo. Ou seja, quanto maior a vazão, maior o valor de C_t/C_0 e, conseqüentemente, maior a concentração de compostos bioativos na saída da coluna; por outro lado, quanto maior a massa de adsorvente, menor a concentração residual. Este comportamento é esperado, visto que o aumento da vazão reduz o tempo de residência da solução no leito, dificultando a adsorção, enquanto o aumento da massa proporciona maior área superficial disponível e maior capacidade de retenção dos compostos.

Observa-se que a influência dessas variáveis é mais expressiva em tempos iniciais, como aos 30 minutos, quando o leito ainda está longe da saturação. Nessas condições, a eficiência da adsorção responde fortemente às alterações operacionais, especialmente à redução da vazão e ao aumento da massa. Em contrapartida, aos 120 minutos, com o leito já mais saturado, o efeito das variáveis operacionais se torna menos pronunciado, uma vez que a capacidade de adsorção já se encontra parcialmente comprometida. Esse comportamento sugere que, em aplicações práticas, ajustes finos das variáveis operacionais são mais eficazes em estágios iniciais do processo, permitindo otimizar a captura de compostos fenólicos antes que o leito alcance a saturação.

Foram realizados os ajustes de três modelos matemáticos (Yan, Bohart-Adams e Klinkenberg) aos dados experimentais e os resultados estão apresentados na TABELA 23.

O modelo de Yoon-Nelson apresentou os melhores ajustes, com erros relativos entre 11,2% e 17,2%, especialmente em vazão baixa ($Q = 2 \times 10^{-3}$ L/min). O modelo de Yan teve os piores desempenhos, com ER chegando a 37,5%. O modelo de Bohart-Adams teve desempenho variável, com bons ajustes em baixa vazão (ER de 7,2%), mas até 38,8% em outras condições. O parâmetro q_{TH} aumentou conforme a massa, como esperado. O modelo de Klinkenberg teve desempenho intermediário, com eficiência de remoção entre 21,5% e 37,0%. Os parâmetros Ka

e K_e aumentaram com a vazão, refletindo a influência operacional.

TABELA 23 - PARÂMETROS DOS MODELOS DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM LEITO FIXO

Modelo	Ensaio	M (g)	Q ×10 ³ (L/min)	Parâmetros			
				kyn (min-1)	Tau (min)	ER	
Yoon-Nelson	1	0,5	2	1,16×10 ⁻²	274,17	17,2%	
	2	1,5	2	7,81×10 ⁻³	503,79	11,3%	
	3	0,5	8	1,53×10 ⁻²	255,74	25,0%	
	4	1,5	8	3,59×10 ⁻²	95,65	25,2%	
	5	1,0	5	5,17×10 ⁻²	76,22	38,8%	
Yan				a	qyan (mg/g)	ER	
	1	0,5	2	1,13	44,30	33,8%	
	2	1,5	2	0,92	84,03	36,1%	
	3	0,5	8	1,40	180,03	37,5%	
	4	1,5	8	1,71	12,92	11,2%	
	5	1,0	5	1,75	9,71	23,4%	
Bohart-Adams				kth (L/min)	qth (mg/g)	ER	
	1	0,5	2	4,55×10 ⁻⁴	27,96	7,2%	
	2	1,5	2	3,12×10 ⁻⁴	16,80	11,3%	
	3	0,5	8	3,56×10 ⁻⁴	167,64	30,9%	
	4	1,5	8	1,43×10 ⁻³	12,76	25,2%	
	5	1,0	5	1,82×10 ⁻³	10,53	38,8%	
Klinkenberg				Ka (min-1)	Ke	Epsi- lon	ER
	1	0,5	2	8,13×10 ⁻³	394,11	3,78	21,3%
	2	1,5	2	8,10×10 ⁻³	355,29	5,08	24,2%
	3	0,5	8	1,33×10 ⁻²	824,33	3,24	139,7%
	4	1,5	8	8,31×10 ⁻²	172,70	6,34	21,2%
	5	1,0	5	7,67×10 ⁻²	141,12	6,37	31,0%

FONTE: A autora (2025).

As curvas dos modelos, juntamente com os dados experimentais, estão plotadas nos gráficos da figura abaixo (FIGURA 20). É importante observar que as curvas obtidas não apresentaram o formato característico das curvas de ruptura. Os desvios observados nos ensaios podem estar relacionados à dispersão axial e radial no escoamento do leito poroso, o que teria impactado a transferência de massa e dificultado a interpretação direta dos dados.

O coeficiente de dispersão longitudinal D_L (TABELA 24) aumentou com a vazão, variando de $1,61 \times 10^{-5}$ a $6,08 \times 10^{-5}$ m²/s, indicando que a dispersão axial não é desprezível no leito. O aumento de D_L com a vazão sugere que o transporte axial contribui para os desvios observados nos perfis de concentração, enquanto a massa de adsorvente não apresenta efeito

significativo sobre a dispersão. O número de Reynolds permanece no intervalo 10–100 para todos os casos, confirmando regime de transição (laminar para turbulento). Há, portanto, influência relevante da dispersão axial.

TABELA 24 - RESULTADOS DE REYNOLDS E PECLET PARA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

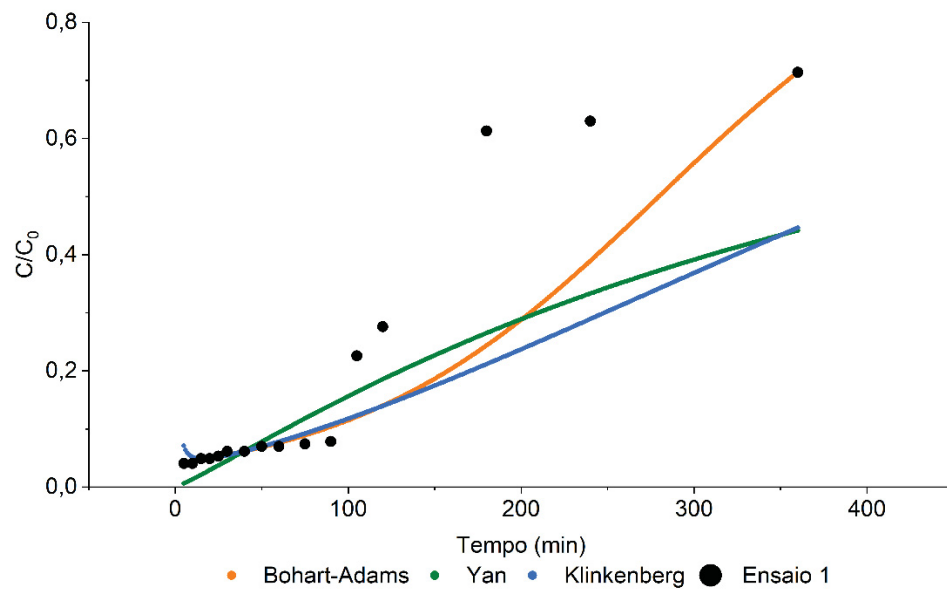
Vazão (L/min)	m _{ADS} (g)	Vazão (m ³ /s)	v _{int} (m/s)	Re	Pe	D _L (m ² /s)
2.10 ⁻³	0,5	1,20.10 ⁻⁴	1,53	15,39	0,854	1,61.10 ⁻⁵
2.10 ⁻³	1,5	1,20.10 ⁻⁴	1,53	15,39	0,854	1,61.10 ⁻⁵
8.10 ⁻³	0,5	4,80.10 ⁻⁴	6,11	61,55	0,905	6,08.10 ⁻⁵
8.10 ⁻³	1,5	4,80.10 ⁻⁴	6,11	61,55	0,905	6,08.10 ⁻⁵
5.10 ⁻³	1,00	3,00.10 ⁻⁴	3,82	38,47	0,884	3,89.10 ⁻⁵

FONTE: A autora (2025).

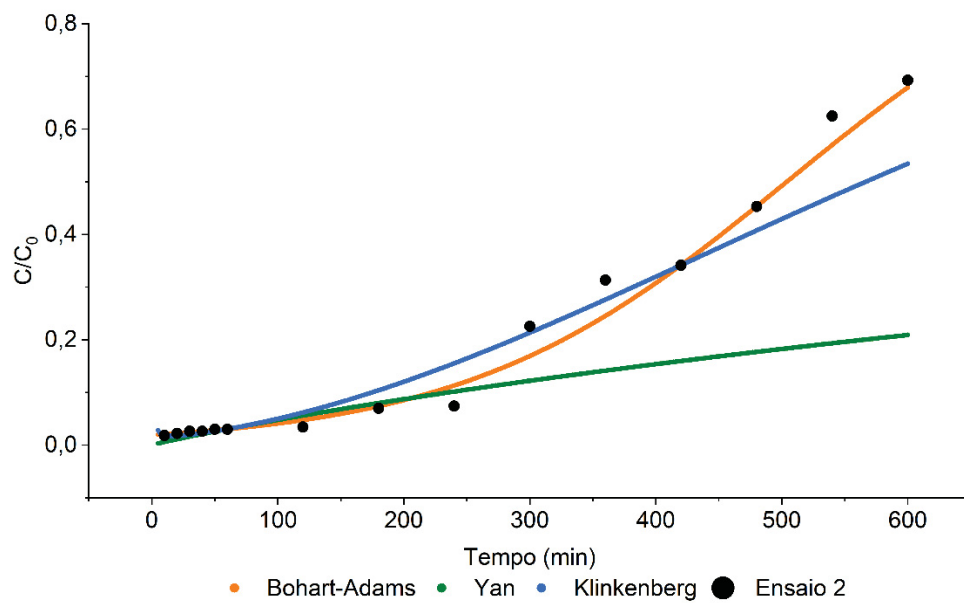
Diante das limitações observadas nas curvas de ruptura e por ser mais estável e representativa para fins de dimensionamento prático de sistemas de adsorção em escala real, a discussão a seguir adota uma abordagem centrada na região inicial da curva, em que C/C_0 varia entre 5% e 10% e o comportamento é aproximadamente linear. Em seguida, será apresentado o melhor cenário de modelagem para o Ensaio 1 (FIGURA 21), utilizando como critério a presença de maior número de pontos experimentais na faixa ajustada e menor erro de predição dos modelos.

FIGURA 20 - CURVAS DE RUPTURA E MODELAGENS CINÉTICAS

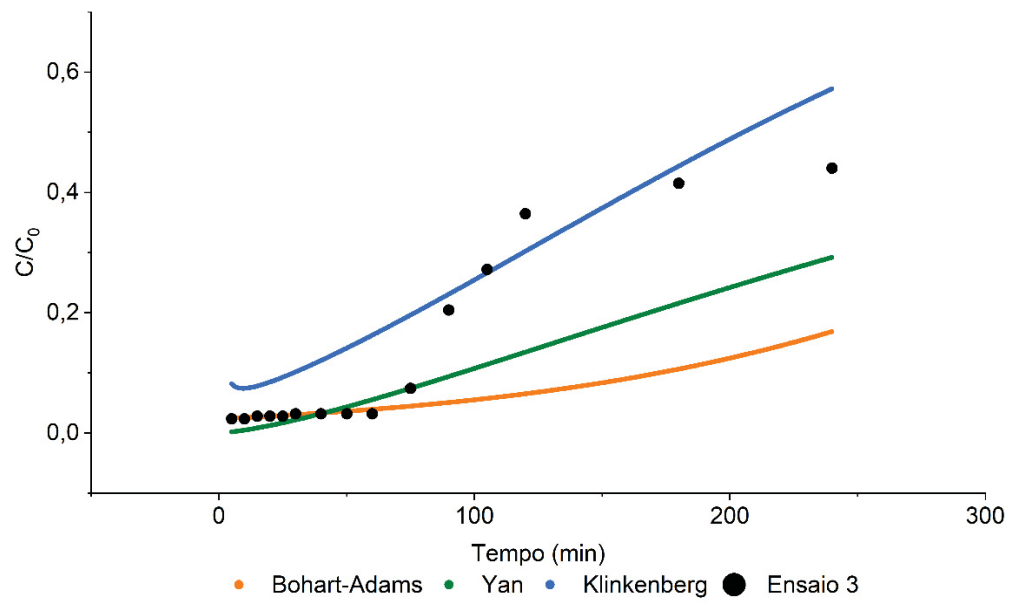
(a)



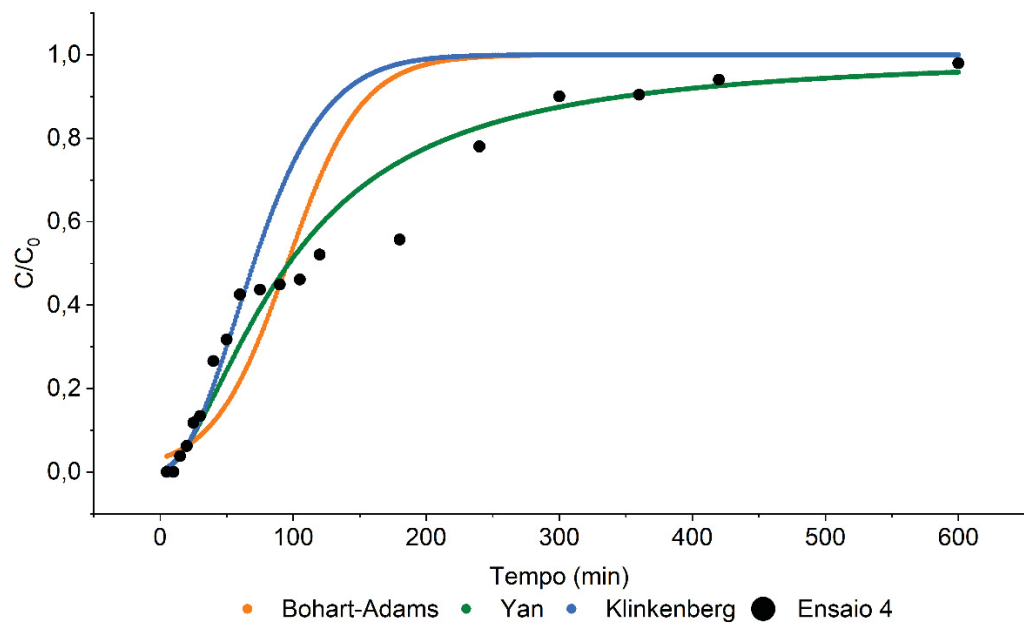
(b)



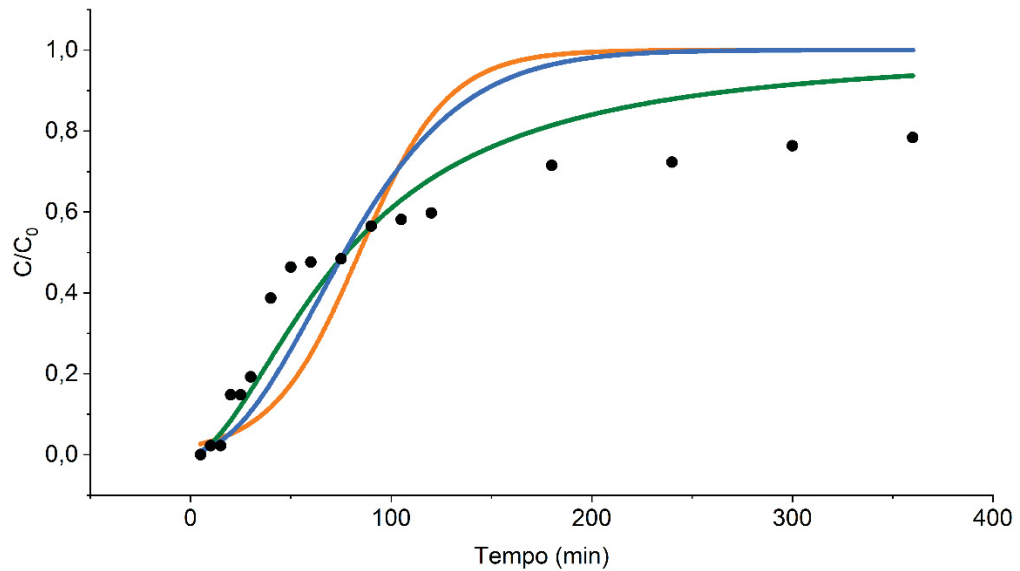
(c)



(d)



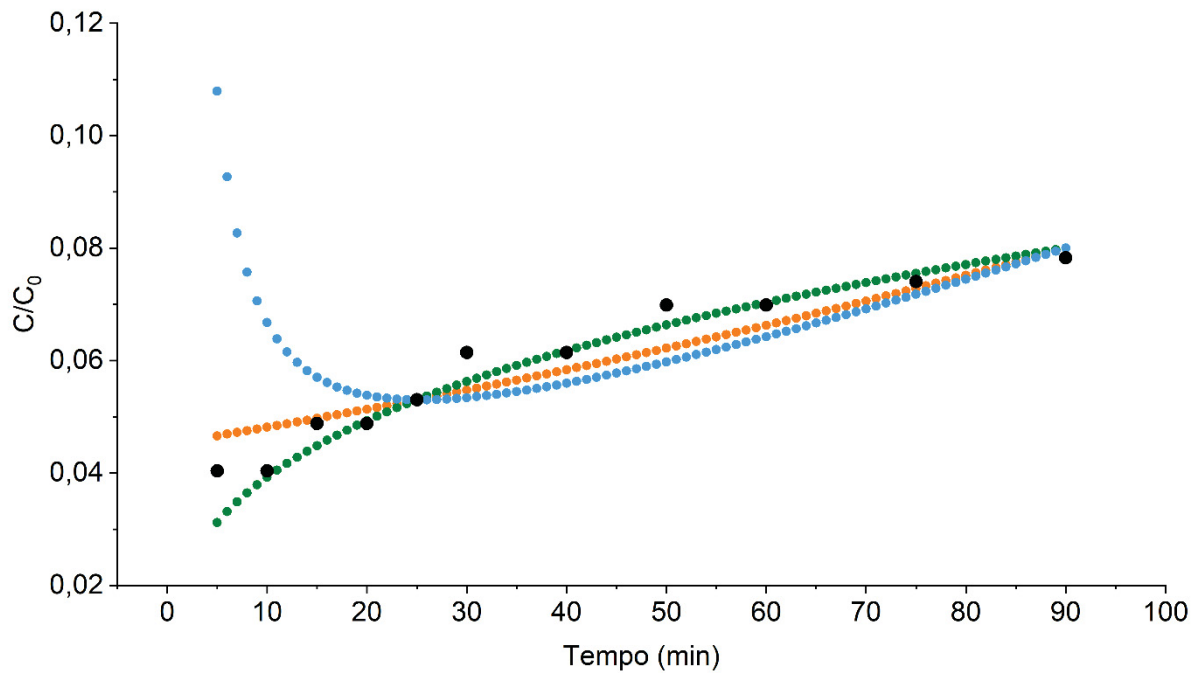
(e)



- (a) Ensaio 1: $Q = 2$ mL/min; $m = 0,5$ g; $Z = 1,0$ cm
 (b) Ensaio 2: $Q = 2$ mL/min; $m = 1,5$ g; $Z = 1,5$ cm;
 (c) Ensaio 3: $Q = 8$ mL/min; $m = 0,5$ g; $Z = 1,0$ cm;
 (d) Ensaio 4: $Q = 8$ mL/min; $m = 1,5$ g; $Z = 1,5$ cm;
 (e) ensaio 5: $Q = 5$ mL/min; $m = 1,0$ g; $Z = 1,25$ cm.

FONTE: A autora (2025).

FIGURA 21 - REGIÃO INICIAL DA CURVA DE RUPTURA DO ENSAIO 1



Ensaio 1: $Q = 2$ mL/min; $m = 0,5$ g; $Z = 1,0$ cm

FONTE: A autora (2025).

4.4 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

4.4.1 Estudos de dessorção empregando água em diferentes pH e solução simulada de saliva

A liberação de compostos bioativos em solução simulada de saliva (SSF) variou pouco ao longo do tempo, com valores médios entre 1,45% (2 min) e 1,75% (15 min), conforme TABELA 25. No entanto, o teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) indicou que essas diferenças não são estatisticamente significativas na maioria dos intervalos, com sobreposição de grupos em praticamente todos os tempos analisados. Embora o valor mais alto tenha sido observado aos 15 minutos, não se pode afirmar ganho significativo em relação aos tempos de 10 ou 20 minutos, que apresentaram médias muito próximas (1,64% e 1,61%, respectivamente).

TABELA 25 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO AO LONGO DO TEMPO EM SSF

Tempo (min)	2	5	10	15	20
D (%)	1,45% $\pm$ 0,13 ^a	1,59% $\pm$ 0,01 ^{a,b}	1,64% $\pm$ 0,05 ^b	1,75% $\pm$ 0,06 ^b	1,61% $\pm$ 0,04 ^{a,b}

Solvente: solução simulada de saliva produzida segundo metodologia INFOGEST;

Condições: pH = 6,0; T = 37 °C; m_{ADS} = 50 mg; V = 10 mL.

D (%) - Eficiência de dessorção: m_{EAG, desorvida}/m_{EAG, retida}

FONTE: A autora (2025).

Esse comportamento sugere que a liberação de compostos bioativos no pH da saliva é limitada, sem evidência clara de dessorção efetiva ao longo do tempo. A baixa porcentagem de liberação, mesmo após 20 minutos, indica que o sistema não é eficaz para aplicações que demandam liberação controlada de compostos bioativos em meio oral. O resultado reforça que, nas condições simuladas de pH salivar, os compostos permanecem fortemente adsorvidos ao carvão ativado, não atingindo níveis maiores de biodisponibilidade.

Com base nos dados obtidos após 1 hora de imersão em diferentes pHs, é possível observar um aumento progressivo na liberação de compostos fenólicos com o aumento da alcalinidade da solução, conforme TABELA 26. Os percentuais médios de liberação variaram de 1,18% em pH 2 até 2,59% em pH 10. Apesar do crescimento gradual, os testes estatísticos de Tukey ($\alpha = 0,05$) revelam que apenas o pH 10 apresentou diferença significativa em relação aos demais, compondo um grupo distinto ("b"), enquanto todos os demais pHs (2 a 8) compõem um grupo homogêneo ("a").

TABELA 26 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO EM DIFERENTES pHs

pH	2	4	6	8	10
D (%)	1,18% ± 0,14 ^a	1,27% ± 0,40 ^a	1,37% ± 0,08 ^a	1,63% ± 0,18 ^a	2,59% ± 0,37 ^b

Solvente: água, HCl e NaOH;

Condições: T = 37 °C; m_{ADS} = 50 mg; V = 10 mL, agitação de 250 rpm por 1h.

D (%) - Eficiência de dessorção: $m_{\text{EAG, dessorvida}}/m_{\text{EAG, retida}}$

FONTE: A autora (2025).

Esses resultados indicam que a dessorção dos compostos fenólicos no intervalo de pH ácido a neutro é limitada, evidenciando a retenção dos compostos bioativos no adsorvente. A dessorção mais expressiva ocorreu em pH 10, mas ainda resultou em liberação inferior a 3%.

Os baixos percentuais de dessorção em pH fisiológico indicam forte estabilidade das ligações entre os compostos fenólicos e a superfície do carvão ativado, sustentadas principalmente por pontes de hidrogênio e interações π - π . A ausência de variação significativa com o pH sugere que as espécies iônicas dos fenólicos permanecem fortemente retidas, possivelmente devido à similaridade de polaridade entre adsorvente e adsorvato.

O sistema não apresenta desempenho compatível com aplicações em liberação controlada de compostos fenólicos, especialmente em condições fisiológicas (como pH salivar ou gástrico). A presença de água reduz significativamente a eficiência da dessorção, independentemente do pH, destacando a limitação do carvão ativado, nas condições estudadas, como veículo de liberação oral, gástrica e intestinal desses compostos bioativos.

4.4.2 Estudo com diferentes solventes

De forma consistente com as evidências de Miranda (2024), os resultados mostraram que, na dessorção em solução simulada de saliva (SSF), a recuperação máxima de compostos fenólicos foi de apenas 2,59%, reforçando a baixa eficiência da água como solvente nesse tipo de material e a necessidade de explorar alternativas mais eficazes.

A análise estatística por ANOVA seguida do teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) revelou diferenças significativas entre os solventes quanto à eficiência de dessorção dos compostos bioativos. Os resultados para todos os solventes testados estão apresentados na TABELA 27. O pentanol apresentou a maior eficiência de dessorção de compostos bioativos adsorvidos em carvão ativado ($97,06 \pm 0,02\%$), sendo estatisticamente superior a todos os demais solventes. Esse desempenho pode ser atribuído ao seu caráter moderadamente apolar, que favorece a extração de fenólicos menos polares presentes na matriz.

O lactato de etila ($75,06 \pm 0,01\%$) também apresentou bom desempenho, diferindo

significativamente apenas dos solventes identificado pelo grupo *b* no teste de Tukey (acetato de etila e acetato de pentila), que apresentaram recuperações semelhantes e inferiores. Há, portanto, evidência de que a polaridade do solvente influencia a eficiência da dessorção, destacando a importância da sua escolha adequada em estratégias de concentração de compostos bioativos.

TABELA 27 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO EM DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS

Solvente	D (%)
Lactato de etila	75,06 ± 0,82 ^a
Acetato de etila	60,64 ± 0,36 ^b
Pentanol	97,06 ± 1,50 ^c
Etanol	74,36 ± 0,91 ^a
Acetato de pentila	61,79 ± 1,17 ^b
Acetona	64,71 ± 0,52 ^d
Álcool isopropílico	17,48 ± 1,24 ^e

Condições: VM = 1; T = 25 °C; agitação de 250 rpm por 1h.

D (%) - Eficiência de dessorção: $m_{\text{EAG, dessorvida}}/m_{\text{EAG, retida}}$

FONTE: A autora (2025).

A diferença de desempenho entre os álcoois na dessorção de compostos bioativos pode ser atribuída ao equilíbrio entre polaridade e hidrofobicidade, comprimento da cadeia carbônica e estrutura molecular.

O pentanol, com cadeia mais longa e caráter mais apolar, favorece a solubilização de compostos fenólicos menos polares, resultando em maior eficiência. Já o isopropanol, apesar de ser um álcool, possui estrutura ramificada e menor compatibilidade com esses compostos, apresentando baixo desempenho (17,48%). Além da polaridade, fatores como viscosidade, tensão superficial e difusão nos poros do adsorvente também influenciam significativamente a eficiência do processo.

A eficiência de dessorção variou conforme a polaridade e estrutura molecular dos solventes, evidenciando que a solubilidade seletiva dos compostos fenólicos é determinante. Solventes de polaridade intermediária, como o etanol e o lactato de etila, promoveram maior recuperação por quebra de ligações de hidrogênio e redução da energia de interação π - π , enquanto solventes muito apolares (como pentanol) favoreceram a dessorção de compostos menos polares, o que explica sua alta eficiência.

Ao utilizar esses solventes, é possível planejar a sua remoção por evaporação após a dessorção, possibilitando a concentração do extrato e eventualmente a reutilização do solvente em ciclos subsequentes. (Poole, 2005; Reichardt, 2002; Snyder & Kirkland, 1979).

4.4.3 Estudo de temperatura

Embora o teste de Tukey ($\alpha = 0,05$) aponte diferenças estatísticas entre as temperaturas, o aumento percentual na recuperação de compostos fenólicos não foi significativo do ponto de vista prático. A elevação da temperatura de 25 °C para 55 °C resultou em uma redução de eficiência de aproximadamente 6,7%, o que indica que o aumento térmico não proporcionou ganhos expressivos no processo de dessorção em pentanol. Os resultados estão apresentados na TABELA 28.

TABELA 28 - RESULTADOS DE EFICIÊNCIA DE DESSORÇÃO EM PENTANOL EM DIFERENTES TEMPERATURAS

Temperatura (°C)	25	35	45	55
D (%)	97,06 ± 1,50 ^a	85,46 ± 1,42 ^b	85,72 ± 1,12 ^b	90,59 ± 1,35 ^c

Condições: VM = 1; agitação de 250 rpm por 1h.

D (%) - Eficiência de dessorção: $m_{EAG, \text{dessorvida}}/m_{EAG, \text{retida}}$

FONTE: A autora (2025).

A maior recuperação foi observada a 25 °C (97,06 ± 0,02%). Entre 35 °C e 45 °C, os valores foram semelhantes (85,46 ± 0,01% e 85,72 ± 0,01%), pertencendo ao mesmo grupo estatístico, enquanto a 55 °C observou-se um leve aumento (90,59 ± 0,01%), que, embora estatisticamente distinto, permanece próximo em termos absolutos, com desvios padrão reduzidos.

A temperatura exerceu influência limitada, indicando que o processo de dessorção é controlado por equilíbrio químico e não por difusão. A estabilidade térmica dos compostos sugere ausência de degradação significativa, o que é desejável para preservar a bioatividade do extrato.

Assim, os dados indicam que, apesar da influência da temperatura, o sistema apresenta relativa estabilidade na faixa de 25–55 °C, o que pode ser vantajoso para aplicações industriais com menor controle térmico.

4.4.4 Avaliação do processo de concentração

Para a avaliação do processo de concentração, foi escolhido o etanol como solvente de dessorção em vez do pentanol, devido à sua maior disponibilidade e menor custo, embora o pentanol possa apresentar eficiência de dessorção superior. Essa escolha permite um balanço mais favorável entre desempenho do processo e viabilidade econômica, então foi avaliado o

efeito do volume de solvente (Etanol) utilizado sobre a recuperação dos compostos bioativos.

Partiu-se de um extrato aquoso de erva-mate contendo 21,7 mg_{EAG}/L, que foram submetidos a adsorção (100 mL de extrato de erva-mate em 100 mg de carvão). O carvão ativado contendo compostos bioativos adsorvidos, foi submetido a dessorção empregando diferentes volumes de solvente (10 a 50 mL), obtendo extratos em fase alcoólica em diferentes concentrações, como exposto na TABELA 29.

TABELA 29 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO

V/M	V _{etanol} (mL)	C _f (mg _{EAG} /L)	GC	D (%)
0,1	10	61,6	2,84	40,7
0,2	20	33,3	1,53	43,9
0,3	30	31,2	1,44	61,8
0,4	40	32,7	1,51	86,2
0,5	50	28,1	1,30	92,7

Condições: C₀ = 21,7 mg_{EAG}/L, m_{ADS} = 100 mg; VM = 1; T = 25 °C.

GC - Grau de concentração: C_{fEAG, EtOH}/ C_{0EAG, H2O}

D (%) - Eficiência de dessorção: m_{EAG, dessorvida}/m_{EAG, retida}

FONTE: A autora (2025).

Observa-se que, ao empregar volumes inferiores de solvente (10 mL), a concentração final da solução dessorvedora foi de 61,6 mg_{EAG}/L, resultando em um grau de concentração de 2,5 vezes em relação a solução de extrato aquoso de erva-mate inicial. Desta forma, a solução final possui concentração superior a do extrato original da etapa de extração sólido-líquido. Entretanto, a recuperação dos compostos fenólicos retidos no carvão ativado foi baixa, com eficiência de apenas 40,75%. Embora tenha sido possível concentrar o extrato de 21,7 mg_{EAG}/L em fase aquosa para 61,6 mg_{EAG}/L em fase etanólica usando apenas o processo de adsorção em carvão ativado seguido de dessorção em etanol, as perdas de compostos bioativos foram significativas.

Em contraponto, ao adotar volumes maiores de solvente de dessorção, observa-se comportamento oposto: para 50 mL de etanol, a concentração final de compostos bioativos na solução dessorvedora foi de 28,1 mg_{EAG}/L, correspondendo a um grau de concentração de apenas 1,14 (de 21,7 mg_{EAG}/L em fase aquosa para 28,1 mg_{EAG}/L em fase etanólica) enquanto a recuperação de compostos bioativos presentes no carvão ativado foi de 92,7%.

O aumento da eficiência de recuperação com o volume de solvente demonstra que o processo é governado pela relação entre a solubilidade dos fenólicos e a saturação da fase líquida, sendo a dessorção dependente da razão solvente/massa adsorvida. Quimicamente, isso

reflete o deslocamento do equilíbrio de adsorção–dessorção pela diluição do meio e consequente redução das forças intermoleculares, favorecendo a liberação dos compostos bioativos.

Nesse contexto, o procedimento consiste em transferir os compostos bioativos do extrato aquoso para uma fase alcoólica mais volátil, o que reduz a energia necessária para a evaporação e a concentração do extrato. A redução do volume de solvente a ser evaporado, e maior volatilidade do etanol em comparação à água, contribuem para a economia de energia utilizada. Assim, mesmo que a concentração final do extrato não seja muito superior à inicial (21,7 mg_{EAG}/L em extrato aquoso no início para 28,1 mg_{EAG}/L no extrato etanólico ao final), o processo se mostra potencialmente mais econômico e eficiente para a recuperação dos compostos bioativos.

4.4.4.1 Simulações e modelagens do equilíbrio

A avaliação do processo de concentração foi conduzida considerando as etapas de adsorção e dessorção em condições ampliadas de operação, visando simulação de um processo em batelada em maior escala. Os cálculos de *scale-up* foram realizados para massas de adsorvente entre 10 e 20 kg e volumes de solvente variando entre 1 e 10 m³, de forma a representar a razão M/V numa escala industrial.

A seguir, apresentam-se os resultados da etapa de adsorção, obtidos por meio dos modelos de equilíbrio linear e Sips, e posteriormente, os da etapa de dessorção, realizados em etanol, com discussão dos cenários simulados.

a) Modelagem pelo equilíbrio linear

A TABELA 30 apresenta os resultados da simulação da adsorção em escala ampliada utilizando o modelo linear de Henry, que assume proporcionalidade direta entre a concentração do soluto na fase líquida (C_{eq}) e na fase sólida (Q_{eq}).

TABELA 30 - RESULTADOS DO SCALE-UP DA ADSORÇÃO (MODELO LINEAR DE HENRY)

Mads (kg)	M/V (kg/m ³)	Ceq (g/m ³)	Qeq (g/kg)	Mads (g)	η-adsorção (%)
10	1,0	3,33	18,37	183,7	84,6
12	1,2	2,85	15,71	188,5	86,9
15	1,5	2,34	12,91	193,6	89,2
18	1,8	1,99	10,95	197,1	90,8
20	2,0	1,81	9,95	198,9	91,7

FONTE: A autora (2025)

Observa-se que o aumento da massa de adsorvente de 10 para 20 kg resultou em uma redução gradual da concentração de equilíbrio na fase líquida, de 3,33 para 1,81 g/m³, com aumento da eficiência global de adsorção de 84,6 % para 91,7 %. Essa tendência demonstra que a elevação da razão M/V favorece o deslocamento do equilíbrio em direção à fase sólida, aumentando a fração adsorvida de compostos fenólicos. Entretanto, a concentração retida por unidade de massa (Q_{eq}) diminui progressivamente (de 18,37 para 9,95 g/kg), devido à saturação dos sítios ativos e à menor quantidade de soluto disponível por massa de carvão.

Em termos operacionais, o modelo linear descreve bem o comportamento do sistema em concentrações diluídas, sendo adequado para prever o desempenho do processo em estágios iniciais de saturação.

b) Modelagem pelo equilíbrio de Sips

A TABELA 31 apresenta os resultados simulados com o modelo de Sips, que combina características dos modelos de Freundlich e Langmuir, permitindo representar a heterogeneidade de energia de adsorção dos sítios ativos do carvão ativado.

TABELA 31 - RESULTADOS DO SCALE-UP DA ADSORÇÃO (MODELO DE SIPS)

Mads (kg)	M/V (kg/m ³)	Ceq (g/m ³)	Qeq (g/kg)	Mads (g)	η -adsorção (%)
10	1,0	3,75	17,95	179,5	82,7
12	1,2	3,13	15,47	185,7	85,6
15	1,5	2,50	12,80	192,0	88,5
18	1,8	2,07	10,91	196,3	90,5
20	2,0	1,85	9,92	198,5	91,5

FONTE: A autora (2025)

Comparando os dois modelos, nota-se que ambos reproduzem a tendência de aumento de eficiência com a razão M/V. Entretanto, o modelo de Sips apresentou ligeiramente maior C_{eq} nas mesmas condições, refletindo a influência da heterogeneidade da superfície do carvão, que contém sítios de energia variada.

Essa diferença é especialmente importante em condições de saturação, nas quais o modelo linear tende a subestimar a capacidade máxima do adsorvente ($q_{max} \approx 198$ mg/g, obtido no ajuste Sips). O modelo de Sips se mostrou mais representativo para as condições de *scale-up*, reproduzindo com maior fidelidade o comportamento experimental e permitindo prever a saturação do sistema. A eficiência de adsorção aumenta com a razão M/V, alcançando ≈ 91 % para 20 kg de adsorvente, o que corresponde à condição ótima de retenção de compostos fenólicos antes da etapa de dessorção.

Após a saturação do carvão ativado, procedeu-se à etapa de dessorção empregando etanol como solvente, variando o volume entre 10 e 50 mL para cada 100 mg de carvão. Os resultados experimentais de recuperação, concentração final e grau de concentração estão apresentados na TABELA 32.

TABELA 32 - AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESSORÇÃO

Recuperação (%)	Mfen-EtOH (mg)	Cfen-EtOH (mg/L)	Grau de concentração
40,7	0,616	152,27	7,02
43,9	0,666	82,23	3,79
61,8	0,937	77,15	3,56
86,2	1,307	80,70	3,72
92,7	1,406	69,44	3,20

7FONTE: A autora (2025)

Observa-se que o aumento do volume de solvente promoveu crescimento expressivo da eficiência de recuperação (de 40,7 % para 92,7 %) acompanhado de redução do grau de concentração (de 7,0 para 3,2).

Os maiores graus de concentração ocorreram para volumes reduzidos (10–20 mL), em que a solução etanólica obteve concentração final até sete vezes superior à do extrato aquoso inicial. No entanto, nessa faixa, a fração total dessorvida foi limitada a cerca de 40–45 %.

Com base nas simulações de equilíbrio e nos resultados experimentais, é possível identificar que a condição ótima do processo ocorre para $V/M \approx 0,3$, correspondendo a aproximadamente 30 mL de etanol para 100 mg de carvão ativado (ou proporcionalmente, 3 m³ para 10 kg em escala ampliada). Nessa condição, o sistema apresenta eficiência de dessorção de 61,8 % e grau de concentração de 3,5–3,6, conciliando boa recuperação com elevada densidade de compostos fenólicos no extrato final.

O comportamento obtido nas simulações de *scale-up* foi reproduzido de forma consistente pelos modelos de Henry e Sips (FIGURAS 22 e 23), confirmando a aplicabilidade dos parâmetros de equilíbrio determinados em laboratório para previsões em regime contínuo.

FIGURA 22 - SIMULAÇÃO DE DESSORÇÃO E MODELAGEM PELO EQUILÍBRIO DE HENRY

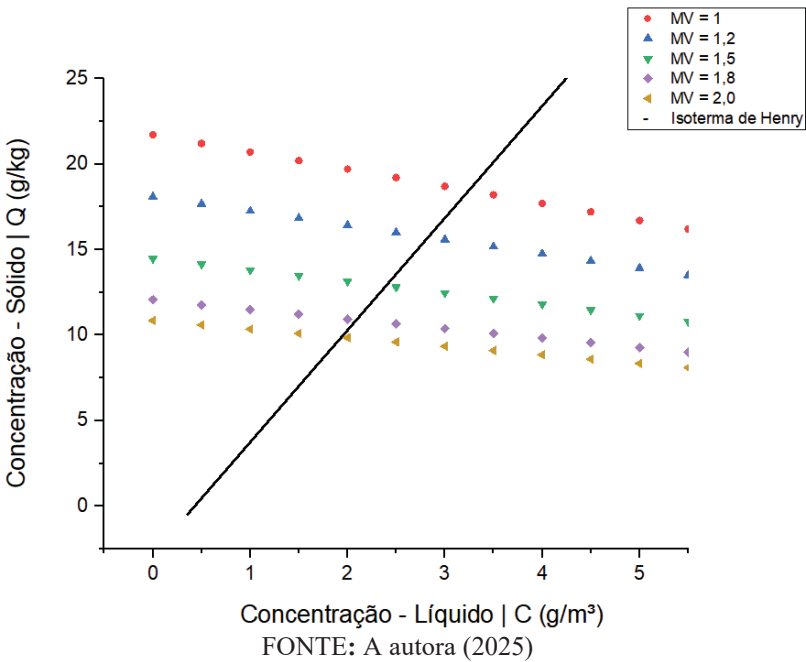
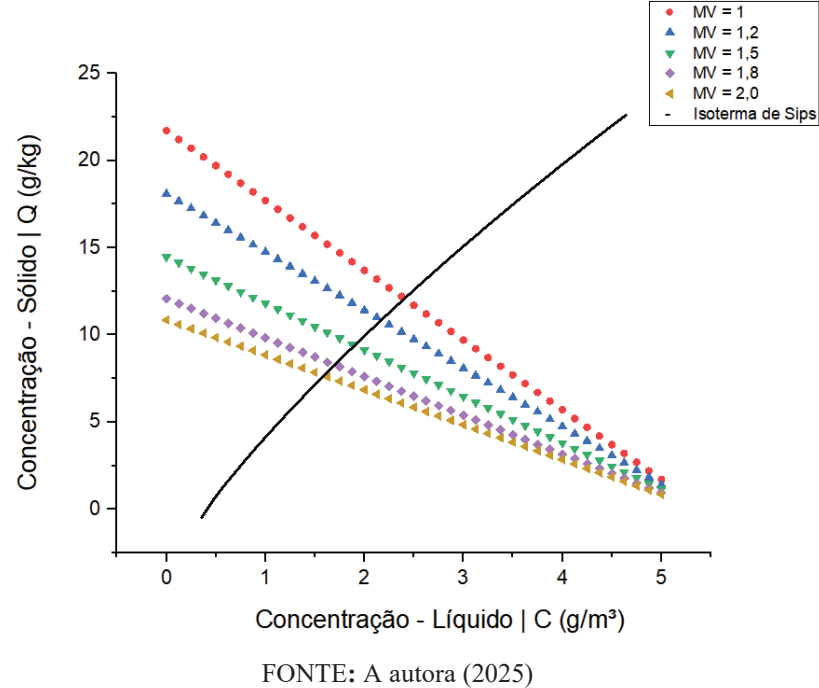


FIGURA 23 - SIMULAÇÃO DE DESSORÇÃO E MODELAGEM PELO EQUILÍBRIO DE SIPS



Os resultados demonstram que o processo de adsorção–dessorção da erva-mate em carvão ativado é ajustável, eficiente e energeticamente favorável, podendo ser operado de acordo com o objetivo final do produto. Em termos de escala ampliada, os cálculos mostraram que, para massas de adsorvente entre 10 e 20 kg e volumes de etanol entre 1 e 10 m³, o sistema mantém

comportamento previsível, com eficiências superiores a 90 % e boas condições de reuso do adsorvente.

O modelo de Sips apresentou o melhor ajuste global, refletindo o caráter heterogêneo da superfície do carvão e sua alta capacidade de regeneração. Já o modelo linear de Henry mostrou-se útil como aproximação simplificada para as regiões diluídas do processo. Assim, o método avaliado representa uma rota sustentável e escalável para a concentração seletiva de compostos fenólicos da erva-mate, permitindo aplicações versáteis em alimentos funcionais, cosméticos e produtos farmacêuticos.

5 CONCLUSÕES GERAIS E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos de extração de compostos fenólicos da erva-mate, realizados em batelada e em coluna contínua, demonstraram que ambos os métodos são eficientes, porém apresentam características distintas. Na batelada, cinco ciclos permitiram extrair cerca de 10481 mg_{EAG}/100 g_{EM}, em que o primeiro ciclo recuperou 94,95% dos fenólicos, indicando que a maior parte dos compostos bioativos é extraída rapidamente e que os ciclos subsequentes contribuem minimamente.

Em regime contínuo, a extração de 1,5 L de extrato ao longo de 5 horas resultou em 8987,46 mg_{EAG}/100 g_{EM}, com esgotamento quase completo em 1,5 h de fluxo, mostrando economia de solvente (três vezes menor em relação à batelada), com 89,87% de recuperação. Esses resultados evidenciam que a batelada é adequada para pequenas escalas ou simplicidade operacional, enquanto a coluna contínua apresenta vantagens em eficiência, controle e economia de insumos, devendo a escolha do método considerar o equilíbrio entre praticidade e desempenho do processo.

A adsorção em batelada confirmou a elevada capacidade do carvão ativado comercial de remover os compostos fenólicos da erva-mate, sendo influenciada principalmente pela concentração inicial (C_0) e pela razão volume/massa de adsorvente (VM), enquanto a temperatura apresentou efeito positivo limitado. As capacidades máximas de adsorção observadas foram de 211,10 mg_{EAG}/g_{ADS}, 223,21 mg_{EAG}/g_{ADS} e 357,68 mg_{EAG}/g_{ADS} a 25 °C, 35 °C e 45 °C, respectivamente, indicando um caráter endotérmico do processo. Modelos de isoterma como Sips se mostraram mais robustos, ajustando-se bem aos dados experimentais em todas as temperaturas, enquanto Langmuir apresentou bom ajuste a 45 °C ($R^2 = 0,9961$) e Freundlich mostrou instabilidade em baixas temperaturas.

A análise cinética revelou que maiores recuperações (89–92%) foram obtidas com VM = 0,5 e concentrações iniciais moderadas ($C_0 = 50$ mg_{EAG}/L), destacando que a redução da razão volume/massa favorece a eficiência do processo. A comparação entre erva-mate e ácido gálico demonstrou que, embora a fração fenólica da erva-mate apresente rápida adsorção inicial, o ácido gálico alcança maior capacidade final.

A partir do modelo cinético desenvolvido neste trabalho, os perfis de adsorção foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), demonstrando que o PSO apresenta maior precisão e confiabilidade, com erro médio de 6,7% e coeficientes de correlação superiores a 98% em diversas condições experimentais. A maior

capacidade de adsorção observada foi de 86,21 mg_{EAG}/g_{ADS}, evidenciando variabilidade entre conjuntos de dados, especialmente nos estágios iniciais devido a atrasos na filtração, mas validando a aplicabilidade do modelo cinético desenvolvido para descrever e prever o comportamento do processo de adsorção em batelada.

Nos estudos de adsorção em leito fixo, a clarificação prévia do extrato de erva-mate mostrou-se essencial para maximizar a eficiência do processo, já que extratos não clarificados, como na coluna M1, apresentaram redução significativa na capacidade de adsorção, com C/C_0 atingindo ~0,3 nos primeiros 100 minutos e permanecendo elevado ao longo do tempo, enquanto extratos clarificados exibiram transição mais gradual e C/C_0 próximos de 0,05–0,10 na mesma faixa temporal.

A variação de parâmetros operacionais, como massa de adsorvente (1,0 a 2,0 g) e vazão de alimentação (2 a 5 mL/min), demonstrou efeitos significativos nas curvas de ruptura: aumento da massa reduziu a concentração residual em até 40%, enquanto aumento da vazão elevou C_t/C_0 em até 50%, refletindo menor tempo de residência. Esses efeitos foram mais expressivos nos 30 primeiros minutos, tornando-se menos pronunciados aos 120 minutos, quando o leito se aproxima da saturação.

A modelagem matemática, utilizando os modelos de Yoon-Nelson, Bohart-Adams, Yan e Klinkenberg, indicou que o modelo de Yoon-Nelson apresentou os melhores ajustes, com erros relativos entre 11,2% e 17,2%, especialmente em vazão baixa, enquanto o modelo Yan alcançou ER de até 37,5%. As limitações observadas nas curvas, possivelmente decorrentes de dispersão axial e radial, reforçam a relevância de focar na região inicial da curva (C/C_0 entre 5% e 10%), para garantir previsibilidade e confiabilidade na operação de sistemas de adsorção em escala real.

Os estudos de dessorção revelaram que a liberação de compostos fenólicos em solução simulada de saliva (SSF) é muito limitada, com percentuais médios variando entre 1,45% (2 min) e 1,75% (15 min), sem diferenças estatisticamente significativas, indicando que o pH fisiológico não favorece a dessorção. Testes em diferentes pHs demonstraram que apenas pH 10 apresentou liberação significativa (2,59%), enquanto pHs ácidos e neutros variaram entre 1,18% e 1,63%, indicando que a variável pH não é crítica para aumento da eficiência.

O uso de diferentes solventes mostrou efeito determinante na dessorção: o pentanol alcançou $97,06 \pm 1,50\%$ de recuperação, seguido pelo lactato de etila ($75,06 \pm 0,82\%$) e etanol ($74,36 \pm 0,91\%$), enquanto o álcool isopropílico apresentou baixa eficiência ($17,48 \pm 1,24\%$), o que evidenciou que a polaridade e a estrutura molecular do solvente influenciam fortemente

o processo.

A variação de temperatura entre 25 °C e 55 °C apresentou efeito limitado, com eficiência máxima a 25 °C ($97,06 \pm 0,02\%$) e pequenas diferenças entre 35 °C ($85,46 \pm 0,01\%$), 45 °C ($85,72 \pm 0,01\%$) e 55 °C ($90,59 \pm 0,01\%$), demonstrando relativa estabilidade térmica. Finalmente, a avaliação do volume de solvente no processo de concentração mostrou que, mesmo com pequenas variações na concentração final do extrato (10 a 13,2 mg_{EAG}/L), a quantidade total de fenólicos recuperada aumentou progressivamente, atingindo até 92,7% de eficiência ao utilizar 50 mL de etanol, confirmando que a escolha de solvente e seu volume são fatores críticos para maximizar a dessorção dos compostos bioativos.

Essa tendência foi mantida nas simulações em escala ampliada (10–20 kg de adsorvente e 1–10 m³ de etanol), que reproduziram o aumento gradual da eficiência de recuperação com a razão solvente/massa, validando o comportamento observado em bancada. Os modelos de Henry e Sips confirmaram que, mesmo em condições de maior escala, a relação entre volume e eficiência segue a mesma dinâmica de equilíbrio, reforçando a aplicabilidade industrial do processo.

Diante dos resultados obtidos, recomenda-se para uso industrial um processo integrado de extração contínua, adsorção em leito fixo e dessorção seletiva para a obtenção de extratos concentrados de erva-mate. A extração contínua se destaca pela eficiência no uso de solvente e facilidade de controle, enquanto a clarificação do extrato e a adsorção em carvão ativado favorecem a purificação dos compostos fenólicos. A dessorção mostrou alta recuperação dos bioativos e compatibilidade com aplicações alimentícias, cosméticas e farmacêuticas. Assim, o encadeamento entre essas etapas representa uma alternativa eficiente e economicamente viável para a produção de extratos concentrados de erva-mate em escala industrial.

Em conjunto, este trabalho fornece uma base experimental e preditiva para o desenvolvimento de processos de concentração de compostos bioativos da erva-mate. Futuras pesquisas podem explorar otimizações de adsorventes, solventes e condições operacionais, além de investigar aplicações diretas do extrato concentrado em produtos alimentícios, cosméticos e farmacêuticos, ampliando seu potencial de valorização.

REFERÊNCIAS

- ALVES, F. *et al.* Yerba mate (*Ilex paraguariensis*), science, technology and health: A systematic review on research, recent advances and possible paths for future studies. In *South African Journal of Botany* (Vol. 168, pp. 573–587). Elsevier B.V. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2024.04.008>
- AOGUBIO LLC. Best Price Yerba mate extract 10:1. Alibaba. 2024. – <https://portuguese.alibaba.com/product-detail/Best-Price-Yerba-mate-extract-10-1601348648592.html>
- AZMIR, J. *et al.* Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426–436. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.014>
- BALASUNDRAM, N. *et al.* Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 99(1), 191–203. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.07.042>
- BASTOS, D. *et al.* Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology ©2007 Global Science Books Yerba maté: Pharmacological Properties, Research and Biotechnology. 2007. www.isiknowledge.com
- BERTÉ, K. *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*, 59(10), 5523–5527. 2011. <https://doi.org/10.1021/jf2008343>
- BEZERRA, F. *et al.* Extraction of bioactive compounds. In *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science: Supercritical Carbon Dioxide as Green Solvent* (pp. 149–167). Elsevier. 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817388-6.00008-8>
- BHATTACHARJEE, D. *et al.* MATE DRINKS: EVOLUTION, HISTORY, AND CONTEMPORARY TIMES! *Praxis International Journal of Social Science and Literature*, 6(7), 57–65. 2023. <https://doi.org/10.51879/pijssl/060706>
- BONILLA, J. *et al.* Recent patents on the application of bioactive compounds in food: A short review. In *Current Opinion in Food Science* (Vol. 5, pp. 1–7). Elsevier Ltd. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.05.012>
- BORTOLINI, D. G. *et al.* Edible bubbles: A delivery system for enhanced bioaccessibility of phenolic compounds in red fruits and edible flowers. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 91. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2023.103523>
- BRODKORB, A. *et al.* INFOGEST static in vitro simulation of gastrointestinal food digestion. *Nature Protocols*, 14(4), 991–1014. 2019. <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0119-1>
- BURGSTALLER, J. A. 700 Hierbas Medicinales. Edicial SA. 1994.

CANTELI, ANDERSON. Adsorção de corante por um bioissorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (*bombyx mori*): experimentos e modelagem. Universidade Federal do Paraná. 2018.

CAPRIOTTI, A. L. *et al.* Discovery of bioactive compounds. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Vol. 410, Issue 15, pp. 3405–3406). Springer Verlag. 2018. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1024-8>

CARDOZO JR. *ET AL.* METHYLYXANTHINES AND PHENOLIC COMPOUNDS IN MATE (*ILEX PARAGUARIENSIS* ST. HIL.) PROGENIES GROWN IN BRAZIL. *JOURNAL OF FOOD COMPOSITION AND ANALYSIS*, 20(7), 553–558. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2007.04.007>

CHARNECKI GALVÃO, V. *et al.* OS COMPOSTOS BIOATIVOS DA ERVA-MATE SÃO INFLUENCIADOS PELA ADUBAÇÃO NITROGENADA? Anais da IX reunião paranaense de ciência do solo – diversidade, funções e uso do solo: desafios e oportunidades. 2025.

CROGE, C. P. *et al.* Yerba mate: Cultivation systems, processing and chemical composition. a review. *Scientia Agricola*, 78(5), 1–11. 2020. <https://doi.org/10.1590/1678-992x-2019-0259>

DANIEL, O. Erva-mate Sistema de produção e processamento industrial. 2009.

DATA BRIDGE MARKET RESEARCH. RELATÓRIO DE ANÁLISE DO TAMANHO, quota e tendências do mercado global de erva-mate – Visão geral e previsão da indústria até 2032. 2025, February. <https://www.databridgemarketresearch.com/pt/reports/global-yerba-mate-market>

DELADINO, L. *et al.* Co-crystallization of yerba mate extract (*Ilex paraguariensis*) and mineral salts within a sucrose matrix. *Journal of Food Engineering*, 80(2), 573–580. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.06.016>

DOMINGUES, L. *et al.* Extraction of bioactive compounds from yerba mate (*Ilex paraguariensis* St.-Hil.) leaves by packed-bed extractor using hot water as solvents: Kinetics study and mathematical modeling. *AIMS Molecular Science*, 11(1), 42–60. 2024. <https://doi.org/10.3934/molsci.2024003>

DUARTE, M. *et al.* Bioactive compounds and leaf anatomy of yerba mate morphotypes. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 57. 2022. <https://doi.org/10.1590/S1678-3921.pab2022.v57.02441>

DUSI, G. *et al.* Avaliação do processo de bioissorção na remoção de íons cobre de soluções aquosas de cachaça. 2024. <https://sig.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>

DUSI, G. *et al.* Biosorption investigation of Cu(II) ions from aqueous solutions using sericin–alginate particles: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 25. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100601>

EIBL, B. *et al.* Agroforestry systems with *Ilex paraguariensis* (American holly or yerba mate) and native timber trees on small farms in Misiones, Argentina. 2000. <https://doi.org/10.1023/A:1006299920574>

EIBL, B. I. *et al.* Organic Yerba Mate, *Ilex paraguariensis*, in Association with Native Species: A Sustainable Production Alternative. In *Agroforestry and Biodiversity Conservation in Tropical Landscapes* (pp. 261–281). 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69371-2_11

ESMELINDRO, M. *et al.* Caracterização físico-química da erva-mate: Influência das etapas do processamento industrial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 22(2), 193–204. 2002. <https://doi.org/10.1590/S0101-206120020002000164>

FERNANDEZ, M. de los A. *et al.* Therapeutic product based on yerba mate extract and eutectic system by one step ultrasound approach. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 32. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101008>

FREUNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. *Physikalische Chemie*, 57 (1), pp.385–470. 1906.

GARCÍA-PÉREZ, P. *et al.* Adsorption of gallic acid, propyl gallate and polyphenols from *Bryophyllum* extracts on activated carbon. *Scientific Reports*, 9(1). 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51322-6>

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*, 41(8). 2018. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12892>

Governo do Paraná. Crescimento da produção de erva-mate do Paraná supera outros estados do Sul. 2025. <https://www.parana.pr.gov.br/aen/Noticia/Crescimento-da-producao-de-erva-mate-do-Parana-supera-outros-estados-do-Sul>

GUAADAOU, A. *et al.* What is a bioactive compound? A combined definition for a preliminary consensus. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 3(3), 17–179. 2014. <https://doi.org/10.11648/j.ijnfs.20140303.16>

GUNATHILAKE, K. D. P. P. *et al.* Reverse osmosis as a potential technique to improve antioxidant properties of fruit juices used for functional beverages. *Food Chemistry*, 148, 335–341. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.10.061>

GUO, G. *et al.* Fixed-bed adsorption kinetics study of plant total flavonoids based on a flow-injection online spectrophotometric method. *Separation and Purification Technology*, 339. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.126554>

HECK, C. I. *et al.* Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. In *Journal of Food Science* (Vol. 72, Issue 9). 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00535.x>

HEGEL, P. *et al.* Alkaloid-rich vs. antioxidant-rich yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts: Exploiting the selectivity of supercritical CO₂ using hydrated ethanol as co-solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, 172. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2021.105200>

HO, Y. S. *et al.* Pseudo-second order model for sorption processes. In *Process Biochemistry* (Vol. 34). 1999.

ILANY, T. *et al.* Using agroforestry to improve soil fertility: Effects of intercropping on *Ilex paraguariensis* (yerba mate) plantations with *Araucaria angustifolia*. *Agroforestry Systems*, 80(3), 399–409. 2010. <https://doi.org/10.1007/s10457-010-9317-8>

JIN, W. *et al.* Enhanced solubilization and extraction of hydrophobic bioactive compounds using water/ionic liquid mixtures. *Green Chemistry*, 18(12), 3549–3557. 2016. <https://doi.org/10.1039/c6gc00584e>

JORNAL DA UNESP. MUDANÇAS CLIMÁTICAS PODEM REDUZIR EM MAIS DE 80% AS ÁREAS ADEQUADAS AO CULTIVO DA ERVA-MATE NA AMÉRICA DO SUL, aponta estudo. 2025. <https://jornal.unesp.br/2025/05/09/mudancas-climaticas-podem-reduzir-em-mais-de-80-as-areas-adequadas-ao-cultivo-da-erva-mate-na-america-do-sul-aponta-estudo>

KASHKSARA, K. M. *et al.* Effects of atmospheric-thermosonication process on phenolic compounds extraction, extraction productivity and antioxidant activity of freeze-dried green tea and green coffee aqueous extracts. *Journal of Agriculture and Food Research*, 12. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100582>

KAUFMANN, K. C. *et al.* Production of water-water emulsion gels by yerba mate extract. *Food Research International*, 202. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2025.115716>

KHODDAMI, A. *et al.* Techniques for analysis of plant phenolic compounds. In *Molecules* (Vol. 18, Issue 2, pp. 2328–2375). 2013. <https://doi.org/10.3390/molecules18022328>

Köhler. *Medizinal-Pflanzen*. 1887.

KULIK, T. V. *et al.* Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV-Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 470, 132–141. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.039>

KUMAR, A. *et al.* World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences metabolites in plants and its classification. In *www.wjpps.com* (Vol. 4, Issue 1). 2015. *www.wjpps.com*

LANGMUIR. ADSORPTION OF GASES ON GLASS, mica and platinum. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. 1918.

LINCK, V. *et al.* Yerba Mate or Paraguay Tea. *Chinese Herbal Medicines*, 6(3), 253–254. 2014. [https://doi.org/10.1016/s1674-6384\(14\)60037-x](https://doi.org/10.1016/s1674-6384(14)60037-x)

MEINHART, A. D. *et al.* Yerba Mate as an Inexpensive Source of Analytical Standards of Chlorogenic Acid Isomers: an Optimization Study. *Food Anal. Methods*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s12161-023-02549-7>

MELLITI, A. *et al.* Sustainable removal of caffeine and acetaminophen from water using biomass waste-derived activated carbon: Synthesis, characterization, and modelling. *Chemosphere*, 355. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141787>

MELLO, A. C. B. *et al.* Bebida gaseificada de erva-mate verde (Vol. 27, Issue 1). 2009. <https://doi.org/10.5380/cep.v27i1.14928>

MENDONÇA, G. Z. *et al.* Extraction of bioactive compounds from different yerba mate genotypes and development of an antimicrobial gel. *Fitoterapia*, 183. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2025.106582>

MIRANDA, T. M. P. Obtenção de extrato concentrado de cafeína a partir de erva-mate via adsorção-dessorção em carvão ativado. Universidade Federal do Paraná. 2024.

MORENO, G. *et al.* Impact of evergreen oaks on soil fertility and crop production in intercropped dehesas. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 119(3–4), 270–280. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.07.013>

Mundo dos Óleos. Extrato Fluido de Mate EBPM Frasco com 1 Litro. Mundo Dos Óleos. 2025a. <https://www.mundodosoleos.com/products/extrato-fluido-de-mate-ebpm-frasco-com-1-litro>
Mundo dos Óleos. Extrato Glicólico de Erva Mate. Mundo Dos Óleos. 2025b. <https://www.mundodosoleos.com/products/extrato-glicolico-de-erva-mate>

NACZK, M. *et al.* Extraction and analysis of phenolics in food. In *Journal of Chromatography A* (Vol. 1054, Issues 1–2, pp. 95–111). 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.059>

OLIVIER, F. *et al.* Activated carbon fiber cloth/biomimetic apatite: A dual drug delivery system. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(22). 2021. <https://doi.org/10.3390/ijms222212247>

OTHMANI, A. *et al.* Biochar and activated carbon derivatives of lignocellulosic fibers towards adsorptive removal of pollutants from aqueous systems: Critical study and future insight. In *Separation and Purification Technology* (Vol. 274). Elsevier B.V. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119062>

PATRA, J. K. *et al.* Selected commercial plants: A review of extraction and isolation of bioactive compounds and their pharmacological market value. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 82, pp. 89–109). Elsevier Ltd. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.10.001>

PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *Industrial & Engineering Chemistry*, 63(9), 311–313. 1945.

PINHEIRO BRUNI, G. *et al.* Electrospun protein fibers loaded with yerba mate extract for bioactive release in food packaging. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(8), 3341–3350. 2020. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10366>

PINTO, V. Z. *et al.* Phytochemical composition of extracts from yerba mate chimarrão. *SN Applied Sciences*, 3(3). 2021. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04373-2>

POOLE, C. F. The Essence of Chromatography. *Journal of Analytical Chemistry*. 2005. <https://doi.org/10.1007/PL00021930>

REBER, V. B. Commerce and Industry in Nineteenth Century Paraguay: The Example of Yerba Mate. In *Source: The Americas* (Vol. 42, Issue 1). 1985. <http://dx.doi.org/10.2307/1006706>

REICHARDT, C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. In Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. Wiley. 2002. <https://doi.org/10.1002/3527601791.fmatter>

RIBEIRO, V. R. *et al.* Improvement of phenolic compound bioaccessibility from yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts after biosorption on *Saccharomyces cerevisiae*. Food Research International, 126. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108623>

RUTHVEN, D. Principles of Adsorption and Adsorption Processes (1 st). Wiley-Interscience. 1984.

RZASA-DURAN, E. *et al.* Yerba Mate as a Source of Elements and Bioactive Compounds with Antioxidant Activity. Antioxidants, 11(2). 2022. <https://doi.org/10.3390/antiox11020371>

SAMOGGIA, A. *et al.* Market expansion of caffeine-containing products: Italian and argentinian yerba mate consumer behavior and health perception. International Journal of Environmental Research and Public Health, 18(15). 2021. <https://doi.org/10.3390/ijerph18158117>

SANTOS, L. F. dos *et al.* Clarification and concentration of yerba mate extract by membrane technology to increase shelf life. Food and Bioproducts Processing, 122, 22–30. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2020.04.002>

SEGUENKA, B. *et al.* Ultrasound-assisted extraction and concentration of phenolic compounds from jaboticaba sabará (*Plinia peruviana* (Poir.) Govaerts) peel by nanofiltration membrane. Food Chemistry, 453. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.139690>

SETYORINI, D. *et al.* Secondary metabolites in sorghum and its characteristics. In Food Science and Technology (Brazil) (Vol. 42). Sociedade Brasileira de Ciencia e Tecnologia de Alimentos, SBCTA. 2022. <https://doi.org/10.1590/fst.49822>

SILVA, E. M. *et al.* Improving the desorption of *Inga edulis* flavonoids from macroporous resin: Towards a new model to concentrate bioactive compounds. Food and Bioproducts Processing, 91(4), 558–564. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.11.005>

SINGH, N. *et al.* An overview on Ashwagandha: A Rasayana (Rejuvenator) of Ayurveda. African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines, 8(5 SUPPL.), 208–213. 2011. <https://doi.org/10.4314/ajtcam.v8i5S.9>

SINGLETON, V. L. *et al.* Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. American Journal of Enology and Viticulture. 1965.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. The Journal of Chemical Physics, 16(5), 490–495. 1948. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>

SNYDER, L. R. *et al.* Introduction to modern liquid chromatography. Wiley. 1979.

SOCAS-RODRÍGUEZ, B. *et al.* Deep eutectic solvents for the extraction of bioactive compounds from natural sources and agricultural by-products. In Applied Sciences (Switzerland) (Vol. 11, Issue 11). MDPI AG. 2021. <https://doi.org/10.3390/app11114897>

TCL INGREDIENTS CO., Ltd. Extrato Natural de Erva Mate. 2025. <https://pt.tcl-ingredients.com/plant-extract-powder/natural-yerba-mate-extract.html>

TEIXEIRA, C. C. C. *et al.* Solid state stability of polyphenols from a plant extract after fluid bed atmospheric spray-freeze-drying. *Powder Technology*, 319, 494–504. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.06.054>

TOMASI, J. D. C. *et al.* Effects of different drying methods on the chemical, nutritional and colour of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. *International Journal of Food Engineering*, 17(7), 551–560. 2021. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2020-0312>

TÓTH, J. State equations of the solid–gas interface layers. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 69(pp. 311–328). 1971.

USMAN, I. *et al.* Traditional and innovative approaches for the extraction of bioactive compounds. In *International Journal of Food Properties* (Vol. 25, Issue 1, pp. 1215–1233). Taylor and Francis Ltd. 2022. <https://doi.org/10.1080/10942912.2022.2074030>

YAHYA, N. A. *et al.* An overview of cosmeceutically relevant plant extracts and strategies for extraction of plant-based bioactive compounds. In *Food and Bioproducts Processing* (Vol. 112, pp. 69–85). Institution of Chemical Engineers. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.09.002>

ZANCHETT, C. S. *et al.* Desenvolvimento de chocolate branco com extrato de erva-mate. *Brazilian Journal of Food Technology*, 19. 2016. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.7315>

ZHANG, J. *et al.* Recent advances in the extraction of bioactive compounds with subcritical water: A review. In *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 95, pp. 183–195). Elsevier Ltd. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.11.018>

APÊNDICE 1 – CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS

Para a quantificação de compostos fenólicos totais foi determinada a curva de calibração de ácido gálico, medindo absorbâncias de concentrações conhecidas de solução de ácido gálico. Uma massa de 10,1 mg de ácido gálico foi diluída em 10 mL de água destilada em balão volumétrico. Uma alíquota de 1 mL dessa solução foi diluída em outro balão volumétrico, completando para 10 mL. Dessa forma a solução final tem concentração de 0,101 mg/mL e esta foi utilizada para diluição dos 10 pontos da curva como apresentado na TABELA 33 - CONCENTRAÇÕES PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICOA 33.

TABELA 33 - CONCENTRAÇÕES PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO

Ponto da curva	Alíquota solução (µL)	Água destilada (µL)	[] Ácido gálico mg/L
0	0	500	0,00
1	25	475	0,51
2	50	450	1,01
3	100	400	2,02
4	200	300	4,04
5	250	250	5,05
6	300	200	6,06
7	350	150	7,07
8	400	100	8,08
9	450	50	9,09
10	500	0	10,10

FONTE: A autora (2025).

Utilizando a metodologia de quantificação de fenólicos, as absorbâncias das amostras de diferentes concentrações de ácido gálico, foram medidas a 760 nm e cada ponto foi feito em triplicata, obtendo as seguintes absorbâncias médias para as respectivas concentrações, apresentadas na TABELA 34.

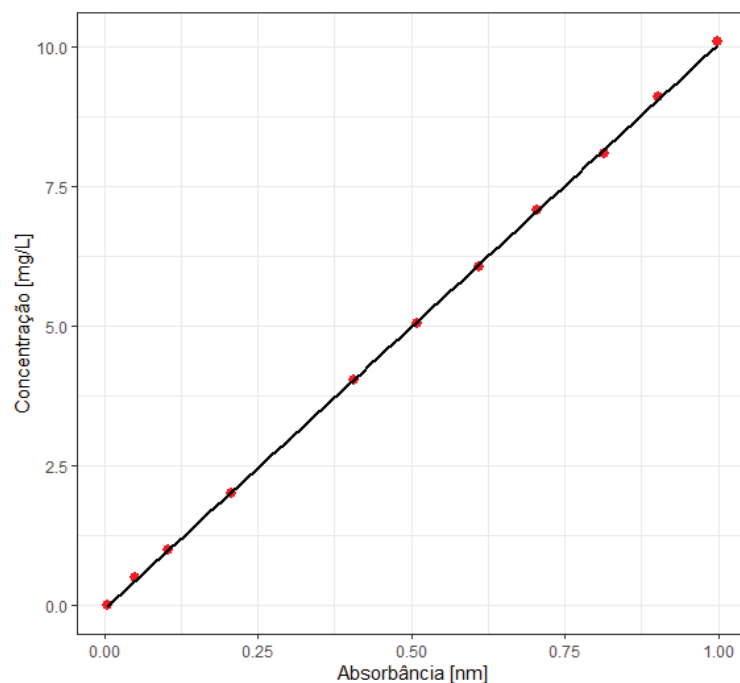
TABELA 34 - RESULTADO DE ABSORBÂNCIAS DA CURVA PADRÃO DE ÁCIDO GÁLICO

[[Ácido gálico mg/L	ΣAbs (760 nm)
0,00	0,005
0,51	0,051
1,01	0,103
2,02	0,208
4,04	0,407
5,05	0,509
6,06	0,610
7,07	0,705
8,08	0,814
9,09	0,902
10,10	0,999

FONTE: A autora (2025).

A partir dos dados da TABELA 34, por regressão linear, se obtém a equação da reta, representada pelo gráfico da FIGURA 24.

FIGURA 24 - CURVA PADRÃO DO ÁCIDO GÁLICO



FONTE: A autora (2025).

Da regressão linear se obtém a equação, utilizada para prever o valor de concentrações de fenólicos a partir de absorbâncias medidas pelo espectrofotômetro, e o R^2 , como segue a

equação.

$$\text{Concentração [mg/L]} = 10,094 \cdot \text{Absorbância [nm]} - 0,055$$

$$R^2 = 1,000$$

APÊNDICE 2 – SCREENING DE CARVÕES

Foi preparado 4 L de extrato com 1 g de erva-mate utilizando 4 ciclos de bateladas. O teor de fenólicos da solução mãe foi analisado, tendo assim a concentração inicial de fenólicos nas soluções expostas aos diferentes carvões.

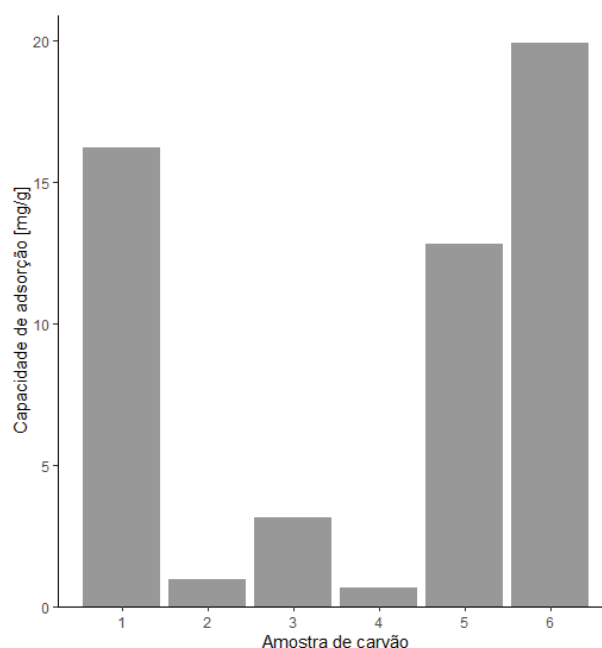
No ensaio de adsorção, 50 mg de carvão foi pesado em Erlenmeyers, e dosados 50 mL de extrato. Em triplicata, os frascos foram agitados por 1 h em Incubadora Orbital (modelo NT735) a 150 rpm a 25 °C. Ao fim, a concentração final de fenólicos foi medida e calculada a capacidade de adsorção de cada carvão, a partir do balanço de massa foram obtidas as capacidades de adsorção, como está apresentado no gráfico pela FIGURA 25.

TABELA 35 - AMOSTRAS DE CARVÃO TESTADAS NA TRIAGEM

	Amostra	Capacidade de adsorção (mg_{EAG}/g_{ADS})
1	Vetec	16,23 ± 0,92 ^a
2	Granular	0,97 ± 0,27 ^b
3	Granular	3,15 ± 0,85 ^c
4	Granular	0,66 ± 0,38 ^b
5	Carvão da erva-mate	12,83 ± 0,13 ^d
6	ACT	20,09 ± 0,68 ^c

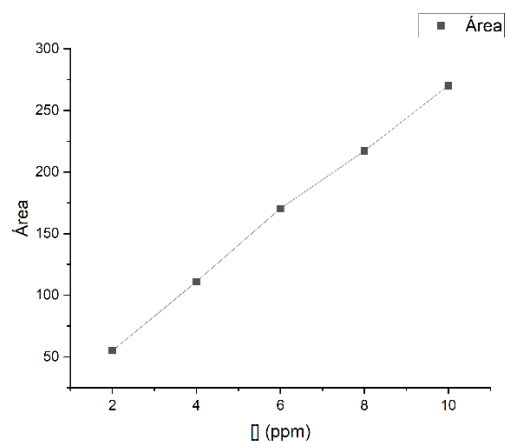
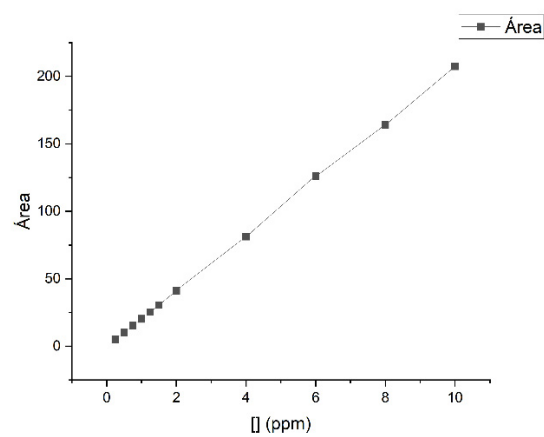
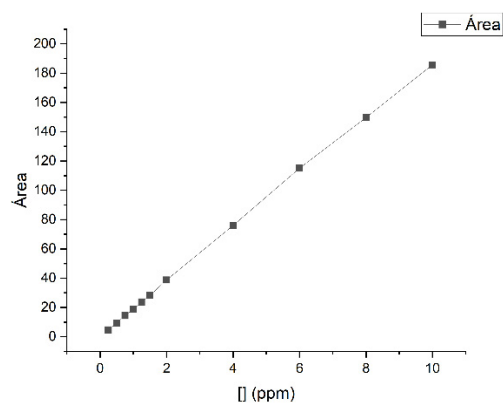
FONTE: A autora (2025).

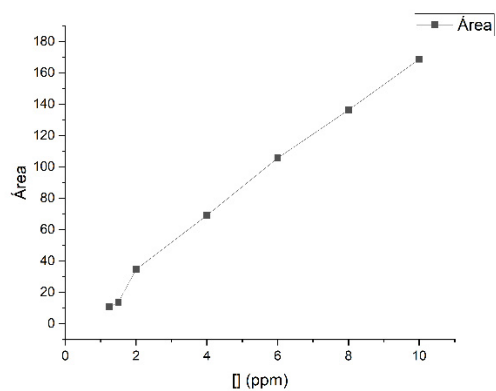
FIGURA 25 - CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DE DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS



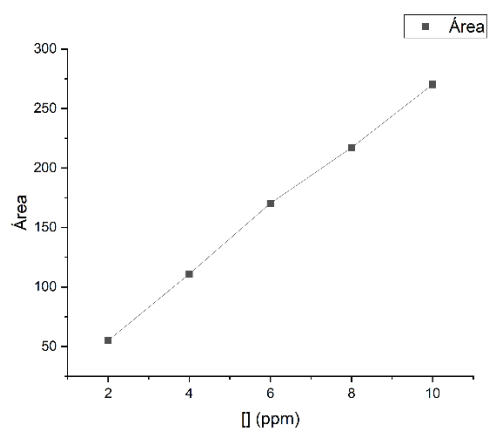
FONTE: A autora (2025).

Nota-se que o carvão ativado comercial do fornecedor ACT apresentou maior capacidade de adsorção dos fenólicos da erva-mate. Após 1 h sob agitação, o carvão ativado removeu 20,09 mg_{EAG}/g.

APÊNDICE 3 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO DA CROMATOGRAFIA**Ácido gálico****Teobromina****Cafeína****Ácido clorogênico**



Ácido cafeico



Rutina

