



UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



VITOR HIROYUKI NOMURA

**INFLUÊNCIA DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO E TEMPERATURA DE
SECAGEM NA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA E NA ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE DE FOLHAS DE ERVA-MATE**

Dissertação de Mestrado

PATO BRANCO

2021

VITOR HIROYUKI NOMURA

**INFLUÊNCIA DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO E TEMPERATURA DE
SECAGEM NA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA E NA ATIVIDADE
ANTIOXIDANTE DE FOLHAS DE ERVA-MATE**

**Influence of bleaching steps and drying temperature on proximate composition
and antioxidant activity of mate leaves**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Dra. Gracielle Johann

Coorientador: Dr. Edimir Andrade Pereira.

PATO BRANCO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Atribuição – Uso Não Comercial (CC BY-NC) - Permite que outros remixem, adaptem e criem obras derivadas sobre a obra licenciada, sendo vedado o uso com fins comerciais. As novas obras devem conter menção ao autor nos créditos e também não podem ser usadas com fins comerciais. Porém as obras derivadas não precisam ser licenciadas sob os mesmos termos desta licença.



VITOR HIROYUKI NOMURA

INFLUÊNCIA DAS ETAPAS DE BRANQUEAMENTO E TEMPERATURA DE SECAGEM NA COMPOSIÇÃO BROMATOLÓGICA E NA ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE FOLHAS DE ERVA-MATE

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologia De Processos Químicos E Bioquímicos.

Data de aprovação: 28 de Maio de 2021

Prof Edimir Andrade Pereira, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Gracielle Johann, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Gredson Keiff Souza, Doutorado - Faculdade de Administração e Ciências Econômicas - Facec

Prof.a Tatiane Luiza Cadorin Oldoni, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 18/08/2021.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço à Prof. Dra. Gracielle Johann e Prof. Dr. Edimir Andrade Pereira pelas orientações.

Ao Prof. Dr. Andeson Chaves Carniel, pelo auxílio referente às redes neurais.

À Beatriz Godoy Martins Moreira, por passar conhecimento sobre atividade antioxidante e auxílio no laboratório.

À Giliane Schmitz, pelo ótimo atendimento e suporte como psicóloga.

À Central de Análises da UTFPR – Pato Branco, por análises realizadas.

Ao Laboratório de Qualidade Agroindustrial da UTFPR – Pato Branco, por ceder espaço e equipamentos para realização de experimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior -Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

NOMURA, Vitor Hiroyuki. **Influência das etapas de branqueamento e temperatura de secagem na composição bromatológica e na atividade antioxidante de folhas de erva-mate**. 93 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco 2021.

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma planta que após ter suas folhas branqueadas, secas e moídas, gera bebidas quentes ou frias, tradicionalmente consumidas no sul do Brasil e países adjacentes. Sua popularidade teve um crescente nos últimos anos, ganhando reconhecimento e aumento de seu consumo em todo o mundo. Um dos motivos para tal é a relação da planta e benefícios à saúde, como efeitos antitumorais, anti-inflamatórias e antimicrobianos. Os processos de branqueamento e secagem são primordiais para o produto final, causando impactos químicos e físico-químicos nas folhas. Infelizmente, devido à forma que é realizado o branqueamento, é comum haver agregação de compostos pirolenhosos, como HPAs, amplamente associados ao desenvolvimento de câncer. Logo, buscou-se analisar a cadeia de processo das folhas de erva-mate a fim de produzir um produto final mais seguro à saúde e que mantenha os compostos antioxidantes. Para isso, observou-se o comportamento da composição centesimal e atividade antioxidante após um branqueamento alternativo, cuja as folhas foram imersas em água destilada à 87 °C por 90 s, seguida de secagens à 90, 100 e 110 °C. A partir do acompanhamento da perda de massa das amostras durante o processo de desidratação, foi obtida a cinética de secagens das mesmas, e por meio de modelagem buscou-se descrever matematicamente o fenômeno. Todo procedimento foi comparado com o processamento tradicional, na qual se utiliza o sapeco como forma de branqueamento. Por meio de análise estatística, observou-se que, dentre os modelos estudados, o modelo de Newton foi o que apresentou melhor

ajuste aos dados experimentais de secagem de folhas de erva-mate, com R^2 entre 0,9968 e 1,0000 e erros relativos entre 0,001 e 0,055. A composição centesimal não sofreu variações significativas, seja por branqueamento tradicional ou por imersão em água. Assim, obteve-se os valores médios de $5,77 \pm 0,74$; $25,72 \pm 2,41$; $7,29 \pm 1,64$; e $6,90 \pm 0,51\%$ para cinzas, fibra bruta, lipídios e proteínas, respectivamente. Analisando o teor de atividade antioxidantes pelos métodos utilizando ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico (ABTS), 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH), capacidade de redução férrica do plasma (FRAP) e de compostos fenólicos totais (FT), constatou-se impacto pelas formas de branqueamento e secagem. Quanto maior a temperatura de secagem, maiores teores de atividade antioxidante foram encontrados. Tendo a análise DPPH como exemplo, as amostras branqueadas por imersão, e secas em seguida, apresentaram valores de atividade antioxidante de $283,50 \pm 2,85$ a $305,39 \pm 5,98$ $\mu\text{M ET g}^{-1}$, enquanto a amostra *in natura* apresentou apenas $41,50 \pm 2,60$ $\mu\text{M ET g}^{-1}$, porém inferiores ao sapeco, com atividade antioxidante entre $336,61 \pm 0,69$ e $339,83 \pm 2,91$ $\mu\text{M ET g}^{-1}$. Sendo assim, apesar de apresentar valores inferiores ao branqueamento tradicional, o tratamento por imersão pode ser uma alternativa viável durante o processamento da erva-mate. Também, por meio de sistema de inferência *fuzzy* (FIS) e sistema de inferência neuro-*fuzzy* adaptativa (ANFIS), foi possível determinar quantidade de FT a partir de dados experimentais de ABTS, DPPH e FRAP; apresentando erro absoluto médio, erro percentual médio e erro quadrático médio de 1,555, 0,105, e 8,239, respectivamente.

Palavras-chave: Branqueamento alternativo, cinética de secagem, modelagem matemática, sapeco, sistema de inferência *fuzzy*.

ABSTRACT

NOMURA, Vitor Hiroyuki. **Influence of bleaching steps and drying temperature on proximate composition and antioxidant activity of mate leaves**. 93 p. Dissertation (Master in Technology of Chemical and Biochemical Processes) - Federal Technological University of Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2021.

Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) is a plant that after having its leaves bleached, dried and ground, is used in the manufacture of hot and cold drinks, traditionally consumed in southern Brazil and adjacent countries. Its popularity has grown in recent years, gaining recognition and increasing its consumption worldwide. One of the reasons for this is the relationship of the plant and health benefits, such as anti-tumor, anti-inflammatory and antimicrobial effects. The bleaching and drying process are essential for the final product, causing chemical and physico-chemical impacts on the leaves. Unfortunately, due to the way that bleaching is carried out, it is common to have aggregation of pyrolytic compounds, such as PAHs, molecules widely associated with the development of cancer. Therefore, we sought to analyze the process chain of the leaves of yerba mate in order to seek a final product that is safer to health and with the highest amount of antioxidant compounds. For this, the behavior of the proximate composition and antioxidant activity in different processes of yerba mate was monitored through alternative bleaching, where the leaves were immersed in distilled water at 87 °C for 90 s. Dryings were carried out at 90, 100 and 110 °C, from mass measures performed during them, drying kinetics were obtained and used to determine a satisfactory descriptive mathematical model. Through statistical analysis, it was observed that, among the studied models, the Newton model was the one that best described the drying of yerba mate leaves, showing R^2 between 0.9968 and 1.0000 and relative errors between 0.001 and 0.055. The proximate composition did not change significantly, either by traditional bleaching or by immersion in water. Thus, the

mean values of 5.77 ± 0.74 , 25.72 ± 2.41 , 7.29 ± 1.64 and $6.90 \pm 0.51\%$ were obtained for ash, crude fiber, lipids and proteins, respectively. Analyzing the content of antioxidant activity by the methods using 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS), 2,2-Diphenyl-1-(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazin-1-yl (DPPH), ferric reducing ability of plasma (FRAP) and total phenolic content (TF) were found to have an impact by the forms of bleaching and drying. The higher the drying temperature, the higher the levels of antioxidant activity were found. Taking the DPPH assay as an example, immersion bleached samples, that were dried after, presented antioxidant activity values from 283.50 ± 2.85 to 305.39 ± 5.98 $\mu\text{M ET g}^{-1}$, while the in natura sample presented only 41.50 ± 2.60 $\mu\text{M ET g}^{-1}$, however inferior to sapeco, with antioxidant activity between 336.61 ± 0.69 and 339.83 ± 2.91 $\mu\text{M ET g}^{-1}$. Therefore, despite having lower values than traditional bleaching, immersion treatment can be a viable alternative during the yerba mate processing. Also, by means of a fuzzy inference system (FIS) and an adaptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS), it was possible to determine the amount of TF from experimental data of ABTS, DPPH and FRAP; showing absolute error mean, percentage error mean, and square error mean of 1.555, 0.105, and 8.239, respectively.

Keywords: Alternative bleaching, drying kinetics, fuzzy inference system, sapeco.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Região de ocorrência natural de <i>Ilex paraguariensis</i>	19
Figura 2 - Localização de bandeiras, bandeirinhas e ramos de erva-mate.	21
Figura 3 - Exemplar de ramo de erva-mate.	22
Figura 4 - Consumo aproximado de erva-mate na região Sul do Brasil por estado. .	25
Figura 5 – Fluxograma resumido do processamento da erva-mate para chimarrão.	26
Figura 6 - Esteira de pré-seleção de erva-mate.	27
Figura 7 – Tambor rotativo para sapeco.	28
Figura 8 - Separação das folhas e galhos de erva-mate secos.	30
Figura 9 – Curva ilustrativa do processo de secagem comum contendo marcações referentes aos grandes grupos.	34
Figura 10 - Sistema de inferência <i>fuzzy</i>	39
Figura 11 – Principais componentes orgânicos em extrato de <i>Ilex paraguariensis</i>	40
Figura 12 – Representação das estruturas químicas do A) ácido benzóico, B) ácido 4-hidroxibenzóico, C) ácido salicílico, D) ácido cinâmico, E) ácido cafeico e F) ácido ferúlico.	41
Figura 13 – A) Ácido clorogênico; B) Ácido gálico e C) Ácido 4,5-dicafeoilquínico. ...	41
Figura 14 - Representação da estrutura química da A) epicatequina e da B) galocatequina.	42
Figura 15 - Fluxograma resumido da metodologia realizada.	46
Figura 16 - Branqueamento de folhas de erva-mate por imersão em água destilada.	49
Figura 17 – Soluções aquosas de erva-mate liofilizada 20000 ppm.	54
Figura 18 – Cinética de secagem folhas de erva-mate e estimativa pelo modelo de Newton para as amostras branqueadas por imersão.	68
Figura 19 – Cinética de secagem folhas de erva-mate e estimativa pelo modelo de Newton para as amostras branqueadas por sapeco tradicional.	69
Figura 20 – Amostras de folhas de erva-mate após secagem a 90, 100 e 110 C°, com ampliação de x1000.	71

Figura 21 – Folhas de erva-mate após serem submetidas ao sapeco tradicional; em vermelho, deformações estruturais decorrentes do processo.	72
Figura 22 – Composição centesimal de folhas de erva-mate <i>in natura</i> (IN), imersas em água (B), sapecadas (S) e as branqueadas seguidas de secagem de 90 à 110 °C (B090 à S110); em base seca.	73
Figura 23 – Atividade antioxidante por A) ABTS; B) DPPH; C) FRAP e D) Compostos fenólicos totais.....	77
Figura 24 - Correlação de FT contido em extrato de folhas de erva-mate em relação à ABTS, DPPH e FRAP.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de estabelecimentos produtores de erva-mate e quantidade produzida.....	23
Tabela 2 – Teor de água contida em folhas de erva-mate <i>in natura</i> e branqueadas.	59
Tabela 3 – Parâmetros k , k_2 , a e b dos modelos aplicados para ajustar as cinéticas de secagem de folhas de erva-mate, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.	61
Tabela 4 – Erros relativos de k , k_2 , a , b , em porcentagem, e coeficiente de determinação (R^2) atribuídos aos parâmetros dos modelos matemáticos estudados. S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.	63
Tabela 5 – AIC respectivos aos melhores modelos matemáticos de cinética de secagem estudados. S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.	66
Tabela 6 – Parâmetros dos ajustes de acordo com as condições ambientais na obtenção dos dados experimentais.	68
Tabela 7– Composição centesimal de folhas de erva-mate <i>in natura</i> (IN), imersas em água (B), sapecadas (S) e as branqueadas seguidas de secagem de 90 à 110 °C (B090 à S110); em base seca.	73
Tabela 8 – Menores e maiores valores de análises de composição centesimal.	75
Tabela 9 – Atividade antioxidante e compostos fenólicos totais em folhas de erva-mate, em base seca.	76
Tabela 10 – Compostos fenólicos totais obtidos em outros trabalhos com erva-mate.	78
Tabela 11 – Correlação de Pearson entre as análises ABTS, DPPH, FRAP e FT....	79
Tabela 12 - Valores médios da precisão obtida para cada tratamento e FIS.	82

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Nomes regionais da <i>Ilex paraguariensis</i> , por estado.....	20
Quadro 2 - Diferenças entre secagem e evaporação.....	31
Quadro 3 – Alguns modelos matemáticos descritivos de curvas de secagem.	38
Quadro 4 - Siglas atribuídas de acordo com o tratamento que a amostra foi submetida.....	47

LISTA DE ABREVEATURAS E SIGLAS

- AA – Atividade antioxidante;
- ABTS – Ácido 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolína-6-sulfônico);
- ACQ – Ácido cafeoilquínicos;
- AIC – Critério de seleção de Akaike;
- ANFIS – Sistema de inferência neuro-*fuzzy* adaptativa – Do inglês “Adaptative neuro-fuzzy inference system”;
- B – Amostra que passou por branqueamento por imersão em água;
- B090 – Amostras B após secagem a 90 °C;
- B100 – Amostras B após secagem a 100 °C;
- B110 – Amostras B após secagem a 110 °C;
- DPPH – 2,2-difenil-1-picrilhidrazil;
- EAM – Erro absoluto médio;
- EQM – Erro quadrático médio;
- FIS – Sistema de inferência *fuzzy* – Do inglês “Fuzzy inference system”;
- FRAP – Capacidade de redução férrica do plasma – Do inglês “Ferric reducing ability of plasma”;
- FeCl₃ – Cloreto de ferro (III);
- FT – Compostos fenólicos totais;
- HCl – Ácido clorídrico;
- HDL – Lipoproteína de alta densidade – Do inglês “High density lipoprotein”;
- HPA – Hidrocarboneto policíclico aromático;
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
- IN – Amostra de folha de erva-mate *in natura*;
- LDL – Lipoproteína de baixa densidade – Do inglês “Low density lipoprotein”;
- RU – Razão de umidade;
- S – Amostra que passou por branqueamento por sapeco tradicional;
- S090 – Amostras S após secagem a 90 °C;
- S100 – Amostras S após secagem a 100 °C;
- S110 – Amostras S após secagem a 110 °C;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1 Erva-mate	19
3.2 Produção nacional da erva-mate	23
3.3 Consumo de erva-mate no Brasil	24
3.4 Processamento	25
3.4.1 Colheita	26
3.4.2 Pré-seleção	26
3.4.3 Branqueamento (Sapeco)	27
3.4.4 Secagem	29
3.4.5 Moagem e separação.....	30
3.5 Secagem	31
3.6 Cinética de secagem	33
3.6.1 Período de adaptação	34
3.6.2 Período de taxa constante.....	35
3.6.3 Período de taxa decrescente.....	36
3.6.4 Modelos matemáticos.....	37
3.6.4.1 <i>Empíricos e semiempíricos</i>	37
3.6.4.2 <i>FIS e ANFIS</i>	38
3.7 Composição química da erva-mate	40
3.7.1 Polifenóis totais em erva-mate	40
3.8 Atividade antioxidante	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1 As amostras	45
4.1.1 Obtenção.....	45

4.1.2 Armazenamento	45
4.2 Visão geral	46
4.3 Determinação de umidade e massa seca.....	47
4.5 Branqueamento das amostras	48
4.6 Determinação da cinética de secagem.....	49
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
4.8 Composição centesimal	51
4.8.1 Cinzas	51
4.8.2 Lipídios.....	51
4.8.3 Fibra bruta	52
4.8.4 Proteínas	53
4.8.5 Carboidratos por diferença	54
4.9 Atividade antioxidante (AA) e compostos fenólicos totais (FT).....	54
4.9.1 Preparo das amostras	54
4.9.2 ABTS	54
4.9.3 DPPH	55
4.9.4 Poder de redução do íon ferro (FRAP).....	55
4.9.5 Compostos fenólicos totais (FT).....	56
4.10 Sistema de inferência <i>fuzzy</i> (FIS).....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1 Determinação de umidade e massa seca.....	59
5.2 Cinéticas de secagem	60
5.3 MEV	70
5.4 Composição centesimal	72
5.5 Análise antioxidante (AA) e compostos fenólicos totais (FT).....	75
5.6 Sistema de inferência <i>fuzzy</i> (FIS).....	82
6 CONCLUSÃO	83
REFERÊNCIAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*), originária da América do Sul, é uma planta amplamente conhecida por sua utilização em chás e bebidas, antes mesmo do processo de colonização das Américas (LOPEZ, 1974). A partir de suas folhas são produzidas as representativas bebidas da região Sul do Brasil: o chimarrão e o tereré. Isso fez, com que essa árvore desempenhasse, e ainda desempenhe, um papel socioeconômico ímpar nessa região.

O protagonismo regional da erva-mate é justificável por suas características químicas. Além do chimarrão e tereré, suas folhas podem proporcionar uma série de outros produtos para as indústrias de alimentos, medicamentos e suplementos alimentares. Isso se deve, principalmente, em função de suas propriedades antioxidante, estimulante e diurética (BERTÉ *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2019). Atualmente, no mercado, também existem outras finalidades, como na indústria de cosméticos.

Nos últimos anos, a planta ainda recebeu mais notoriedade, pois seu consumo foi relacionado à diminuição de LDL, aumento de HDL no sangue, combate a obesidade e diminuição na probabilidade de desenvolvimento de câncer (BRACESCO *et al.*, 2011). Com isso, é de interesse que os produtos derivados das folhas de erva-mate possuam os maiores teores possível de compostos benéficos à saúde.

O processamento das folhas da planta possui principalmente duas etapas com grande impacto nas características químicas e físicas, o branqueamento e a secagem. O branqueamento, popularmente conhecido como sapeco, consiste na submissão de ramos da planta a chamas geradas a partir de queima de matéria orgânica (ISOLABELLA *et al.*, 2010). No entanto, é sabido que esse procedimento pode causar a agregação de compostos pirolenhosos a sua matriz, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, considerados compostos carcinogênicos (VIEIRA *et al.*, 2010). Logo, a busca por métodos para contornar a incorporação de compostos nocivos à saúde é necessária. Quanto a secagem, há um espectro amplo de condições de secagem, variando de 40 °C até temperaturas superiores à 300 °C (BERTÉ *et al.*, 2014; RIACHI *et al.*, 2018).

Nesse contexto, existem trabalhos na literatura que avaliaram técnicas de processamento de erva-mate sem que essa entrasse em contato com fumaça gerada pela queima de material orgânico (GOLOZAR *et al.*, 2012). Dentre eles, Provesi *et al.* (2010) substituíram o sapeco tradicional por tratamento térmico em forno fechado, obtendo diminuição da peroxidase e polifenoloxidase ideais à 450 °C por 15 s e 500 °C por 10 s. Holowaty *et al.* (2018) substituíram o processamento da erva-mate por banho de água (branqueamento) seguido de secagem a ar quente; vapor de água seguido de secagem indireta; e radiação de alta frequência (HFR), obtendo resultados satisfatórios e sem observar diferença significativa na atividade antioxidante entre os tratamentos. Por fim, Silva, Lima e Oldoni (2017) usou o branqueamento por imersão em água, variando a temperatura dessa entre 84 e 94 °C, e a duração da imersão entre 50 e 150 s, obtendo melhores condições para o branqueamento à 87 °C durante 90 s.

Sendo assim, nesse trabalho, buscou-se analisar o impacto da temperatura na cinética de secagem e composição química de folhas de erva-mate. Ainda, visou-se analisar uma forma alternativa de branqueamento das folhas, sendo comparado com o sapeco tradicional. O foco principal, foi determinar se o método alternativo manteria quantidade de compostos com atividade antioxidante superior ou equivalente ao sistema tradicional, isso, sem alterar ou mantendo sua composição centesimal.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo geral analisar a influência da temperatura de secagem e metodologia de branqueamento alternativo na composição bromatológica e na atividade antioxidante de folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) oriunda do município de Dois Vizinhos, localizado no Estado do Paraná.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do presente projeto são:

- determinar a composição bromatológica e a atividade antioxidante das folhas de erva-mate *in natura*;
- realizar o branqueamento de forma tradicional, passando ramos de folhas sobre chamas oriundas da queima de matéria orgânica;
- medir a composição bromatológica e a atividade antioxidante das folhas de erva-mate branqueadas por método tradicional (sapeco) e por imersão em água destilada à 87 °C durante 90 °C;
- obter a cinética experimental de secagem da erva-mate sob temperaturas de 90, 100 e 110 °C;
- investigar a adequação de diferentes modelos matemáticos empíricos e semi-empíricos na descrição da cinética experimental da secagem das folhas de erva-mate;
- determinar a composição bromatológica e a atividade antioxidante das folhas de erva-mate secas a 90, 100 e 110 °C, após passar por diferentes branqueamentos;
- estimar a melhor condição de secagem para a manutenção da composição bromatológica de interesse e a maior atividade antioxidante;

- avaliar o impacto do branqueamento por imersão em relação ao sapeco tradicional na composição bromatológica e atividade antioxidante das folhas de erva-mate;
- estimar a capacidade de predição de valores de compostos fenólicos totais via FIS e ANFIS, tendo como entrada valores obtidos pelas análises de ABTS, DPPH e FRAP.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Erva-mate

Nativa da América do Sul e conhecida popularmente como erva-mate, essa espécie de planta foi catalogada por August de Saint Hilarie, botânico francês, cujo nome foi e é atrelado à sua descoberta. Ele coletou um exemplar da espécie em 1820 na região atual de Curitiba, estado do Paraná, e publicou seu nome científico cinco anos depois, em 1825 (CARVALHO, 2003).

A *Ilex paraguariensis* (nomenclatura binomial) pertence à família *Aquifoliaceae*, agregadora de mais de 600 espécies catalogadas atualmente (ANDRADE, 1999). A maioria das plantas presentes na família são pertencentes ao mesmo gênero que a erva-mate, *Ilex*. A planta comumente é representada como *Ilex paraguariensis* Saint Hilarie, carregando junto o nome de seu catalogador.

Atualmente, há presença dessa planta em diversos continentes, em especial nas regiões de clima subtropical e temperado (ISOLABELLA *et al.*, 2010; EMBRAPA, 2021), porém, a erva-mate é originária da América do Sul, ocorrendo naturalmente nas regiões mostradas na Figura 1.

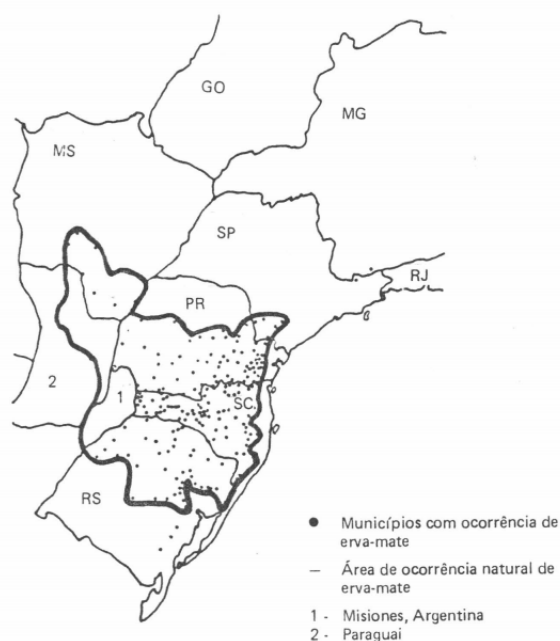


Figura 1 – Região de ocorrência natural de *Ilex paraguariensis*.
Fonte: Oliveira e Rotta (1985).

A erva-mate ocorre no sul do Mato Grosso do Sul, parte do sudeste de São Paulo, metade inferior do estado do Paraná, Santa Catarina e norte do Rio Grande do Sul (JUNIOR; GOULART, 2019; OLIVEIRA; ROTTA, 1985). Além dessas áreas, também foram encontradas plantas, em menor quantidade, no nordeste paulista e no estado do Rio de Janeiro, próxima ao oceano atlântico (CARVALHO, 2003). Atualmente, a erva-mate de ocorrência natural ocupa aproximadamente 540.000 km² somente em território brasileiro, o que corresponde a cerca de 3% de toda América do Sul (EMBRAPA, 2021).

Devido a sua presença em uma parte considerável do território brasileiro é compreensível a sua grande quantidade de nomes, além de “Erva-mate”, demonstrando sua presença cultural e regional (Quadro 1).

Quadro 1 - Nomes regionais da *Ilex paraguariensis*, por estado.

Estado	Nomes regionais
São Paulo	Caá, caáguasçu, carvalho branco, caúna
Rio Grande do Sul	Congoín, congonha, erveira, pau-de-erva
Santa Catarina	Erva, erva-piriquita, erva-mate-peluda, erva-mate-do-talo-branco
Paraná	Congonha-grande, congonha, congonhinha

Fonte: Carvalho (2003)

Ainda, o nome mais popular (erva-mate) não descreve bem a morfologia da planta, tendo em vista que sua estrutura física se denomina como arvoreta ou árvore perenifólia, de ervas consideradas plantas pequenas contendo diâmetro pequeno de caule e sem que esse seja lenhoso. Em contrapartida ao nome, na natureza, a árvore de erva-mate pode chegar a 30 m e um diâmetro de altura de peito de um metro na vida adulta (CARVALHO, 2003). Porém, quando cultivadas, essas plantas costumam ficar com altura entre um e três metros devido à poda, facilitando assim sua colheita (JUNIOR; GOULART, 2019).

A estrutura da planta pode ser dividida em três tipos de ramos: bandeiras, bandeirinhas e ramos finos (BURTNIK, 2006; JUNIOR; GOULART, 2017, 2019) (Figura 2).

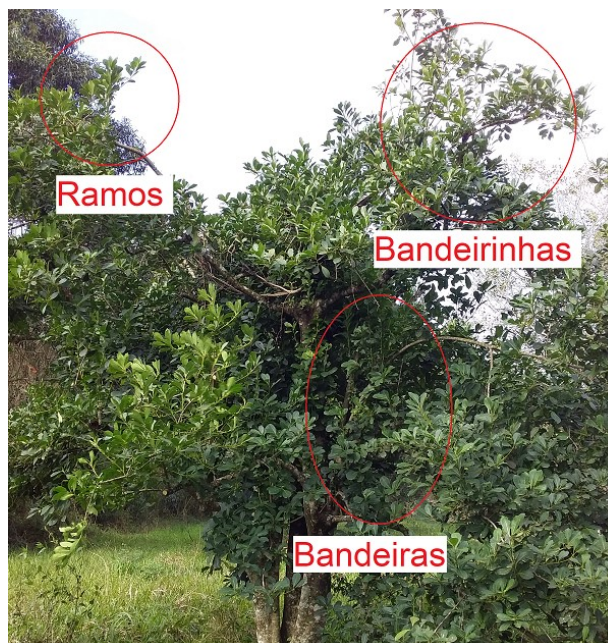


Figura 2 - Localização de bandeiras, bandeirinhas e ramos de erva-mate.
Fonte: Autoria própria (2021).

Como Junior e Goulart (2019) relatam, pode-se separar bandeiras, bandeirinhas e ramos finos da seguinte forma:

- **Bandeiras:** são maiores e mais compridos, com diâmetro de pelo menos 2,5 cm. Na maioria dos casos se apresenta com orientação vertical (dominância apical). É comum apresentar corpo de cor acinzentada, com ou não presença lenhosa.
- **Bandeirinhas:** são ramos intermediários, com crescimento que pode variar entre vertical e horizontal. Possui diâmetro de 2 cm ou menos, apresentando casca verde.
- **Ramos finos:** São os menores entre os três, possuindo diâmetro de caule inferior a 1 cm. A colheita desse tipo de ramo não necessita de nenhuma ferramenta ou equipamento, podendo assim, ser colhido manualmente.

Há o aconselhamento de se manter as “bandeiras” sempre aparadas, garantindo assim que a arvoreta não atinja alturas elevadas (JUNIOR, 2005). Essa

prática faz com a erva-mate não alcance alturas indesejadas, assim, as “bandeirinhas” ficam ao alcance do produtor, facilitando a colheita.

Apesar da planta gerar frutos, esses possuem baixo interesse comercial; sendo assim, o inteiro valor da planta está contido em suas folhas (Figura 3). Essas possuem coloração verde-escura na parte superior e coloração mais clara em sua parte inferior. Possuem aspecto simples, com aparências subcoriáceas até coriáceas. Seu comprimento comumente varia entre cinco e dez cm, enquanto sua largura varia entre três e quatro cm. Sua aparência na região superior costuma ser lisa, porém, podendo ser diferente dependendo do tipo do cultivar. As laterais das folhas são irregularmente serrilhadas, possuindo um ápice obtuso e múcron curto (CARVALHO, 2003).

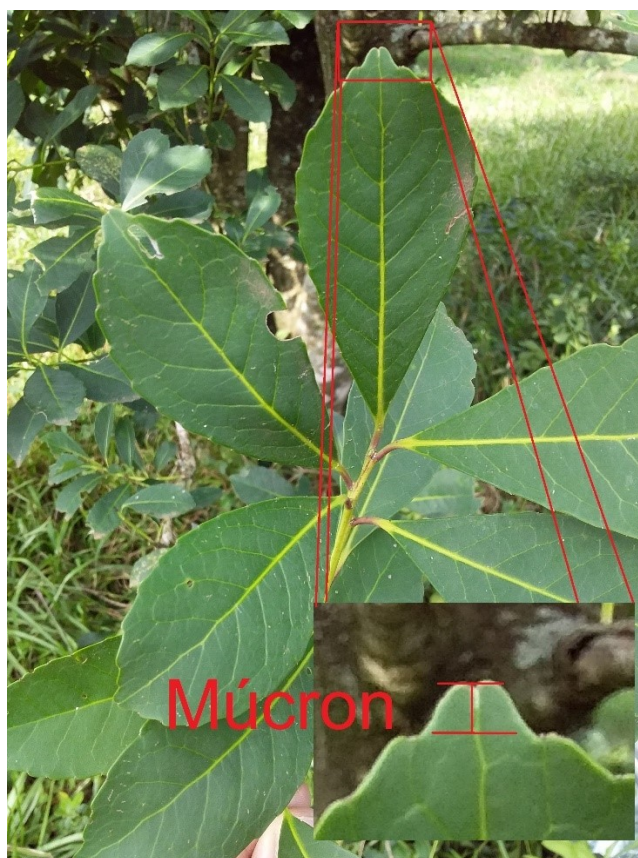


Figura 3 - Exemplar de ramo de erva-mate.
Fonte: Autoria própria (2021).

Há registros que a erva-mate vem sendo explorada e comercializada desde 1610 no Brasil, pelos Jesuítas (LOPEZ, 1974). Visto que a produção e consumo da planta continua até os dias atuais, pode-se entender que essa planta possuiu, e possui, importância ímpar para a região Sul do país, contribuindo com o

desenvolvimento do quadro socioeconômico da região, principalmente no Estado do Paraná, seu maior produtor, na atualidade.

3.2 Produção nacional da erva-mate

Segundo o último Censo Agropecuário, em 2017 haviam 19.003 estabelecimentos cultivando erva-mate, dos quais, 40% estavam presentes somente no Paraná. No mesmo ano, o Brasil produziu 250.112 toneladas em produto, sendo que o Paraná foi o maior contribuinte, responsável por 57,65% da produção nacional (Tabela 1) (IBGE, 2017).

Tabela 1 - Número de estabelecimentos produtores de erva-mate e quantidade produzida.

Estado	Número de estabelecimentos produtores	Erva-mate produzida, em toneladas
Paraná	7.610	57.531
Rio Grande do Sul	7.242	144.184
Santa Catarina	4.120	45.910
Mato Grosso do Sul	28	2.487
São Paulo	1	...
Rio de Janeiro	1	...
Espírito Santo	1	...
Bahia	1	...
Outros

... Dados não contemplados no levantamento.
Fonte: Adaptado IBGE, 2017.

É importante salientar que o Censo Agropecuário de 2017 teve algumas limitações. As informações nele contidas são de 30/09/2017, assim, não englobando toda produção durante o ano de seu levantamento. Além disso, os dados compilados

foram apenas de propriedades com pelo menos 50 pés da planta. Esses pontos fazem com que os dados levantados no Censo Agro não correspondam ao valor de produção total no Brasil durante o ano de 2017. O levantamento completo do IBGE daquele ano registrou uma produção total de erva-mate de 619.771 toneladas, possuindo um valor de produção de 494,3 milhões de reais. Para os anos de 2018 e 2019, a quantidade produzida reduziu para 509.949 e 517.779 toneladas, respectivamente (IBGE, 2021).

3.3 Consumo de erva-mate no Brasil

A *Ilex paraguariensis* possui um tempo de consumo mais antigo que sua catalogação, sendo consumida de forma ritualística pelos nativos da região Sul antes da chegada portuguesa (LESSA, 1986; COSTA, 1995). Desde então, seu consumo continuou até os dias atuais, sofrendo modificação dependendo da cultura de quem consumia a planta. Seu consumo se popularizou o suficiente para sair do continente sul americano e se tornar também consumido nos Estados Unidos da América, Síria, Japão e países europeus; e ainda ter estabelecidos cultivos na África do Sul (ISOLABELLA *et al.*, 2010). Seu consumo pode ocorrer de diversas maneiras, sendo na forma de chimarrão a maior no Brasil, que corresponde a 96% do consumo interno brasileiro (GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ, 2019).

No Brasil, praticamente todo o consumo está localizado na região Sul, sendo responsável por aproximadamente 96% do consumo nacional. Na região Sul, o estado que mais consome erva-mate é o Rio Grande do Sul, seguido por Santa Catarina e Paraná, respectivamente (Figura 4).

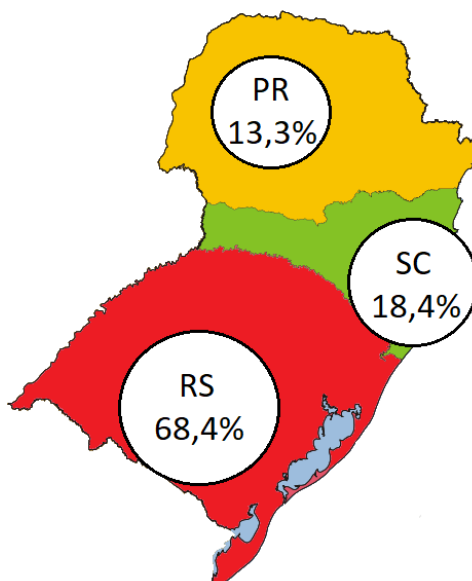


Figura 4 - Consumo aproximado de erva-mate na região Sul do Brasil por estado.
Fonte: Elaborado a partir de MAPA (2015).

A erva-mate pode ser consumida tanto por meio de infusão em água quente, que é o caso do chimarrão e chás, quanto por infusão em água fria, que é o caso do tereré (BERTÉ *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2019). De forma geral, o processamento para tais destinações é muito semelhante, somente variando fatores como a granulometria do material final, se há ou não torra desse e a proporção entre as folhas e os ramos da planta no produto.

3.4 Processamento

O processamento pode possuir algumas variações dependendo da sua destinação final. Sendo assim, aqui somente será descrito o processamento para a erva voltada para o uso em chimarrão, o qual segue poucas etapas e pode ser resumido pelo fluxograma apresentado na Figura 5.

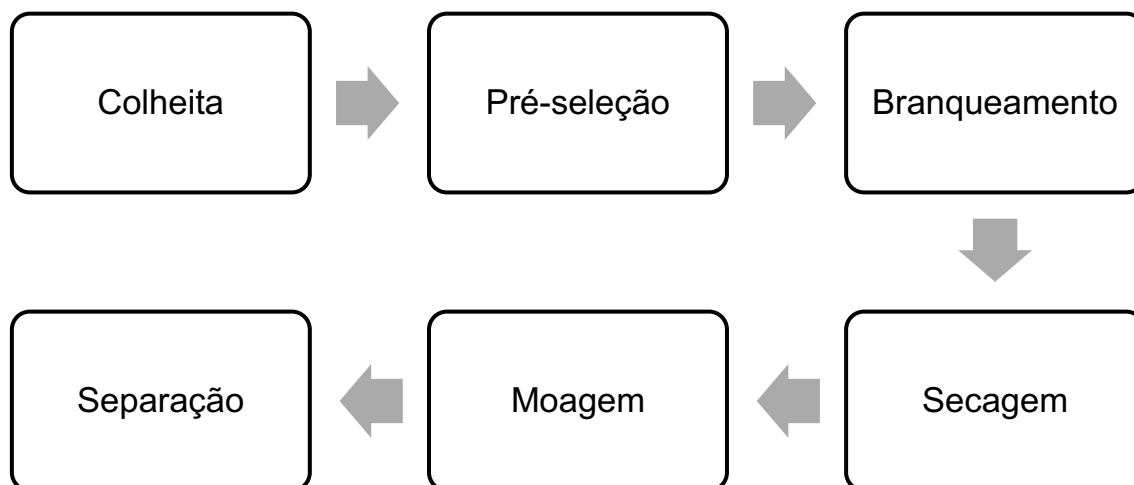


Figura 5 – Fluxograma resumido do processamento da erva-mate para chimarrão.
Fonte: Baseado em Isolabella *et al.* (2010).

3.4.1 Colheita

O processamento da erva-mate se inicia pela colheita, sendo realizada de forma manual. O período específico de ocorrência pode variar de produtor para produtor, mas de forma geral ocorre entre os meses de março e agosto, há relatos da possibilidade de realizar colheitas todos os meses do ano, porém essa alternativa ainda não possui estudo suficiente para confirmação de sua veracidade (MEDRADO; MOSELE, 2004). Essa parte do processo costuma ocorrer durante o período da manhã, com a retirada da maior parte das “bandeirinhas”, que são os ramos ideais para o produto final (JUNIOR; GOULART, 2019; MEDRADO; MOSELE, 2004). Após a colheita realizada, o material selecionado é encaminhado, comumente, para um barracão ou fábrica, onde ocorre o resto do processamento.

3.4.2 Pré-seleção

Após a colheita, os ramos da planta são levados para a área de pré-seleção (Figura 6), essa etapa serve para retirar galhos de outras plantas que possam ter se

misturado ao conjunto e demais objetos ou animais que possam prejudicar o produto. Feito isso, o material é encaminhado para o branqueamento.



Figura 6 - Esteira de pré-seleção de erva-mate.
Fonte: Aatoria própria (2021).

3.4.3 Branqueamento (Sapeco)

Esse processo pode ser realizado de forma manual e rústica, onde os ramos de erva-mate são submetidos à curtos intervalos sobre chamas de uma fogueira, ou de forma mecanizada, onde o material é colocado em um tambor rotativo (inclinado ou não) onde é submetido ao contato direto com as chamas (Figura 7).



Figura 7 – Tambor rotativo para sapeco.
Fonte: Autoria própria (2021).

Esse processo, comumente chamado de “sapeco”, serve para a inativação de enzimas, como as peroxidases e polifenoloxidasas, as principais causadoras da mudança de sabor e cor do produto. Além disso, também serve para retirar excesso de umidade, com uma diminuição média de cerca de 25% da umidade total das folhas (VALDUGA; FINZER; MOSELE, 2003). Essa é a parte mais rápida do processamento da erva-mate, onde os ramos costumam ficar submetidos a temperaturas entre 200 e 700 °C por um tempo entre 30 s e 4 min (BERTÉ *et al.*, 2014; RIACHI *et al.*, 2018).

Porém, nos últimos anos vem se tentando modificar essa etapa da produção de erva-mate, pois com a presença de consumidores com perfil mais exigente, também há a necessidade de se evitar que o produto final possua compostos pirolenhosos (MEDRADO; MOSELE, 2004), resultantes do contato direto dos ramos de erva-mate com as chamas, possuindo como principais representantes os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Com isso, alternativas vêm sendo buscadas para impedir ou minimizar a produção de produtos pirolenhosos no produto que chega ao consumidor, exemplos disso são estudos com branqueamento por submersão em água e em forno micro-ondas (HANSEL *et al.*, 2008; SILVA; LIMA; OLDONI, 2017).

3.4.4 Secagem

Esse processo tem como objetivo retirar o máximo possível de água livre contida no material. No caso das folhas da erva-mate é comum que essas possuam 25% de umidade inicial, sendo reduzida até cerca de 5% (VALDUGA; FINZER; MOSELE, 2003). A secagem normalmente ocorre em estufas com temperaturas entre 80 e 120 °C com duração entre 2 e 6 h (BERTÉ *et al.*, 2014; RAMALLO; LOVERA; SCHIMALKO, 2010), embora também existam relatos de secagens a maiores temperaturas e com menor duração de tempo, como a descrita por Riachi *et al.* (2018), chegando à temperatura de 300 °C durante aproximadamente 5 min.

Assim, o tempo e a temperatura variam conforme a necessidade do produtor. Contudo, é de interesse industrial otimizar a secagem, devido ao seu elevado custo. Ao final dessa etapa, as folhas adquirem aspecto quebradiço e enrugado, estando assim, prontas para a moagem e separação.

Atualmente, há um incentivo para que durante a secagem não haja o contato do resíduo da queima com o produto, como secadores por troca de calor, pois como no vaso do sapeco, também pode acarretar na presença de compostos pirolenhosos no produto final. Porém, ainda há resistência à ideia, pois acreditam que os ramos de erva-mate devem entrar em contato com a fumaça da lenha utilizada na secagem, dando ao produto final um sabor característico (MEDRADO; MOSELE, 2004). Tal situação, pode ocasionar futuros problemas devido a maiores exigências por parte

dos consumidores. Por exemplo, diversos estudos de quantificaram HPAs em erva-mate (MARTENA *et al.*, 2011; GOLOZAR *et al.*, 2012; LONDOÑO *et al.*, 2020), e em todos os casos obtiveram valores superiores aos estipulados no Regulamento da Comissão Europeia (UE directive 2015/1787 of 2015 October, 2015), conseqüentemente, isso acarreta na impossibilidade comercial com a União Europeia.

3.4.5 Moagem e separação

Após o processo de secagem, as folhas e ramos secos são separados e moídos, processo chamado também de “cancheamento” (Figura 8).



Figura 8 - Separação das folhas e galhos de erva-mate secos.

Fonte: Autoria própria (2021).

Nessa etapa, a erva-mate já seca é triturada por lâminas metálicas. Em seguida, as folhas são separadas por sua granulometria, ganhando a denominação de “cancheada”. A partir desse produto, as folhas estão prontas para serem misturadas com os galhos na razão entre folha e galho desejada, sendo a quantidade específica dependente de sua aplicação e característica de cada produto.

3.5 Secagem

No processamento de erva-mate, exalta-se que os procedimentos de branqueamento e secagem são os que causam maior impacto nos aspectos químicos. Sendo assim, é de interesse a exploração desses conceitos. Primeiramente, se faz de interesse a diferenciação entre secagem e evaporação. No Quadro 2 é possível visualizar a diferenciação entre as duas.

Quadro 2 - Diferenças entre secagem e evaporação.

Secagem	Evaporação
Remoção de líquido de um material sólido.	Remoção de líquido de uma solução líquida.
Remoção do líquido por centrifugação ou por vaporização.	Remoção do líquido somente por vaporização.
A vaporização ocorre em uma temperatura inferior à temperatura de ebulição do líquido que se quer retirar do material sólido.	A vaporização ocorre na temperatura de ebulição do líquido que se quer retirar da solução líquida.

Fonte: Celestino (2010).

A secagem, logo, está relacionada à remoção de água de materiais sólidos e a sua utilização traz uma série de benefícios para a área alimentícia. Devido a diminuição da umidade relativa, o alimento acaba por ter um aumento de vida útil (PARK; YADO; BROD, 2001).

Esse aumento, ocorre devido a uma menor disponibilidade de água livre no alimento. Essa condição desfavorece o desenvolvimento de microrganismos, sendo impedidos de se reproduzirem e degradar o alimento.

Ainda, há um menor custo energético no transporte, uma vez que se pode transportar maiores quantidades de matéria prima devido à retirada excessiva de água do mesmo. Há redução na perda de produto, uma vez que sua vida útil aumenta. Por fim, o processo de secagem não necessita de mão-de-obra especializada, sendo amplamente empregado (CELESTINO, 2010; ZAMBRANO *et al.*, 2019).

Além disso, durante o processo de secagem de folhas é comum que as que passam pelo processo de secagem apresentem níveis de nutrientes três vezes

superior ao das mesmas *in natura* (JOSHI; MEHTA, 2010; NAVALE *et al.*, 2014). Esse efeito é percebido na secagem de erva-mate durante o sapeco, onde pode haver deglicosilação de certas espécies de moléculas. Processo onde há quebra de ligações entre moléculas (comumente polifenóis) e açúcares, tornando compostos de interesse mais biodisponíveis, exemplos desses compostos são o ácido clorogênico, rutina, xantanas e derivados cafeoileicos (ISOLABELLA *et al.*, 2010).

Também é importante salientar os contrapontos de alimentos desidratados (que passaram por processo de secagem). Durante esse processo pode ocorrer evaporação de compostos voláteis e degradação de certos compostos e estruturas, fazendo com que ocorra mudanças nutricionais, físicas e químicas desses alimentos (BABU *et al.*, 2018; ISOLABELLA *et al.*, 2010). Também há outro tipo de malefício levantado no processamento de erva-mate, pois a queima da madeira utilizada durante o processo de sapeco está relacionado a presença de componentes cancerígenos (BRACESCO *et al.*, 2011; MELLO *et al.*, 2018; PRIVAL, 1993).

Ocorrem uma série de variações quando se trata de secagem, essa pode ocorrer a pressão ambiente ou reduzida. Quando reduzida, há uma diminuição no ponto de ebulição dos líquidos contidos no material de interesse, fazendo com que o processo de secagem seja acelerado. Pode-se também haver a presença de corrente de ar forçada, que faz com que haja uma perda de massa do líquido por meio de convecção, novamente, acelerando o processo e secagem.

A secagem pode ser realizada através de dois métodos: a secagem natural e a artificial (BABU *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2021). A natural geralmente está ligada a locais com baixa produção de alimentos dependentes desses, como a agricultura familiar. Essa, não depende de fonte de energia elétrica ou combustível, sendo apenas dependente das condições do ambiente. Esse tipo de secagem é marcado pelo baixo custo de instalação e operação, trabalhando a baixas temperaturas (entre 35 e 40 °C) e, conseqüentemente, com maior tempo de secagem. Mas, com suas vantagens também vêm suas limitações, o operador possui pouco controle das variáveis influentes da secagem e esse processo é inteiramente dependente das condições meteorológicas, sendo incapaz de operar se houver baixas temperaturas, encobrimento solar ou umidade relativa do ar elevada.

Na secagem artificial, por sua vez, é possível ter o controle de temperatura, velocidade de vento e capacidade de operação independente das situações climatológicas (LIMA *et al.*, 2021). Comumente, na secagem artificial há uma corrente de vento quente com velocidade entre 0,5 e 3,0 m s⁻¹ passando pelo alimento em um ambiente fechado com baixa umidade (CELESTINO, 2010). Devido a maior capacidade de controle de qualidade, economia de tempos e outros benefícios, esse acaba sendo o tipo de secagem mais empregado, principalmente na indústria. Assim, também é o mais utilizado na produção de erva-mate, onde é comum o uso de secadores mais específicos, como o secador de esteira e o de tambor rotativo.

Winge *et al.* (1996) demonstraram que o tempo para secagem para folhas e ramos é diferente. As folhas secam num tempo em torno de 20 min, enquanto os ramos demoram mais de 3 h para alcançar o mesmo resultado. Corrobora-se a isso os estudos de Schmalko *et al.* (2007), onde também foram obtidas velocidades de secagem superiores para as folhas de erva-mate. Esse comportamento é completamente esperado, tendo em vista que a razão área:volume em folhas também é superior; essa maior superfície de contato faz com que a troca de calor entre as folhas e o ambiente seja superior à troca entre ambiente e ramos.

3.6 Cinética de secagem

A cinética de secagem traz dados fundamentais para a indústria alimentícia, pois a partir dela é possível estimar as melhores condições para a secagem do material a ser trabalhado; pode-se determinar o tempo necessário para a secagem, a temperatura, qual fluxo ideal de ar, entre outros (VILELA; ARTUR, 2009). A cinética de secagem pode ser classificada em três grandes grupos: período de adaptação, período com taxa constante e período com taxa decrescente (Figura 9).

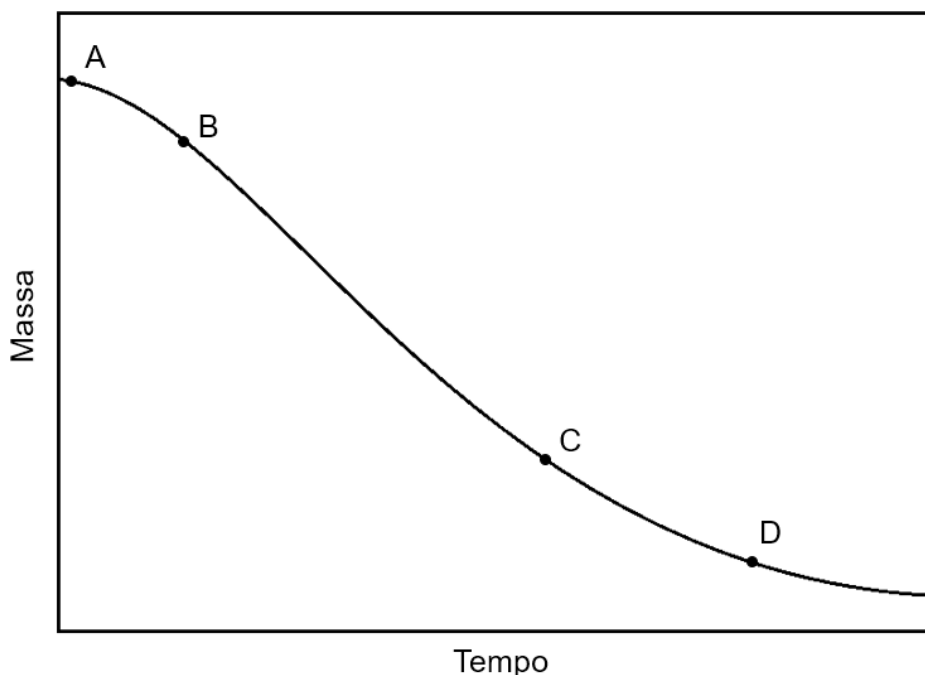


Figura 9 – Curva ilustrativa do processo de secagem comum contendo marcações referentes aos grandes grupos.

Fonte: Baseado em Celestino (2021).

Do ponto A ao B há somente uma pequena perda de água, durante esse período ocorre a adaptação da amostra ao ambiente, havendo a estabilização da temperatura da mesma. Do ponto B ao C é onde ocorre a secagem com taxa constante. Do ponto C ao D, entra-se na fase de taxa decrescente. Por fim, a partir do ponto D, considera-se que a amostra entrou em fase de equilíbrio com o ambiente e sua umidade não diminuirá a partir desse ponto (RAO; RIZVI; DATTA, 2005).

A real aparência de uma curva de secagem vai depender de uma série de fatores, como a estrutura interna do material, suas dimensões, idade, no caso de alimentos, entre outros.

3.6.1 Período de adaptação

Durante o período de adaptação, a velocidade de perda de umidade é baixa e ainda estará ocorrendo a estabilização da temperatura do material. Nele, nem a pressão parcial na superfície do material e nem a temperatura atingiram o mesmo patamar da pressão de saturação do ar e sua temperatura, respectivamente. O fim

desse processo ocorre quando há a estabilização da velocidade de secagem (RAO; RIZVI; DATTA, 2005; STRUMILLO; KUDRA, 1986).

3.6.2 Período de taxa constante

O período com taxa constante é comumente associado aos primeiros minutos durante a secagem. Durante esse período, a pressão parcial na superfície do material é equivalente a pressão de saturação no ar, chegando assim, a um estado de equilíbrio. Para fins teóricos, nessa etapa se considera que a água contida no material está em sua superfície, estando diretamente em contato com o ar atmosférico.

Durante essa etapa é aconselhável a presença de elevado fluxo de ar. A principal função desse procedimento é garantir que o ar em torno do material será arrastado para longe do mesmo, impedindo que seja alcançado equilíbrio térmico entre a superfície do material e o ambiente (RAO; RIZVI; DATTA, 2005).

Caso esse procedimento não seja atendido, é possível que o alimento alcance temperaturas de secagem elevadas e se acumule água no estado gasoso na região próxima da superfície do alimento. Isso, por sua vez, faz com que o gradiente entre a superfície do material e a atmosfera decaia, aumentando assim, o tempo de secagem (STRUMILLO; KUDRA, 1986).

A natureza do material submetido a secagem pode interferir no comportamento da curva nessa etapa. Materiais esponjosos tendem a ser descritos pelo processo de capilaridade, onde a água da superfície é substituída com relativa rapidez. A consequência disso é que a taxa se mostrará mais duradoura. Em contrapartida, materiais fibrosos e amorfos tendem a ser descritos por difusão. Esse comportamento é de uma velocidade inferior à de capilaridade, conseqüentemente, acarreta num período de taxa constante inferior (FOUST *et al.*, 1982).

De maneira geral, existem três grandes variáveis que aceleram o tempo de secagem de alimentos: temperaturas altas, umidade relativa do ar baixa e fluxo de ar elevado (FELLOWS, 1988).

O período de taxa constante só passa a ser desconsiderado quando a taxa da água contida no interior do material para sua superfície é inferior a taxa de passagem da água para o ar a partir da superfície. Esse período se encerra à medida que o fluxo de água interna para o exterior do material é inferior a demanda do mesmo para evaporação.

3.6.3 Período de taxa decrescente

Nesse processo, o que rege a taxa de secagem é a taxa de transferência da água interna do material para sua superfície, logo, essa migração é o que rege a velocidade de secagem nesse período. A água interna do material continua a chegar à superfície do mesmo, sendo que esse continua com o mesmo comportamento da taxa constante. Porém, a velocidade de secagem começa a diminuir, pois falta a alimentação de água para o exterior do material (RAO; RIZVI; DATTA, 2005).

Uma vez que não há água suficiente na superfície para receber o calor, o próprio material começa a absorver o calor e conseqüentemente tem sua temperatura aumentada. Isso faz com que o material alcance a mesma temperatura do ambiente, no caso, o ar que está em contato com o mesmo (PRADO, 1998).

Desde 1912, quando Lewis apresentou seu modelo de cinética de secagem, diversos outros modelos surgiram para descrição da secagem de alimentos, ao longo do séc. XX (PRADO, 1998). Assim, atualmente, é comum observar processos que sejam descritos por equações a partir de testes empíricos ou semiteóricos.

Esse processo somente cessa com a equalização entre a pressão da superfície do material e da atmosfera com a qual está em contato, momento também chamado de umidade de equilíbrio, situação que ocorre à medida que a água residual contida no material chega à superfície do mesmo.

3.6.4 Modelos matemáticos

3.6.4.1 *Empíricos e semiempíricos*

A secagem de alimentos pode ser descrita por certas equações, normalmente a partir de modelos empíricos ou semiempíricos. Comumente a descrição das curvas de secagem é apresentada pela umidade relativa em função do tempo. A razão de umidade (RU), por sua vez, pode ser descrita pela Equação 1.

$$RU = \frac{U-U_e}{U_i-U_e} \quad (1)$$

em que:

U – teor de água, em base seca

U_e – teor de água de equilíbrio, em base seca

U_i – teor de água inicial, em base seca

A 2ª Lei de Fick é amplamente utilizada para descrever processos de secagem de forma teórica (Equação 2).

$$\frac{dU}{dt} = \nabla(D_{ap} \nabla U) \quad (2)$$

em que:

U – umidade em base seca, adimensional

t – tempo, em s

D_{ap} – difusividade aparente, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

No entanto, quando se trata de descrever cinéticas de secagem em materiais como as folhas de erva-mate, modelos puramente teóricos não são os mais indicados. Isso, porque modelos teóricos costumam considerar o material de estudo sendo homogêneo e com dimensões bem definidas. As folhas de erva-mate, em contrapartida, possuem formato irregular e estrutura interna heterogênea, o que torna difícil, por exemplo, a descrição por meio da integral da 2ª Lei de Fick em folhas de erva-mate (RAMALLO; LOVERA; SCHIMALKO, 2010). Sendo assim, usualmente são

utilizados modelos semiempíricos e empíricos, como o de Page (HOLOWATY; RAMALLO; SCHIMALKO, 2012).

Os modelos semiempíricos tendem a se basear na lei de resfriamento de Newton. Esses modelos fazem ligação com os modelos teóricos, porém, sem tratar de todos os fatores que descrevem a secagem, sendo comum unir num único coeficiente tanto a resistência externa do material, como a interna (JUNIOR e CORRÊA, 1999; ZANOELO *et al.*, 2007).

Os modelos empíricos, como o nome sugere, são modelos que se baseiam nos dados experimentais. Os parâmetros, nesses modelos, não estão atrelados aos sentidos físicos, sendo assim, parâmetros virtuais. Exemplos desses modelos são o de Wang e Sing e o de Thompson (MARTINAZZO *et al.*, 2007). Alguns dos modelos empíricos e semiempíricos podem ser visualizados no Quadro 3.

Quadro 3 – Alguns modelos matemáticos descritivos de curvas de secagem.

Nome do modelo	Equação	Fonte
Newton	$RU = e^{-kt}$	Lewis (1921)
Henderson e Pabis	$RU = ae^{-kt}$	Henderson e Pabis (1961)
Dois termos	$RU = ae^{-kt} + be^{-k_2t}$	Gleen (1978)
Exponencial de dois termos	$RU = ae^{-kt} + (1 - a)e^{-kt}$	Sharaf-Eldeen <i>et al.</i> (1980)
Wang e Sing	$RU = 1 + at + bt^2$	Wang e Singh (1978)

3.6.4.2 FIS e ANFIS

Além das modelagens empíricas e semi-empíricas, nos últimos anos também se têm visto modelagens de secagem realizadas por meio de redes neurais artificiais (JUMAH E MUJUMDAR, 2005; PRAKASH E KUMAR, 2014; PUSAT *et al.*, 2016). No entanto, não se limitando apenas a esse tipo de modelagem.

A teoria dos conjuntos *fuzzy*, apresentado por Zadeh (1965), estende e generaliza a discriminação estrita da teoria dos conjuntos booleana clássica usando funções de pertinência. Uma função gerenciadora mapeia cada elemento de um conjunto para um valor do intervalo real $[0, 1]$, que indica o grau de pertinência do elemento em um determinado conjunto. A partir da lógica fuzzy, um sistema de inferência fuzzy (FIS) (LEE, 1990) é criado usando dois componentes principais: (a) base de conhecimento e (b) componente de raciocínio.

A base de conhecimento consiste de conjuntos *fuzzy* que representam as variáveis do problema usando termos linguística. Além disso, contém regras *fuzzy* que modelam o conhecimento especializado no formato “SE A ENTÃO B” para denotar implicações. Essas condições são compostas de conjuntos *fuzzy* e suas funções de gerenciamento, sendo as condições de entrada. O componente de raciocínio processa as regras *fuzzy* usando operadores de implicação e agregação (Figura 10). Por exemplo, o FIS pode ser construído com base nos métodos de inferência de Mamdani e Larsen (LEE, 1990).

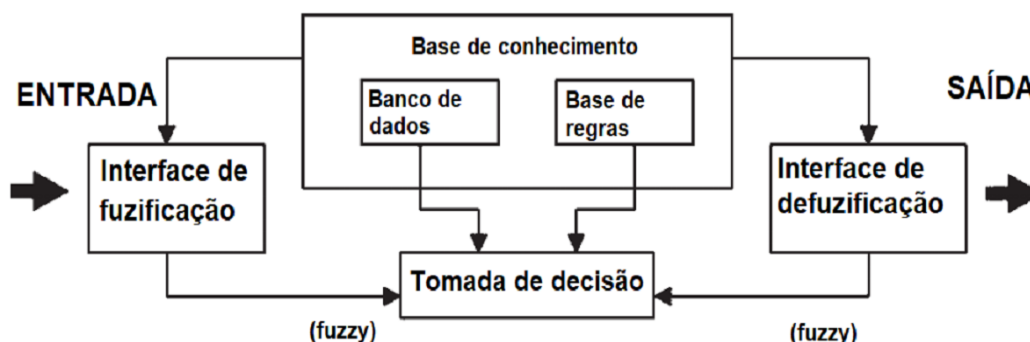


Figura 10 - Sistema de inferência *fuzzy*.
Fonte: Traduzida de Jumah e Mujumdar (2005).

Já o sistema de inferência neuro-*fuzzy* adaptativa (ANFIS), é uma combinação do FIS com redes neurais adaptativas (JANG, 1993). Após, uma fase de treinamento é realizada para construir um modelo ANFIS. Nesta fase, um algoritmo de aprendizagem híbrido do método gradiente e de estimativa dos mínimos quadrados é frequentemente aplicada para ajustar os parâmetros de associação funções de acordo com os dados de treinamento (dados experimentais). Normalmente, ANFIS implanta o método de inferência Takagi-Sugeno-Kang (TSK) (SUGENO; KANG, 1988; TAKAGI; SUGENO, 1985)

3.7 Composição química da erva-mate

A erva-mate é uma planta rica quando se trata de quantidade de alcaloides (metilxantanas), flavonoides, vitaminas A, B, C, E e P e taninos (BLUM-SILVA *et al.*, 2016; DELADINO *et al.*, 2007). Gugliucci e Bastos (2009) indicaram em sua pesquisa que os extratos de *Ilex paraguariensis* apresentaram quantidade de polifenóis superiores aos encontrados em bebidas como chá verde e vinho tinto. No entanto, as moléculas majoritárias são o ácido clorogênico e seus derivados, os ácidos cafeoilquínicos (ACQ). Esses, pertencentes ao grupo dos polifenóis (Figura 11), que representa os principais compostos químicos presentes no extrato de erva-mate (BRACESCO *et al.*, 2011).

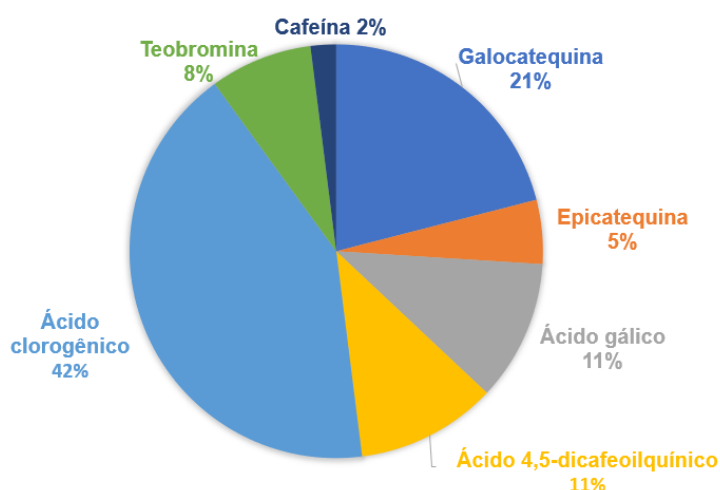


Figura 11 – Principais componentes orgânicos em extrato de *Ilex paraguariensis*.
Fonte: Traduzida de Bracesco *et al.* (2011).

3.7.1 Polifenóis totais em erva-mate

Os polifenóis são um grupo extenso e abundante de moléculas possuidoras de múltiplos grupos fenol, podendo elas serem moléculas simples ou complexas, lipo ou hidrossolúveis (CHANDRASEKARA, 2018). Dentre os polifenóis, dois grupos podem se destacar, o dos ácidos hidroxibenzóicos e hidroxicinâmicos, derivados do ácido benzoico e cinâmico, respectivamente. Na Figura 12, apresenta-se estruturas de alguns desses ácidos.

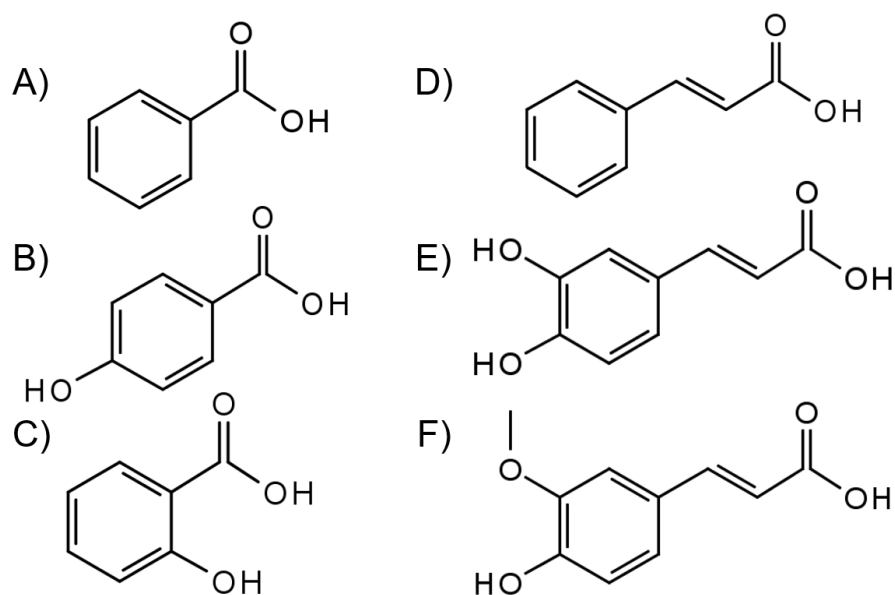


Figura 12 – Representação das estruturas químicas do A) ácido benzóico, B) ácido 4-hidroxibenzóico, C) ácido salicílico, D) ácido cinâmico, E) ácido cafeico e F) ácido ferúlico.

Na biossíntese dos ácidos fenólicos, esses dois tipos de ácidos estão relativamente próximos. A diferenciação desses ocorre a partir do ácido corismático (LORIGOOINI *et al.*, 2020). O ácido gálico contido na erva-mate corresponde ao grupo dos ácidos hidroxibenzóicos, enquanto o ácido clorogênico e o ácido 4,5-dicafeoilquínico, seu derivado, se encontram no grupo dos hidroxicinâmicos (Figura 13) (CHANDRASEKARA, 2018).

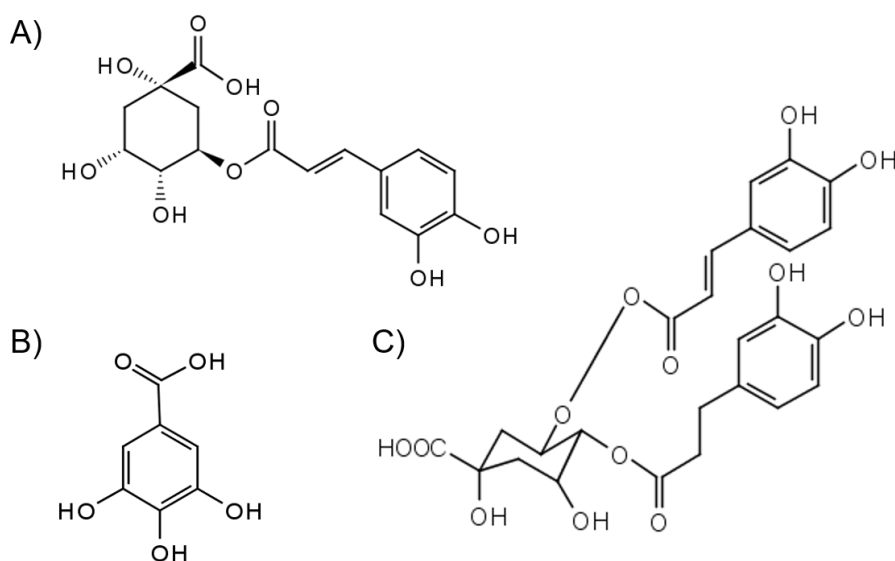


Figura 13 – A) Ácido clorogênico; B) Ácido gálico e C) Ácido 4,5-dicafeoilquínico.

O ácido gálico é um ácido abundante na natureza e, assim como seus derivados, já mostrou possuir atividade antioxidante, antimicrobiana, antitumoral, anti-

inflamatória, entre outras (LIU *et al.*, 2019). Naveed *et al.* (2018) consideraram o ácido clorogênico como um dos mais disponíveis em alimentos, relato reforçado por Chandrasekara (2018), reportando a presença da molécula em grãos, frutas e leguminosas. Esse ácido costuma estar acompanhado de seus derivados, os ácidos cafeoilquínicos e dicafeoilquínicos, e tem apresentado atividade antioxidante e seu consumo atrelado a efeitos benéficos ao corpo humano quando consumido regularmente (NAVEED *et al.*, 2018). O ácido 4,5-dicafeoilquínico, tal como suas variações, já foi testado em roedores e demonstrado atividade anti-inflamatória (BASNET *et al.*, 1996).

Dentre os polifenóis contidos na erva-mate, também estão inclusos a epicatequina e galocatequina (Figura 14), ambos pertencentes à classe dos flavonoides. A epicatequina mostrou possuir efeito antioxidante, inibindo a peroxidação de lipídios em ratos (HATANO *et al.*, 2002). A galocatequina, comumente presente em chás, apresenta atividade antimicrobiana, anti-inflamatória e antitóxica (FERRAZZANO *et al.*, 2009; HENROTIN *et al.*, 2011; RAMESHRAD *et al.*, 2016).

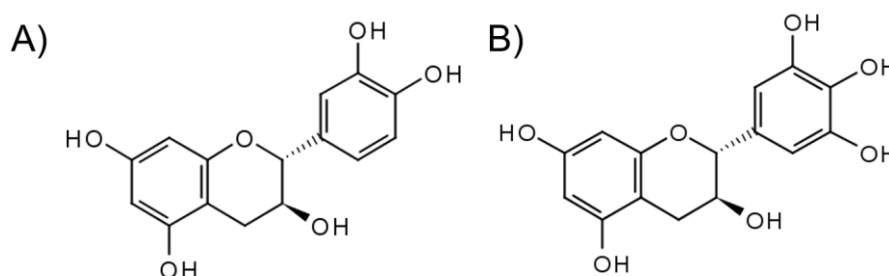
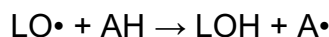
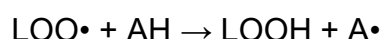
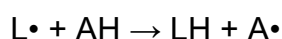
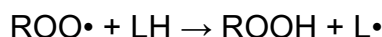


Figura 14 - Representação da estrutura química da A) epicatequina e da B) galocatequina.

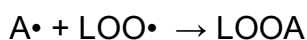
3.8 Atividade antioxidante

Parte considerável dos compostos listados contidos nas folhas de erva-mate possuem atividade antioxidante. Como o nome sugere, moléculas com essa denominação possuem a capacidade de impedir ou retardar o processo de oxidação (HANDELMAN, 2001). Moléculas com essa propriedade realizam o papel de proteção dentro de organismos vivos, geralmente combatendo radicais livres, como hidroxilas e peróxidos (SCHINELLA *et al.*, 2000). De forma resumida, há duas formas principais de ação antioxidante.

O primeiro mecanismo pelo qual se impede a propagação de radicais livres ocorre por meio de redução desses antioxidantes doadores de hidrogênio. A esquematização desse tipo de inibição pode ser descrita pelo esquema de Antolovich *et al.* (2002), onde ROO• é um radical, LH é um substrato qualquer e AH é um antioxidante.



Os antioxidantes podem se ligar aos radicais livres, impedindo a propagação da reação.



O segundo mecanismo antioxidante ocorre por meio da troca de elétrons, havendo uma reação redox entre o antioxidante e os agentes oxidantes (HUANG *et al.*, 2005). Assim, métodos como o FRAP medem a capacidade redutiva desses antioxidantes, por meio das doações de elétrons. No método FRAP, se analisa a redução de um complexo de Fe³⁺ em Fe²⁺ (SUCUPIRA *et al.*, 2014). A percepção da redução ocorre por meio do reagente 2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina (TPTZ), que forma um complexo com o Fe (HUANG *et al.*, 2005). Quando ligado ao Fe³⁺, o complexo possui coloração clara e rosada; à medida que há a redução até Fe²⁺ a reorganização do complexo, com alteração da cor para amarelado.

Além do FRAP, há métodos onde se analisa a capacidade de inibição de radicais orgânicos em quantidade conhecida, como o ABTS e DPPH. Ambas são moléculas nitrogenadas que possuem coloração no espectro visível em sua forma radical, perdendo-a à medida que ocorre a inibição. Assim, nessas metodologias há medição direta dos radicais (HUANG *et al.*, 2005; KUSKOSKI *et al.*, 2005).

No método ABTS, é necessário preparar o radical a ser inibido com horas de antecedência à análise, enquanto o DPPH pode ser preparado no momento da análise. O segundo ponto é que o DPPH possui baixa solubilidade em água, sendo um método mais indicado para amostras solúveis em meios orgânicos (KUSKOSKI *et al.*, 2005). O DPPH também possui algumas outras limitações registradas, como dificuldade para quantificação da atividade antioxidante na presença de eugenol e estruturas semelhantes (HUANG *et al.*, 2005). Ainda, ainda há discussão sobre o mecanismo de funcionamento do DPPH. Embora seja comum colocar a análise como sendo por transferência de hidrogênio (GABER *et al.*, 2021; SHALABY, 2013), outros autores relatam que essa transferência pode ser extremamente lenta em solventes com metanol ou etanol, deixando o método mais próximo do mecanismo por transferência de elétrons (BALLUS *et al.*, 2015; MEJÍA *et al.*, 2010).

As folhas de erva-mate, em específico, já apresentaram quantidade elevadas de atividade antioxidante em diversos trabalhos. Dudonné *et al.* (2009) analisaram 30 extratos provenientes de várias partes de diversas plantas; sendo que, as folhas de erva-mate apresentaram a 4ª maior atividade antioxidante, ficando atrás dos extratos de casca de Caneleira-verdadeira (*Cinnamomum zeylanicum*), tronco de Carvalho-robusto (*Quercus robur*) e casca de Pinheiro-Bravo (*Pinus maritima*). Também, há conhecimento que a *Ilex paraguariensis* possui atividade antioxidante próxima o do chá verde (MEJÍA *et al.*, 2010). O acúmulo de atividade antioxidante nas folhas de erva-mate está amplamente associado à sua composição química, contendo quantidades elevadas de ácido gálico, flavonoides, vitaminas, ácido clorogênico e derivados (HECK *et al.*, 2008); o agrega valor e interesse à planta.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 As amostras

4.1.1 Obtenção

As folhas de erva-mate foram coletas no início de junho de 2020, no *campus* da UTFPR sediada no município Dois Vizinhos - PR. As coordenadas do local da coleta são: -25°41'33" -53°05'38", 650 m acima do nível do mar.

As amostras foram provenientes de diversas partes de exemplares comerciais, não havendo qualquer distinção de idade ou sexo. Essas, foram separadas em três grupos:

- *In natura*: que, após a coleta, foi encaminhada ao armazenamento;
- sapecada: no local da coleta acendeu-se uma fogueira, onde o processo de sapeco foi realizado. Em seguida, a amostra foi encaminhada ao armazenamento, até o momento da realização das análises e secagem;
- branqueada por imersão: após a coleta, seguiu para o processo de branqueamento alternativo. Imergiu-se folhas de erva-mate em água destilada à 87 °C durante 90 s. Em seguida, as folhas foram encaminhadas ao armazenamento, até o momento da realização das análises e secagem.

4.1.2 Armazenamento

As amostras foram armazenadas em embalagens seladas a vácuo, para assim garantir que não houvesse contaminação externa. Em seguida, as embalagens foram dispostas em um Freezer Vertical CVU26EB (da Consul) a -18 °C para evitar a degradação das amostras até o momento das análises.

4.2 Visão geral

De forma genérica, a metodologia pode ser descrita pelo fluxograma apresentado na Figura 15. Com todos os procedimentos sendo realizados em laboratórios da UTFPR.

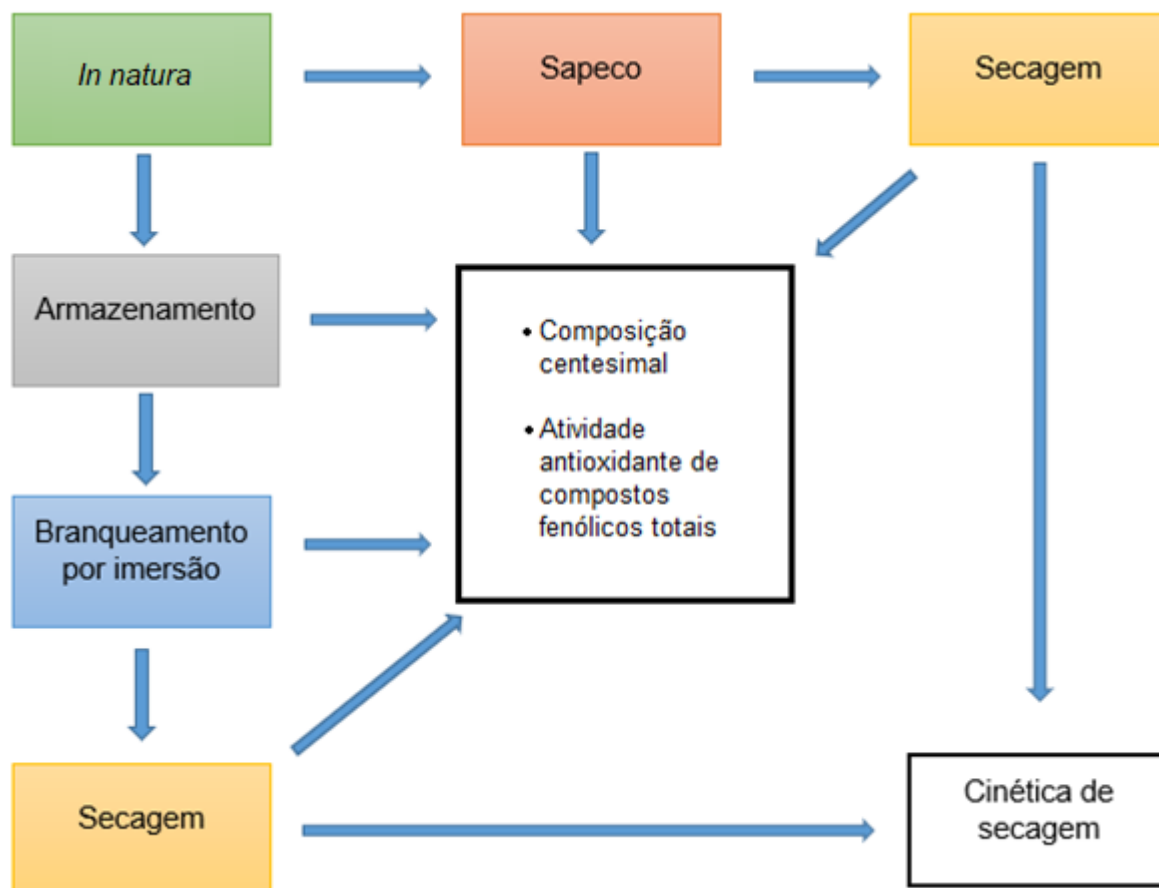


Figura 15 - Fluxograma resumido da metodologia realizada.
Fonte: Autoria própria (2021).

Após a obtenção da amostra *in natura*, parte dessa foi branqueada (sapeco) no local. Em seguida, as amostras foram encaminhadas para armazenamento em freezer. A partir da amostra *in natura*, após o armazenamento, foram realizadas análises de composição centesimal, antioxidante (DPPH, ABTS e FRAP) e de compostos fenólicos totais. Em seguida, a amostra *in natura* remanescente foi branqueada por imersão em água.

Ambas amostras branqueadas seguiram a mesma metodologia. Nesse ponto, realizou-se análises de composição centesimal e antioxidante. Após as análises realizadas, as amostras seguiram para o processo de secagem.

A secagem foi utilizada para se determinar a cinética de secagem. Após essa, as amostras foram submetidas as mesmas análises que após o branqueamento.

Por fim, foram comparadas as análises obtidas pelos procedimentos de o branqueamento tradicional (sapeco) e o alternativo (por imersão em água), a fim de constatar ou não se há diferenças físicas e químicas nos produtos finais ao serem submetidas a processamentos distintos. As amostras foram nomeadas como descrito no Quadro 4.

Quadro 4 - Siglas atribuídas de acordo com o tratamento que a amostra foi submetida.

Sigla	Branqueamento utilizado	Temperatura de secagem (°C)
IN	Nenhum	-
B	Imersão em água	-
S	Sapeco tradicional	-
B090	Imersão em água	90
B100	Imersão em água	100
B110	Imersão em água	110
S090	Sapeco tradicional	90
S100	Sapeco tradicional	100
S110	Sapeco tradicional	110

- Não se aplica.

Fonte: Autoria própria (2021).

4.3 Determinação de umidade e massa seca

Para se determinar a umidade e massa seca utilizou-se o método 925.10 da *Association of Official Agricultural Chemists (AOAC)* (1995). Foram pesados 5 g de erva-mate *in natura*, e esta foi levado a uma estufa a 105 °C (SL-102, da SOLAB), mantendo-se até a estabilização da massa. Após isso, a amostra foi encaminhada a um dessecador até a estabilização da temperatura. Por fim, a amostra foi pesada

novamente. Todas as medidas foram realizadas em triplicata. A umidade e massa seca podem ser indicadas pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\%U = 100 \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (3)$$

$$\%M_s = 100 \frac{m_f}{m_i} \quad (4)$$

em que:

%U = umidade em base seca, adimensional

%M_s = massa seca em porcentagem, adimensional

m_i = massa inicial, em gramas

m_f = massa final, em gramas

Esses dados foram necessários para determinação de outros parâmetros descritos ao longo da metodologia.

4.5 Branqueamento das amostras

Para esse trabalho foram utilizados dois tipos de branqueamento. O primeiro foi realizado de forma rústica, submetendo ramos de erva-mate às chamas da queima de matéria orgânica. Esse branqueamento foi realizado no local de coleta das amostras, com o produto sendo direcionado ao armazenamento em seguida.

O segundo tipo de branqueamento foi por submersão em água destilada (Figura 16), nesse método, a amostra foi submergida em água a 87 °C por um período de 90 s, condições que Silva, Lima e Oldoni (2017) recomendam para inativação enzimática em folhas de erva-mate.



Figura 16 - Branqueamento de folhas de erva-mate por imersão em água destilada.
Fonte: Autoria própria (2021).

No estudo, observou-se que, à medida que a temperatura e tempo de imersão de folhas de erva-mate convergiam a 87 °C e 90 s, a atividade enzimática decaía. Nessas condições específicas, é possível presenciar uma atividade enzimática de apenas $0,062 \text{ mmol L}^{-1} \pm 0,002$.

Ambos procedimentos foram realizados no *Campus Dois Vizinhos*, da UTFPR.

4.6 Determinação da cinética de secagem

Para determinação da cinética de secagem, numa estufa SL-102 (da SOLAB), monocamadas de folhas de erva-mate sapecadas e imersas em água foram dispostas em placas de petri e levadas a uma estufa com circulação de ar forçada. As amostras foram retiradas periodicamente em intervalos de 10 min, pesadas e levadas novamente à estufa; após decorrido uma hora os intervalos passaram para 20 min. Esse processo foi interrompido assim que for observada a estabilização da massa, que ocorreu entre 200 e 400 min. Esse procedimento foi realizado em triplicata e as amostras foram submetidas a três temperaturas diferentes de secagem: 90, 100 e 110 °C; temperaturas escolhidas por serem valores dentro do espectro de valores aplicados na indústria.

A temperatura e umidade relativa do ar foram medidas utilizando um termo-higrômetro digital, da Incoterm. As leituras foram realizadas a cada 1 h da secagem de folhas de erva-mate. A partir dos resultados, utilizou-se as médias para discussão.

Para análise estatística utilizou-se os dados em forma de razão de umidade (RU) em cada pesagem, que pode ser descrita pela Equação 5.

$$RU = \frac{U-U_e}{U_i-U_e} \quad (5)$$

em que:

U = teor de água, em base seca

U_e = teor de água de equilíbrio, em base seca

U_i = teor de água inicial, em base seca

A partir desses dados levantados, e utilizando o programa Statistica 8.0, estimaram-se as constantes para os modelos matemáticos de cinética de secagem contidos no Quadro 3. Ainda, para comparar a eficiência entre as amostras, utilizou-se a Equação 6 e Equação 7 (MOTEVALLI *et al.*, 2011).

$$\frac{Q}{\Delta t} = hA\Delta T \quad (6)$$

onde Q é a quantidade de calor, Δt é intervalo de tempo, h é o coeficiente de transferência de massa, A é área de transferência de calor e ΔT é diferença entre as temperaturas a superfície e o fluido.

$$E_t = Av\rho C\Delta Tt \quad (7)$$

onde E_t é a energia necessária total; A, área de seção transversal; v, velocidade do ar de secagem; ρ , densidade do ar; C, calor específico do ar; ΔT , diferença entre a temperatura ambiente e do ar de secagem; e t, tempo da secagem.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para as fotografias, utilizou-se o MEV TM3000, da Hitachi, com nível de ampliação foi de x1000 e aceleração de 15 kV; realizadas pela Central de Análises. Para essa análise, somente as amostras pós secagem foram utilizadas, uma vez que as amostras IN, B e S continham umidade elevada.

4.8 Composição centesimal

Toda composição bromatológica foi realizada em erva-mate *in natura*, após o sapeco rústico, branqueamento em meio líquido e nas folhas após a secagem.

4.8.1 Cinzas

O método utilizado foi o 923.03 da AOAC (1995). Foram pesados 5 g de amostra em cápsula, em seguida essa foi levada a estufa durante 6 h a 105 °C. Após isso, a amostra foi levada a mufla da Quimis (capacidade de operação entre 300 e 1200 °C) a 550 °C até a eliminação de toda matéria orgânica. Por fim, o material residual foi pesado. A quantidade de cinzas foi calculada de acordo com a equação 8.

$$\% \text{Cinzas} = 100 \frac{m_f}{m_i} \quad (8)$$

em que:

%Cinzas = quantidade de cinzas, adimensional

m_i = massa inicial da amostra, em gramas

m_f = massa final da amostra, em gramas

4.8.2 Lipídios

A determinação da quantidade de lipídios foi por meio do método de Soxhlet (1879), adaptado e descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Para isso foi utilizado 3 g de amostras, sendo essa disposta em cartucho próprio para análise, em triplicata. Em seguida, a amostra foi levada a estufa a 105 °C durante 1 h. A extração foi

realizada utilizando hexano com solvente extrator. O gotejamento de hexano foi ajustado para quatro ou cinco gotas por segundo, após essa estabilização, a extração foi mantida por 8 h. Após isso, o balão contendo o extrato foi levado a estufa a 105 °C até remoção completa do solvente. Por fim, o material foi pesado e a quantidade de lipídios determinada. A quantidade de lipídios pode ser descrita pela Equação 9.

$$\% \text{Lipídios} = 100 \frac{m_f}{m_i} \quad (9)$$

em que:

%Lipídios – quantidade de lipídios, adimensional

m_i – massa inicial da amostra, em gramas

m_f – massa final da amostra, em gramas

4.8.3 Fibra bruta

O método utilizado foi o de Bidwell e Walton (1916). Inicialmente, se pesou 2 g de amostra, esse foi selado em cartucho poroso. Após isso, o conjunto foi levado a banho em solução de ácido sulfúrico 1,25% em estado de fervura durante 30 min. Em seguida, a amostra foi lavada com água destilada até a remoção total de ácido. Um segundo banho foi aplicado, dessa vez com solução de hidróxido de sódio 1,25% nas mesmas condições que o banho ácido. A massa residual foi pesada e assim a quantidade de fibra bruta determinada. A quantidade de fibra bruta pode ser descrita pela Equação 10.

$$\% \text{Fibras} = 100 \frac{m_f}{m_i} \quad (10)$$

em que:

%Fibras = quantidade de fibra bruta, adimensional

m_i = massa inicial da amostra, em gramas

m_f = massa final da amostra, em gramas

4.8.4 Proteínas

Esse procedimento seguiu o método de Kjeldahl (1883), modificado e descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Inicialmente, 0,2 g de amostra foi adicionado a um tubo de digestão, em seguida adicionou-se 1 mL de peróxido de hidrogênio 200 volumes (H₂O₂). Após 2 min, adicionou-se 1 mL de ácido sulfúrico P.A. e 1 g de mistura catalítica, composta de sulfato de sódio (Na₂SO₄), sulfato de cobre (CuSO₄) e selênio (Se) na razão 10:1:1, respectivamente. A mistura, então, foi aquecida à 150 °C, permanecendo na temperatura por 30 min. Em seguida, aumentou-se a temperatura para 300 °C, mantendo a temperatura por 1 h após a solução apresentar coloração esverdeada translúcida. Após o esfriamento, adicionou-se 10 mL de água destilada.

Os tubos com amostras digeridas foram acoplados ao destilador de nitrogênio e adicionou-se 60 mL de hidróxido de sódio 40%. Utilizou-se 12 mL de ácido bórico 4% em erlenmeyer para recepção do produto destilado. Após o final da destilação, adicionou-se ao erlenmeyer 40 mL de água destilada, 3 gotas de indicador Tashiro e esse foi levado para titulação. Para titulação utilizou-se ácido sulfúrico 0,1 N. A quantidade proteína pode ser estimada pela Equação 11.

$$\%Prot = 100 \frac{V \cdot N \cdot 0,014 \cdot F}{m} \quad (11)$$

em que:

%Prot = quantidade de proteínas, adimensional

m = massa da amostra, em gramas

V = volume de ácido sulfúrico utilizado na titulação, em mL

N = normalidade teórica da solução de ácido sulfúrico, adimensional

F = fator de conversão da relação nitrogênio/proteína, adimensional

O fator de conversão utilizado foi de 6,25, valor estipulado para alimentos não listados.

4.8.5 Carboidratos por diferença

A porcentagem de carboidratos foi feita pelo meio da subtração das demais análises centesimais. Essa quantidade pode ser descrita pela Equação 12.

$$\% \text{Carb} = 100 - (\% \text{Lipídios} + \% \text{Cinzas} + \% \text{Prot} + \% \text{U}) \quad (12)$$

em que:

%Carb = quantidade de carboidratos, adimensional

%U = Umidade em base úmida

4.9 Atividade antioxidante (AA) e compostos fenólicos totais (FT)

4.9.1 Preparo das amostras

O preparo de amostra seguiu o mesmo procedimento de Isolabella *et al.* (2010). Primeiro, folhas de erva-mate ficaram imersas em água à 100 °C durante 20 min. Para cada 10 g de amostra, foram utilizados 200 mL de água destilada. Após esse tempo decorrido, deixou-se o conjunto esfriar até 40-45 °C. Em seguida, filtrou-se as amostras com papel filtro qualitativo tipo 1. A fase líquida foi separada e liofilizada. O material resultante da liofilização foi armazenado em freezer a -18 °C. No momento da análise dissolveu-se o material liofilizado em água destilada (Figura 17) de acordo com cada análise de AA.

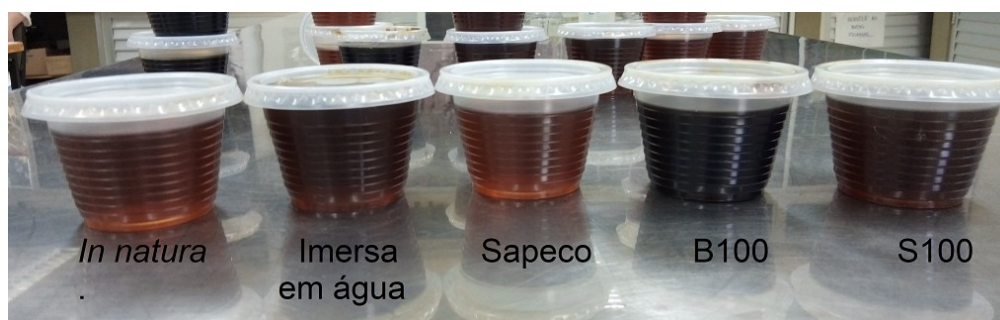


Figura 17 – Soluções aquosas de erva-mate liofilizada 20000 ppm.
Fonte: Autoria própria (2021).

4.9.2 ABTS

Essa análise seguiu a metodologia apresentada por Re *et al.* (1999). Primeiramente, preparou-se uma solução 7 mmol L⁻¹ de ácido 2,2'-azino-bis(3-

etilbenzotiazolina-6-sulfônico) (ABTS). Em seguida, para a formação do radical $ABTS^{\bullet+}$, a solução de ABTS foi misturada com uma solução de persulfato de potássio 145 mmol L^{-1} . A nova mistura foi armazenada a temperatura ambiente, protegida da luz, durante 16 h. A solução de $ABTS^{\bullet+}$ foi diluída em etanol até alcançar uma absorvância de $0,70 \pm 0,02$ num comprimento de onda de 734 nm. A curva de calibração foi preparada adicionando 30 μL de 200, 500, 1000, 1500 e 2000 μM de ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromano-2-carboxílico (Trolox) em 3 mL da solução de $ABTS^{\bullet+}$, com leituras feitas a 734 nm após 6 min da diluição. A leitura das amostras ocorreu adicionando 30 μL de amostra 2000 ppm a 3 mL da solução de $ABTS^{\bullet+}$. Os resultados foram expressos em equivalente em trolox (ET) em $\mu\text{M g}^{-1}$ de folha de erva-mate, em base seca.

4.9.3 DPPH

A análise foi realizada utilizando a metodologia de Brand-Williams *et al.* (1995). Primeiramente, foi feita uma solução de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) em etanol ($6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) no dia da análise. 3 mL dessa solução foi misturada a 100 μL de amostra 6000 ppm. A nova solução foi homogeneizada e incubada durante 20 min a $37 \text{ }^\circ\text{C}$, em banho-maria, abrigada de luz. Em seguida, foi realizado um teste de absorvância a 515 nm. O controle foi composto de 3 mL da solução de DPPH e 100 μL de água destilada. Os resultados foram expressos em equivalente em trolox (ET) em $\mu\text{M g}^{-1}$ de folha, em base seca.

4.9.4 Poder de redução do íon ferro (FRAP)

A análise foi realizada seguindo a metodologia que Benzie e Strain (1996), modificada por Wootton-Beard *et al.* (2011). Primeiramente, o reagente FRAP foi preparado misturando uma solução tampão de acetato ($0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 3,6), com 2,4,6-tris(2-piridil)-s-triazina (TPTZ) 10 mmol L^{-1} e cloreto de ferro III 20 mmol L^{-1} ; essa mistura ocorreu numa proporção volumétrica de 10:1:1, respectivamente. As soluções de TPTZ e FeCl_3 foram feitas utilizando HCl 40 mM. A curva de calibração foi realizada utilizando sulfato de ferro II heptahidratado 200, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 μM .

Para se realizar as análises, foi adicionando 1 mL do extrato líquido de amostra (com concentrações entre 1000 e 20000 ppm) a 3 mL de mistura FRAP, esse conjunto ficou em descanso por 30 min, na ausência de luz e a temperatura ambiente. Em seguida, foi medido a absorvância da amostra a 593 nm. O branco foi realizado substituindo os 100 µL de amostra por 100 µL etanol P.A. Os resultados foram expressos em equivalente em Fe (EFe) em $\mu\text{M g}^{-1}$ de folha de erva-mate, em base seca.

4.9.5 Compostos fenólicos totais (FT)

Para a determinação de compostos fenólicos utilizou-se o método espectrofotométrico de Singleton *et al.* (1999). Em tubos de ensaio, foram adicionados 500 µL de amostra 2000 ppm e 2,5 mL de Folin-Ciocalteu, após 5 min adicionou-se 2 mL de carbonato de sódio 40 g L^{-1} , em seguida agitou-se os tubos de ensaio e, esses, armazenados durante duas horas, abrigados de luz.

Decorridas as duas horas, as amostras foram lidas em espectrofotômetro a 740 nm, em triplicata. Para o branco, utilizou água destilada, cuja foi submetida ao mesmo procedimento das amostras. Para a curva de calibração utilizou-se ácido gálico 5, 10, 25, 75 e 100 ppm. Os resultados foram expressos em equivalente de ácido gálico (EAG) para cada grama de folha de erva-mate, em base seca.

4.10 Sistema de inferência *fuzzy* (FIS)

Métodos de inferência de Mamdani e Larsen (LEE, 1990) foram empregados para construir dois modelos preditivos denominados Mamdani e Larsen, respectivamente. A arquitetura ANFIS (JANG, 1993), por meio do método TSK (SUGENO; KANG, 1988; TAKAGI; SUGENO, 1985), foi utilizada para construir outros dois modelos preditivos, chamados ANFIS 1 e ANFIS 2. ANFIS 1 usou o produto do operador para avaliar a parte anterior as regras, enquanto ANFIS 2 emprega o operador mínimo. Esses modelos foram construídos usando FuzzyR, na linguagem de programação R (CHEN *et al.*, 2020). Cada modelo recebeu valores das

temperaturas de secagem, ABTS, DDPH e FRAP como entrada, prevendo FT como saída.

Os conjuntos difusos e seus termos linguísticos foram definidos para as variáveis de temperatura de secagem, ABTS, DDPH, FRAP e TPC, para as folhas sapecadas e imersas em água. Utilizando esses termos linguísticos, projetou-se dois conjuntos de regras *fuzzy*, um voltado para o sapeco e outro para o branqueamento por imersão. Assim, foi definido 10 regras para sapeco e 14 para a imersão. Cada processo tinha seu próprio conjunto de regras *fuzzy* devido ao comportamento apresentado durante o procedimento experimental. O antecedente de cada regra é composto pelos termos linguísticos definidos para as variáveis de entrada, enquanto o conseqüente consiste nos termos linguísticos especificado para a variável de saída. Alguns exemplos de regras *fuzzy* para sapeco são:

- SE a temperatura de secagem for média ENTÃO FT é alto;
- SE ABTS for muito baixo OU baixo, ENTÃO FT é muito baixo;
- SE FRAP for médio ENTÃO FT é muito baixo OU baixo.

Realizou-se uma avaliação desses quatro modelos para analisar sua capacidade de precisão. Existem dois métodos de validação principais na literatura (RASCHKA, 2018): por a) validação cruzada *holdout* e b) validação cruzada *k-fold*. A validação *holdout* divide o conjunto de dados em duas partes, conjunto de treinamento e conjunto de teste. Portanto, ele usa o conjunto de treinamento para ajustar o modelo e aplicar o conjunto de testes para avaliar as medidas de precisão. Este método de validação é indicado para conjuntos de dados volumosos, já que um grande número de amostras estaria disponível para ambas as partes da validação.

Em contrapartida, a validação cruzada *k-fold* tem um caso especial que se encaixa para a característica do conjunto de dados produzido neste estudo (CHARTE *et al.*, 2017): pequeno conjunto de dados com 18 amostras que demandam tempo e são caras para adquirir (9 para cada tratamento). Este caso especial usa a validação cruzada *leave-one-out* (LOOCV), que divide o conjunto de dados em dois conjuntos n vezes, onde n é o número de amostras disponíveis no conjunto de dados. Em cada

divisão, o conjunto de treinamento consiste em $n - 1$ amostras, enquanto a amostra restante serve para calcular a avaliação da medição. Já que o LOOCV se repete n vezes, ele garante que todas as amostras contribuam para o treinamento e teste de modelos. Então, a pontuação dessas n avaliações são calculadas por sua média.

Uma vez que o coeficiente de correlação (R^2) não pode ser calculado para dados de teste, porque esses conjuntos são compostos por apenas uma amostra, analisamos o desempenho dos quatro modelos calculando a precisão de erro absoluto médio (EAM), da média do erro percentual absoluto (MAPE) e da média erro quadrado (EQM).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação de umidade e massa seca

Na Tabela 2 estão dispostos os valores referentes às umidades e massa seca de folhas de erva-mate obtidas. O valor de umidade para folhas *in natura* está em concordância com resultados da literatura, como Schmalko e Alzamora (2001), que relataram umidade de 60% na mesma condição. Percebe-se que houve diferenciação estatística significativa quando as folhas foram submetidas ao branqueamento por imersão. Em contrapartida, o processo de sapeco se diferiu das demais, com teores de umidade 13,58% menores, acontecimento esperado, como citado por Isolabella *et al* (2010), que relataram que durante o processo de sapeco há perda de aproximadamente 25% de toda água contida na planta. Assim, essa diferença observada, entre os processos de branqueamento, foi atribuída aos próprios métodos de branqueamentos estudados.

Tabela 2 – Teor de água contida em folhas de erva-mate *in natura* e branqueadas.

Amostra	Umidade em base úmida (%)	Massa seca (%)
<i>In natura</i>	62,05 ± 1,34 ^a	38,93 ± 6,84 ^a
Imersas em água	63,92 ± 1,57 ^a	38,18 ± 6,04 ^a
Sapecado	48,57 ± 3,48 ^b	59,64 ± 0,12 ^b

* Os valores são correspondentes à média ± desvio padrão (n = 3). As diferentes letras sobrescritas na mesma coluna indicam diferenciação estatística (p < 0,01).

Fonte: Autoria própria (2021).

A partir dos valores de massa seca, os resultados das análises foram corrigidos para massa seca de folha, pela Equação 13. Dessa forma, foi possível comparar as amostras independentemente da variação de umidade.

$$RC = \frac{100 \cdot R}{\text{Massa seca (\%)}} \quad (13)$$

onde:

RC = Resultado corrigido, em base seca

R = Resultado obtido experimentalmente

5.2 Cinéticas de secagem

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros k , k_2 , a e b obtidos para os modelos estudados, e na Tabela 4 contempla-se seus respectivos erros relativos. Como é possível observar, o modelo de Wang e Sing apresentaram os menores valores para o coeficiente de determinação (R^2), variando entre 0,000 e 0,8570. Por esse motivo, constata-se que esse modelo não é capaz de descrever as secagens nesse trabalho.

Tabela 3 – Parâmetros k , k_2 , a e b dos modelos aplicados para ajustar as cinéticas de secagem de folhas de erva-mate, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.

PARÂMETROS							
Modelo	Tratamento	T (°C)	k	k_2	a	b	R^2
Newton	B	90	0,080	-	-	-	0,9968
		100	0,088	-	-	-	0,9991
		110	0,151	-	-	-	0,9999
	S	90	0,148	-	-	-	1,0000
		100	0,235	-	-	-	1,0000
		110	0,246	-	-	-	1,0000
Henderson e Pabis	B	90	0,070	-	1,003	-	0,9968
		100	0,079	-	0,967	-	0,9717
		110	0,088	-	1,001	-	0,9991
	S	90	0,152	-	1,000	-	0,9914
		100	0,199	-	1,000	-	0,9999
		110	0,246	-	1,000	-	1,0000

Continua.

Tabela 3 – Parâmetros k , k_2 , a e b dos modelos aplicados para ajustar as cinéticas de secagem de folhas de erva-mate, com seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.

Continuação.

PARÂMETROS							
Modelo	Tratamento	T (°C)	k	k_2	a	b	R^2
Dois termos	B	90	0,070	0,070	0,482	0,521	0,9968
		100	0,066	0,065	0,166	0,835	0,9996
		110	0,061	0,061	23,93	-22,93	0,9995
	S	90	1,192	0,019	0,925	0,075	1,0000
		100	0,333	0,311	-9,853	10,85	1,0000
		110	0,246	0,246	-9,873	10,87	1,0000
Exponencial de dois termos	B	90	0,141	-	4,520	-	1,0000
		100	0,151	-	1,015	-	0,9999
		110	0,184	-	7,140	-	0,9998
	S	90	90,17	-	0,0020	-	0,9957
		100	0,567	-	768,6	-	1,0000
		110	0,347	-	0,590	-	1,0000
Wang e Sing	B	90	-	-	-0,020	0,000	0,6236
		100	-	-	-0,019	0,000	0,2597
		110	-	-	-0,014	0,000	0,0256
	S	90	-	-	-0,013	0,000	0,0000
		100	-	-	0,021	0,000	0,3249
		110	-	-	-0,043	0,003	0,8570

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 4 – Erros relativos de k , k_2 , a , b , em porcentagem, e coeficiente de determinação (R^2) atribuídos aos parâmetros dos modelos matemáticos estudados. S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.

ERROS RELATIVOS (%) E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO							
Modelo	Tratamento	T (°C)	Erro de k	Erro de k_2	Erro de a	Erro de b	R^2
Newton	B	90	0,003	-	-	-	0,9968
		100	0,002	-	-	-	0,9991
		110	0,003	-	-	-	0,9999
	S	90	0,055	-	-	-	1,0000
		100	0,001	-	-	-	1,0000
		110	0,002	-	-	-	1,0000
Henderson e Pabis	B	90	0,003	-	1,003	-	0,9968
		100	0,003	-	0,967	-	0,9717
		110	0,002	-	1,001	-	0,9991
	S	90	0,025	-	1,000	-	0,9914
		100	0,001	-	1,000	-	0,9999
		110	0,003	-	1,000	-	1,0000
Dois termos	B	90	0,168	0,152	0,482	0,521	0,9968
		100	0,089	0,040	0,166	0,835	0,9996
		110	0,870	0,890	23,93	-22,93	0,9995
	S	90	0,005	0,009	0,925	0,075	1,0000
		100	0,000	0,000	-9,853	10,85	1,0000
		110	0,100	18796	-9,873	10,87	1,0000

Continua.

Tabela 4 – Erros relativos de k , k_2 , a , b , em porcentagem, e coeficiente de determinação (R^2) atribuídos aos parâmetros dos modelos matemáticos estudados. S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.

Continuação.

ERROS RELATIVOS (%) E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO								
Modelo	Tratamento	T (°C)	Erro de k	Erro de k_2	Erro de a	Erro de b	R^2	
Exponencial de dois termos	B	90	0,004	-	4,520	-	1,0000	
		100	30,97	-	1,015	-	0,9999	
		110	0,0340	-	7,140	-	0,9998	
	S	90	117,6	-	0,0020	-	0,9957	
		100	6,290	-	768,6	-	1,0000	
		110	123,1	-	0,590	-	1,0000	
	Wang e Sing	B	90	-	-	-0,020	0,000	0,6236
			100	-	-	-0,019	0,000	0,2597
			110	-	-	-0,014	0,000	0,0256
S		90	-	-	-0,013	0,000	0,0000	
		100	-	-	0,021	0,000	0,3249	
		110	-	-	-0,043	0,003	0,8570	

Fonte: Autoria própria (2021).

O modelo de Newton apresentou valores para “ k ” de 0,08 a 0,150 para o tratamento B e de 0,148 à 0,246 para S. Esse parâmetro aumentou com a elevação da temperatura de secagem, visto que quanto maior a temperatura do ar de secagem, maior será a facilidade de um produto perder água livre. Os valores “ k ” se mostraram

maiores para as amostras sapecadas, indicando que uma curva exponencial mais acentuada, trazendo como consequência menor tempo de secagem.

No modelo de Henderson e Pabis, “k” variou de 0,070 a 0,088 para B e de 0,152 a 0,246 para S. Esse apresentou comportamento e valores de “k” semelhantes aos do modelo de Newton. O parâmetro “a” apresentado para B foi de $0,990 \pm 0,020$ e $1,000 \pm 0,000$ para S; não apresentando variação significativa à medida que houve variação da temperatura.

O modelo de Dois Termos não apresentou relação com a alteração de temperatura de secagem ou tratamento utilizado. Para os valores de “k”, aparentemente há uma relação inversa ao aumento de temperatura. No entanto, para “k₂” não houve correlação, para os parâmetros “a” e “b” idem. Um dos motivos é que os parâmetros “a” e “b” não possuem significado físico no processo de secagem. Logo, apesar de apresentar R² acima de 0,9960, o modelo de Dois Termos apresentou erros relativos de a = 272,7% e b = 273,7% para B090; para B110, de a = 21436% e b = 21436%. Também se obteve erro relativo de k₂ – 18796% para S110; por isso, esse modelo foi desconsiderado como modelo preditivo.

No modelo Exponencial de Dois Termos não se presenciou correlação com a variação de temperatura ou de tratamento. Para “k”, os valores das amostras imersas aumentaram de 0,141 à 0,184 à medida que houve aumento da temperatura de secagem. O oposto se presenciou para as amostras sapecadas, com o decaimento de 90,17 à 0,347, para “k”. Semelhante ao modelo de Dois Termos, a Exponencial de Dois Termos apresentou erros elevados relativos elevados. Para “k” e “a”, da S090, obteve-se erros de 117,6% e 60175%, respectivamente. Para S110 também se encontrou erros de 123,1% e 179,7%. Logo, esse modelo também não se mostrou capaz de descrever todas as condições estudadas.

Os demais modelos, Newton e Handerson e Pabis, apresentaram R² médio de 0,999 e 0,993, respectivamente. Também tiveram erros médios relativos baixos, de 0,011% e 0,009%, demonstrando ser os melhores modelos. Roberts *et al.* (2008) obtiveram resultados parecidos para secagem de sementes de uva, com o parâmetro “k” de Henderson e Pabis próximos ao modelo de Newton (valores na escala de $1 \cdot 10^{-4}$) e com o parâmetro “a” (Henderson e Pabis) entre 0,902 e 1,050. Logo, embora o

corpo de estudo tenha sido diferente, observou-se uma relação entre o modelo de Newton e Henderson e Pabis parecida.

Na Tabela 5, é possível visualizar os valores do critério de informação de Akaike (AIC). Essa ferramenta é útil para comparação entre modelos, onde, levando em consideração o número de parâmetros utilizados e qui-quadrado obtido. Valores inferiores indicam que um modelo foi capaz de descrever relativamente melhor uma cinética de secagem utilizando menor número de parâmetros.

Tabela 5 – AIC respectivos aos melhores modelos matemáticos de cinética de secagem estudados. S é referente as amostras que passaram pelo sapeco e B para às submergidas em água.

Modelo	Equação	Tratamento	T (°C)	AIC (adimensional)
Newton	$RU = e^{-(kt)}$	B	90	-68,11
			100	-118,96
			110	-101,18
		S	90	-158,28
			100	-103,93
			110	-214,48
Henderson e Pabis	$RU = ae^{-(kt)}$	B	90	-66,15
			100	-53,48
			110	-36,34
		S	90	-98,07
			100	-101,94
			110	-212,48

Fonte: Autoria própria (2021).

Pela Tabela 5 é possível ver que o modelo de Newton apresentou valores de AIC inferiores em 2,96, 122,45 e 178,42% para as amostras B090, B100, B110, respectivamente, quando comparado com o modelo de Henderson e Pabis. Para S090, S100 e S110, o modelo de Newton apresentou valores 61,40, 1,95 e 0,94% menores. Sendo assim, quando comparado o AIC desses modelos para cada cinética de secagem, individualmente, observou-se que o modelo de Newton as descreve melhor em todos os casos.

A explicação desse resultado está nos parâmetros levantados para “a”, de Henderson e Pabis, variando entre 0,967 e 1,003. Pois, a equação de Newton, pode ser descrita quando o parâmetro “a” de Henderson e Pabis é igual a 1. Sendo assim, ambos modelos descreveram as curvas de formas muito parecidas, mas com o de Newton utilizando apenas um parâmetro, contra os dois necessários na descrição por Henderson e Pabis. Essa semelhança é justificativa também foi encontrada e defendida por Roberts *et al.* (2008).

Possuir uma única constante é a principal característica desse modelo (Newton), sendo de simples aplicação. Em contrapartida, como já relatado por Ismail e Ibn Idriss (2013) e Keneni *et al.* (2019), a simplicidade do modelo impede a descrição do período de adaptação. Isso ocorre, pois, o modelo é regido apenas por um fator exponencial. Dado que esse período não foi observado nas secagens de folhas de erva-mate, essa desvantagem não se aplica a esse trabalho.

Escolhido o melhor modelo para descrever a cinética de secagem, utilizou-se as constantes obtidas a partir do ajuste feito no software Statistica para gerar as curvas de secagens para cada tratamento (Figura 19). A Tabela 6 mostra que durante a cinética de secagem, houve variação na temperatura média ambiente, com a amostra B110 apresentando os menores valores. Já as amostras S100 e S110 apresentaram os maiores. O maior impacto dessas diferenças de temperatura ocorre num âmbito energético, pois, seguindo a Equação 7, a menor temperatura do ar ambiente ocasiona no maior consumo energético para a secagem. No entanto, o destaque ocorre para a umidade relativa do ar, onde as amostras B110 e S110 se distanciaram das demais. Pois, um ar de secagem contendo maior umidade diminui o gradiente da massa de água contida no ar e na superfície da folha de erva-mate,

ocasionando a redução transferência de massa. Logo, o parâmetro de Newton pode estar menor que o esperado para a amostra B110 e maior para S110.

Tabela 6 – Parâmetros dos ajustes de acordo com as condições ambientais na obtenção dos dados experimentais.

Tratamento	Temperatura de secagem (°C)	Parâmetro de ajuste de Newton (k)	Temperatura média ambiente (°C)	Umidade relativa do ar média (%)
Imersão (B)	90	0,0801	24,15 ± 1,05	63,25 ± 3,86
Imersão (B)	100	0,0880	24,18 ± 0,80	59,75 ± 2,50
Imersão (B)	110	0,1512	21,35 ± 0,95	86,76 ± 1,70
Sapeco (S)	90	0,1484	24,15 ± 1,05	63,25 ± 3,86
Sapeco (S)	100	0,2346	26,77 ± 0,59	59,75 ± 2,50
Sapeco (S)	110	0,2455	26,77 ± 0,59	56,33 ± 1,15

Fonte: Autoria própria (2021).

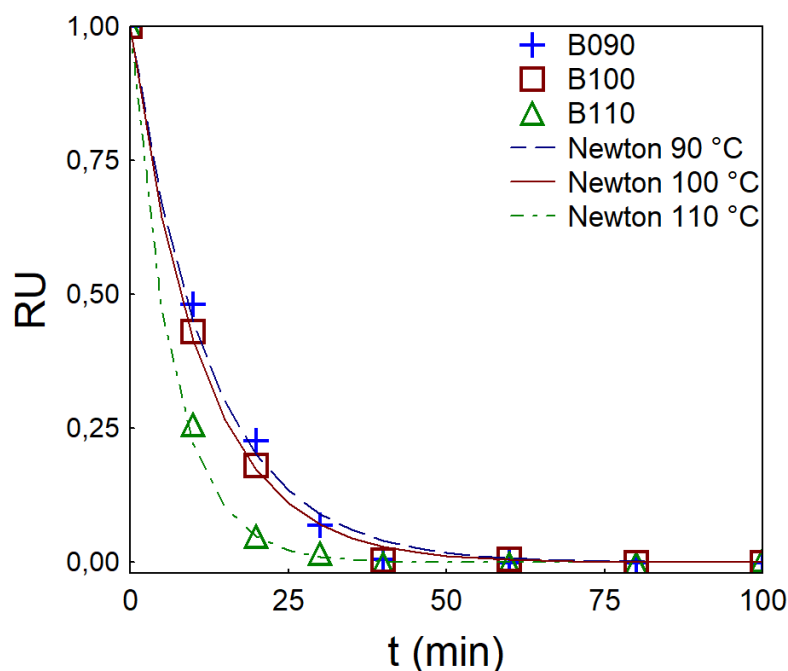


Figura 18 – Cinética de secagem folhas de erva-mate e estimativa pelo modelo de Newton para as amostras branqueadas por imersão.

Fonte: Autoria própria (2021).

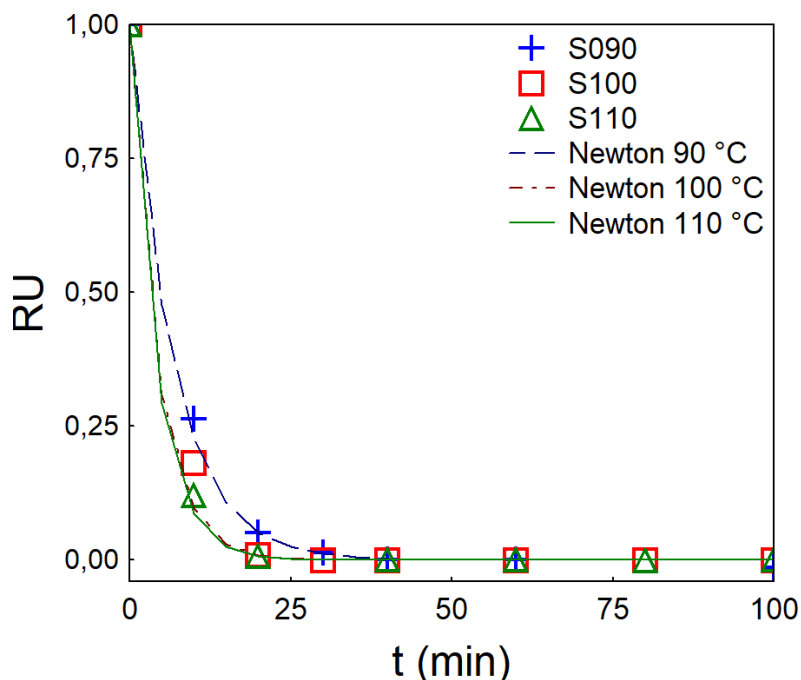


Figura 19 – Cinética de secagem folhas de erva-mate e estimativa pelo modelo de Newton para as amostras branqueadas por sapeco tradicional.
Fonte: Autoria própria (2021).

Pelas Figura 19, observa-se que o aumento da temperatura de secagem é um fator significativo na diminuição do tempo da mesma. Esse comportamento é esperado, já sendo reportado amplamente para diversos alimentos, como fruto da palma (SANTOS *et al.*, 2016), folhas de *Hyptis suaveolens* (ALVES *et al.*, 2018), sementes de *Jatropha curcas L.* (KENENI *et al.*, 2019) e as próprias folhas de erva-mate (HOLOWATY *et al.*, 2012). Esse fenômeno pode ser descrito pelo calor necessário para a evaporação da água contida na fronteira entre a superfície da folha e o ar de secagem.

Na Equação 6, descreve-se que a variação de temperatura é inversamente proporcional ao intervalo de tempo. Logo, dado que as propriedades das folhas foram as mesmas, o aumento da temperatura de secagem ocasiona na diminuição do tempo de secagem. Isso, porque pode-se considera Q igual para folhas que passaram pelo mesmo tratamento de branqueamento.

Ainda, as amostras que passaram pelo sapeco apresentaram tempo de secagem inferior as que passaram pelo branqueamento por imersão, quando submetidas às mesmas temperaturas de secagem. O principal motivo para essa diferença pode ser a umidade inicial das amostras. As amostras que passaram pelo

sapeco possuíam $48,57 \pm 3,47\%$ de umidade inicial, contra $63,92 \pm 1,60\%$ das amostras que passaram pela imersão em água, em base úmida. A perda dessa primeira ocorreu pelo próprio processo de sapeco, onde ocorreu a perda de $21,72\%$ da água total contida nas folhas de erva-mate, corroborando com os 25% de perda esperada, relatado por Isolabella et al. (2010) e Valduga, Finzer e Mosele (2003).

Havendo menos massa água contida nas folhas de erva-mate, as amostras sapecadas necessitaram de menos calor (Q) para sua passagem para a fase gasosa. Como é possível visualizar na Equação 6, necessitando menor quantidade de troca de calor, menor também será o tempo necessário para tal.

Assim, desconsiderando os gastos energéticos durante os processos de branqueamento, pode-se constatar alguns pontos sobre o processo de secagem. O primeiro é que as amostras sapecadas possuem custo de secagem inferior ao das amostras imersas, uma vez que alcançam a umidade de equilíbrio antes, dadas as mesmas condições de secagem. Para a secagem das amostras B, a temperatura de secagem se mostrou mais significativa, tendo menor tempo de secagem à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Já as amostras S, para 100 e $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ o tempo de secagem foi semelhante. Por intermeio da Equação 7, pode-se levantar que a secagem de folhas sapecadas a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ necessitou utilizar apenas $88,72\%$ da energia utilizada na secagem à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com isso, a secagem da amostra S a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ foi energeticamente mais rentável.

Complementando, para fins comerciais, não é estritamente necessário que as folhas sejam secas até o ponto de equilíbrio. Pois, segundo a resolução RDC n° 302, de novembro de 2002, da ANVISA, a umidade máxima permitida em erva-mate é de $10\text{g}/100\text{g}$. Dessa forma, as amostras aqui estudadas já poderiam estar de acordo a norma quando se obtivesse um RU de $0,05$. Na prática, isso pode acarretar no menor custo operacional da secagem.

5.3 MEV

Na Figura 20 são apresentas as amostras secas após imersão em água (figuras superiores) e as após o sapeco tradicional (figuras inferiores).

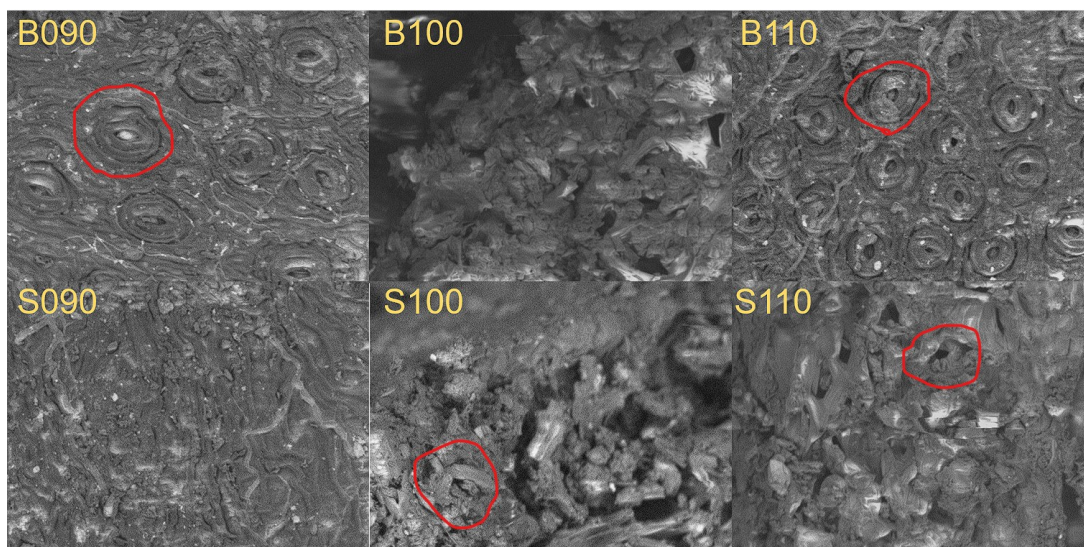


Figura 20 – Amostras de folhas de erva-mate após secagem a 90, 100 e 110 C°, com ampliação de x1000.

Fonte: Autoria própria (2021).

Pelas imagens obtidas por MEV, não foi possível observar mudanças físicas perceptíveis para diferentes temperaturas de secagem. No entanto, houve mudanças significativas entre os tratamentos de branqueamento. Circulado em vermelho, nas amostras B090 e B110 é possível visualizar estômatos intactos, com diâmetro em torno de 30 μM . Para as amostras que passaram pelo sapeco tradicional, essas mesmas estruturas, circuladas em vermelho em S100 e S110, estão presentes, porém, destruídas.

Essa destruição ocorreu durante o sapeco. Pois, as altas temperaturas as quais as folhas de erva-mate foram submetidas causam a ebulição de parte da água contida nas folhas, causando assim as rupturas visíveis nas folhas (Figura 21). Ainda, o sapeco também causa a abertura dos estômatos, expondo o interior da folha, facilitando a perda de água durante o processo de secagem. Esse feito pode ser um dos fatores que acarretam o menor tempo de secagem para as amostras sapecadas, tornando assim, o processamento das folhas mais rentável.



Figura 21 – Folhas de erva-mate após serem submetidas ao sapeco tradicional; em vermelho, deformações estruturais decorrentes do processo.
Fonte: Autoria própria (2021).

Não foi possível observar a presença de estômatos nas amostras B100 e S090. As imagens obtidas para B100 provavelmente correspondem à um corte transversal da folha, visto que não é possível identificar qualquer estrutura de forma clara. Já para a amostras S090, observa-se a superfície da folha, no entanto, a imagem corresponde à uma região desprovida de estômatos.

5.4 Composição centesimal

A composição centesimal obtida para as folhas de erva-mate *in natura* (IN), sapeco seguido de secagem (S) e imersas em água seguido de secagem (B) são apresentadas na Tabela 7, em base seca. Na Figura 22, os mesmos dados estão visíveis, em gráfico de barras.

Tabela 7– Composição centesimal de folhas de erva-mate *in natura* (IN), imersas em água (B), sapecadas (S) e as branqueadas seguidas de secagem de 90 à 110 °C (B090 à S110); em base seca.

	Cinzas (%)	Fibra bruta (%)	Lipídios (%)	Proteínas (%)	Carboidratos** (%)
IN	6,0 ± 0,71 ^a	25,61 ± 1,92 ^a	5,05 ± 0,42 ^a	7,64 ± 0,75 ^a	81,26 ± 0,38 ^a
B	5,99 ± 0,25 ^a	27,66 ± 1,64 ^a	6,28 ± 0,82 ^a	6,89 ± 0,70 ^a	80,91 ± 0,82 ^a
S	6,02 ± 0,27 ^a	25,57 ± 1,81 ^a	8,13 ± 0,3 ^a	6,44 ± 0,43 ^a	79,42 ± 0,35 ^a
B090	4,60 ± 1,62 ^a	24,21 ± 3,49 ^a	8,75 ± 0,49 ^a	6,84 ± 0,16 ^a	79,81 ± 1,71 ^a
B100	5,85 ± 0,42 ^a	25,23 ± 3,30 ^a	6,50 ± 1,63 ^a	6,41 ± 0,36 ^a	81,24 ± 2,12 ^a
B110	6,11 ± 0,10 ^a	27,97 ± 1,33 ^a	7,70 ± 0,84 ^a	7,14 ± 0,17 ^a	79,05 ± 0,95 ^a
S090	5,44 ± 0,25 ^a	25,38 ± 2,60 ^a	6,26 ± 2,29 ^a	6,75 ± 0,27 ^a	81,55 ± 2,17 ^a
S100	5,65 ± 0,13 ^a	25,85 ± 2,83 ^a	9,14 ± 1,00 ^a	7,18 ± 0,19 ^a	78,04 ± 0,84 ^a
S110	6,30 ± 0,14 ^a	24,00 ± 2,14 ^a	7,86 ± 1,51 ^a	6,95 ± 0,17 ^a	78,89 ± 1,31 ^a

* Os valores são correspondentes à média ± desvio padrão (n = 3). As diferentes letras sobrescritas na mesma coluna indicam diferenciação estatística (p < 0,01).

** Carboidratos por diferença.

Fonte: Autoria própria (2021).

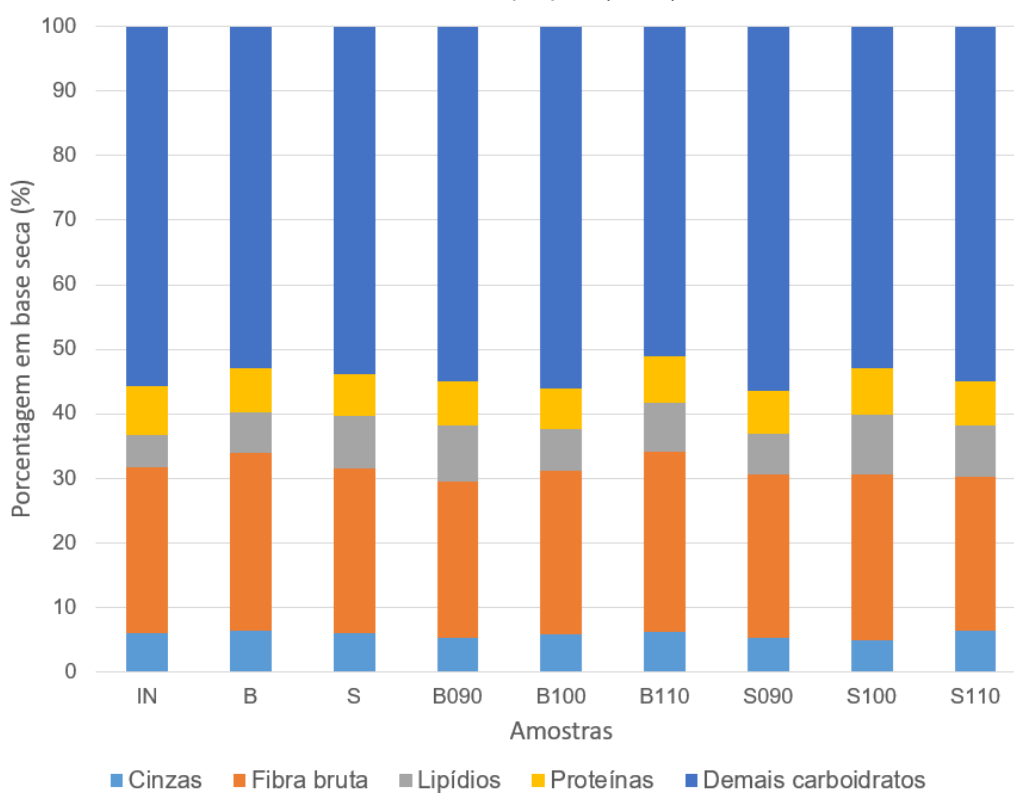


Figura 22 – Composição centesimal de folhas de erva-mate *in natura* (IN), imersas em água (B), sapecadas (S) e as branqueadas seguidas de secagem de 90 à 110 °C (B090 à S110); em base seca.

* Carboidratos compõe a soma de fibra bruta e demais carboidratos.

Fonte: Autoria própria (2021).

Por meio da análise de variância ANOVA, com intervalo de confiança de 99%, não se observou significativa variação na composição centesimal das folhas de erva-mate quando submetidas aos tratamentos S e B e estudadas as temperaturas de secagem. Sendo assim, a composição centesimal de folhas de erva-mate se manteve constante durante todas operações.

No entanto, se observou variações de até 4% nos teores de lipídios e de 5,97% em fibra bruta entre amostras, em especial para aquelas que passaram pelo sapeco. Sendo assim, há algumas hipóteses para tal comportamento. Esmelindro *et al.* (2002) analisaram a composição centesimal da erva-mate durante seu processamento tradicional, porém, juntamente com as folhas, os ramos finos da planta foram utilizados. Eles também observaram variações no teor de lipídios, atrelando-as a perda de outros compostos durante a mesma etapa no processamento da planta. No estudo, também obtiveram variações em torno de 5% para fibra bruta, tendo como variações não significativas.

Outra hipótese para essas variações está relacionada às características morfológicas das folhas de erva-mate, pois, suas estruturas possuem alta heterogeneidade. Essa ideia é reforçada por não haver correlação aparente com os tratamentos pelos quais as amostras passaram, havendo variações randomizadas. A literatura carece do acompanhamento da composição das folhas de erva-mate durante seu processamento, sendo necessário mais estudos para melhor avaliação.

Na Tabela 8 apresenta-se os menores e maiores valores para as análises de composição centesimal obtidos, sendo comparados com os encontrados por Berté *et al.* (2011), Esmelindro *et al.* (2002) e Valduga *et al.* (2016), convertidos em base seca.

Tabela 8 – Menores e maiores valores de análises de composição centesimal.

Análise	Esse trabalho		Outros trabalhos*	
	Menor teor (%)	Maior teor (%)	Menor teor (%)	Maior teor (%)
Cinzas	4,60	6,30	5,00	6,60
Fibra bruta	24,00	29,97	15,00	20,00
Lipídios	5,05	9,14	4,40	8,60
Proteínas	6,41	7,64	8,20	17,10
Carboidratos	78,89	81,55	77,10	79,00

* Dados convertidos para base seca dos trabalhos de Berté *et al.* (2011), Esmelindro *et al.* (2002) e Valduga *et al.* (2016).

Foi observado que os valores obtidos para cinzas, lipídios e carboidratos estão próximos aos encontrados na literatura. Nesse trabalho se obteve valores pelo menos 4% maiores para fibra bruta e 0,56% menores para proteínas, quando comparados com os valores dos trabalhos citados. Essas diferenças podem estar associadas às condições do crescimento da planta, das propriedades do solo e a origem da cultivar, como relatado por Kharat *et al.* (2019) para *Pennisetum glaucum*, *Setaria itálica* e *Eleusine coracana*. Se tratando especificamente de estudos em erva-mate, Heck *et al.* (2008) analisaram a planta processada pelo método tradicional e levantam que o sistema de plantação pode alterar a composição química. Ilany *et al.* (2010) observaram que ao se aplicar interplantação, a composição do solo pode se alterar, possibilitando alterações no desenvolvimento da planta. Spliethoff *et al.* (2020) também relataram alteração no desenvolvimento quando há cultivo com graus de compactação de solo diferentes.

5.5 Análise antioxidante (AA) e compostos fenólicos totais (FT)

Na Tabela 9 estão apresentados os valores médios obtidos para a AA e FT das folhas de erva-mate *in natura*, submetidas à imersão seguido de secagem e

submetidas ao sapeco, sendo secas posteriormente. Estes resultados podem ser melhor observados na Figura 23. Assim, observa-se que os extratos das folhas *in natura* apresentaram os menores teores de ABTS, DPPH, FRAP e FT, enquanto os oriundos das amostras sapecadas apresentaram os maiores valores.

Tabela 9 – Atividade antioxidante e compostos fenólicos totais em folhas de erva-mate, em base seca.

	ABTS ($\mu\text{M ET g}^{-1}$)	DPPH ($\mu\text{M ET g}^{-1}$)	FRAP ($\mu\text{M EFe g}^{-1}$)	FT (mg EAG g^{-1})
IN	52,70 \pm 27,43 ^a	41,50 \pm 2,60 ^a	117,07 \pm 5,51 ^a	5,03 \pm 0,00 ^a
B	112,34 \pm 30,74 ^{ab}	144,39 \pm 1,92 ^b	168,31 \pm 7,69 ^a	9,82 \pm 0,12 ^b
S	143,67 \pm 16,31 ^{abc}	240,50 \pm 7,36 ^c	540,33 \pm 17,33 ^b	13,93 \pm 0,31 ^c
B090	225,00 \pm 7,64 ^{bd}	286,61 \pm 14,61 ^{de}	812,89 \pm 26,12 ^c	24,89 \pm 0,86 ^d
B100	323,89 \pm 69,47 ^{de}	305,39 \pm 5,98 ^d	804,67 \pm 59,88 ^c	26,25 \pm 1,18 ^d
B110	247,22 \pm 12,51 ^d	283,50 \pm 2,85 ^e	784,11 \pm 28,35 ^c	24,17 \pm 1,00 ^d
S090	325,56 \pm 42,96 ^{de}	337,83 \pm 0,58 ^f	1339,11 \pm 17,82 ^d	40,90 \pm 0,83 ^e
S100	329,44 \pm 21,75 ^{de}	336,61 \pm 0,69 ^f	1280,22 \pm 22,38 ^d	41,15 \pm 0,88 ^e
S110	376,11 \pm 11,82 ^e	339,83 \pm 2,91 ^f	1493,00 \pm 26,19 ^e	46,03 \pm 0,96 ^f

* Os valores são correspondentes à média \pm desvio padrão (n = 3). As diferentes letras sobrescritas na mesma coluna indicam diferenciação estatística (p < 0,01).

Fonte: Autoria própria (2021).

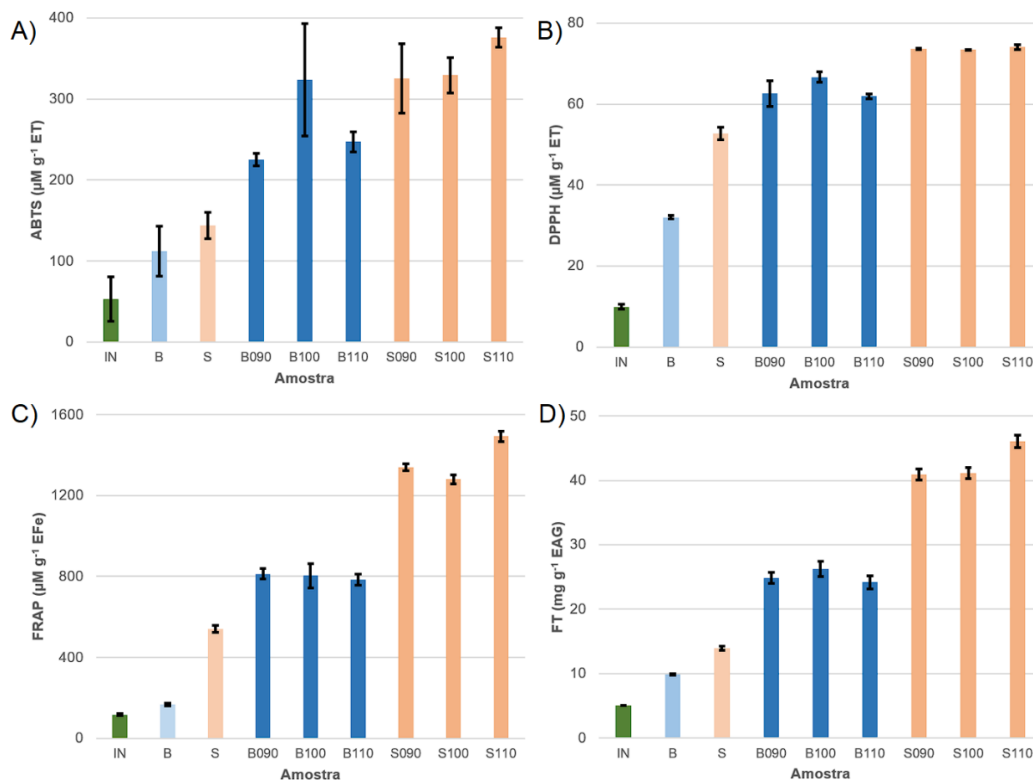


Figura 23 – Atividade antioxidante por A) ABTS; B) DPPH; C) FRAP e D) Compostos fenólicos totais. Fonte: Autoria própria (2021).

Para ABTS obteve-se teores de 52,70 a 376,11 $\mu\text{M g}^{-1}$ ET, estando acima dos valores encontrados na literatura. Bravo *et al.* (2007) realizaram a análise tanto em extratos como infusões, obtendo valores entre 1,56 e 1,71 $\mu\text{M g}^{-1}$ ET para infusões e entre 1,48 e 1,81 $\mu\text{M g}^{-1}$ ET para extratos; já Dudonné *et al.* (2009) obtiveram valores de 32,73 $\mu\text{M g}^{-1}$ ET para extrato aquoso de erva-mate. As amostras IN, B e S não apresentaram variações estatísticas significativas para a análise, com maior valor de 143,67 $\mu\text{M g}^{-1}$ ET. A principal explicação para esse resultado é a variância dessas amostras, que, por ser significativa, aproxima estatisticamente as amostras.

Seguindo, as amostras que passaram pela secagem apresentaram os maiores teores de AA. Dentre as amostras B090, B100 e B110 não se observou diferenciação estatística, com a causa podendo ser atribuída a mesma citada para a relação entre as amostras IN, B e S. Entre as amostras S090, S100 e S110, também não se observou correlação com o aumento da temperatura de secagem, embora tenha-se observado uma tendência de aumento de AA com o aumento da temperatura de secagem, com a amostra S110 apresentando os maiores valores, chegando a 376,11 $\mu\text{M g}^{-1}$ ET.

Para DPPH, obteve-se valores de 41,50 a 339,83 $\mu\text{M g}^{-1}$ ET, com as amostras secas apresentando valores concordantes com a literatura (DUDONNÉ *et al.*, 2009; SCHINELLA *et al.*, 2000). Entre as amostras IN, B e S, constatou-se diferenciação estatística, com a amostra S apresentando os maiores teores de AA. As amostras B090, B100 e B110, mostraram pouca diferença entre si, sem relação com o aumento da temperatura de secagem; já entre as amostras S090, S100 e S110, não se observou variação estatística. Entre os grupos que passaram pela secagem, as amostras S se distanciaram estatisticamente das amostras B, apresentando valores superiores de AA e FT. A diferença, provavelmente, não está associada à secagem, mas sim ao processo de branqueamento.

Para FRAP, verificou-se que a capacidade de redução variou entre 117,07 a 1493,00 $\mu\text{M g}^{-1}$ EFe, com as amostras que passaram pela secagem estando de acordo com os achados de Bravo *et al.* (2007) e Dudonné *et al.* (2009), que obtiveram valores entre 467,0 e 788,1 $\mu\text{M g}^{-1}$ EFe. Essa análise reforça os resultados encontrados para ABTS e DPPH, onde as amostras que apresentaram maior AA foram as amostras S090, S100 e S110. A amostras S110 acabou se diferenciando da S090 e S100, apresentando maior AA (1493,00 \pm 26,19).

Para Compostos fenólicos totais, os valores obtidos variam de 5,03 a 46,03 mg g^{-1} EAG. Similarmente às demais análises, essa reforça que a aplicação de qualquer dos branqueamentos estudados causa um aumento dos compostos de interesse. Inicialmente, imaginou-se que a umidade das amostras pudesse ter influência nessas alterações, no entanto, após o tratamento por imersão em água houve aumentos significativos de AA e FT, quando comparados com as folhas *in natura*, sendo que entre esses processos a umidade se manteve constante. Tanto para AA, como FT, as amostras que passaram pela secagem apresentaram valores semelhantes aos encontrados na literatura (Tabela 10).

Tabela 10 – Compostos fenólicos totais obtidos em outros trabalhos com erva-mate.

Autores	Tipo da amostra	Compostos fenólicos totais (mg EAG g⁻¹)
Bravo <i>et al.</i> (2007)	Extrato e infusão aquosa	de 7,93 à 76,00
Dudonné <i>et al.</i> (2009)	Extrato aquoso	202.60 \pm 5.16
Gerolis <i>et al.</i> (2017)	Infusão aquosa	entre 7,58 e 13,99
Mejía <i>et al.</i> (2010)	<i>In natura</i> e secas	De 0,7 à 176,1

Quanto a relação entre ABTS, DPPH, FRAP e FT, apresentado na Tabela 11, pode-se apontar forte correlação entre os quatro parâmetros. Dudonné *et al.* (2009) encontraram correlação semelhante entre ABTS, DPPH e FT, quando realizaram esses testes em diversas folhas de plantas, incluindo a erva-mate. Assim, também foi possível observar que, à medida que há o aumento no valor de qualquer uma dessas análises, espera-se o mesmo para as demais (Figura 24).

Tabela 11 – Correlação de Pearson entre as análises ABTS, DPPH, FRAP e FT.

	ABTS	DPPH	FRAP	FT
ABTS	r = 1,0000 p = 0,0001	r = 0,9051 p = 0,0001	r = 0,9172 p = 0,0001	r = 0,9161 p = 0,0001
DPPH	r = 0,9051 p = 0,0001	r = 1,0000 p = 0,0001	r = 0,9011 p = 0,0001	r = 0,8835 p = 0,0001
FRAP	r = 0,9172 p = 0,0001	r = 0,9011 p = 0,0001	r = 1,0000 p = 0,0001	r = 0,9889 p = 0,0001
FT	r = 0,9161 p = 0,0001	r = 0,8835 p = 0,0001	r = 0,9889 p = 0,0001	r = 1,0000 p = 0,0001

* r é coeficiente de Person, enquanto p < 0,01 indica correlação significativa.
Fonte: Autoria própria (2021).

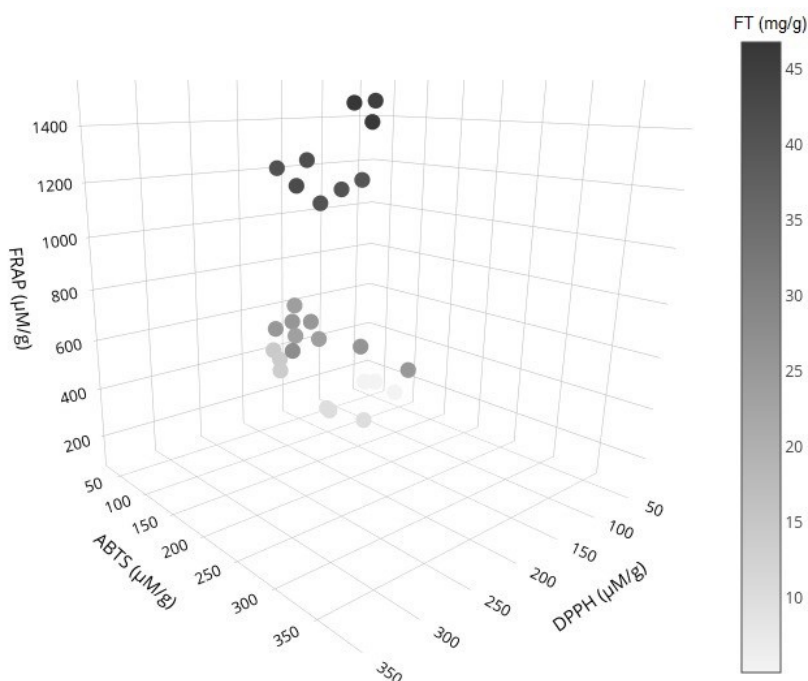


Figura 24 - Correlação de FT contido em extrato de folhas de erva-mate em relação à ABTS, DPPH e FRAP.

Fonte: Autoria própria (2021).

Embora os mecanismos de funcionamento das análises de AA difiram, eles se mostraram positivamente relacionados para os extratos aqui estudados. As principais

justificativas para essas correlações são os mecanismos das análises. Como Ballus *et al.* (2015) relatam, a principal diferença entre os métodos Folin-Ciocalteu, ABTS e FRAP é o meio onde ocorre a análise, já que os três métodos utilizam a transferência de elétrons como mecanismo. No método Folin-Ciocalteu o meio é básico, onde cria o ambiente para que o reagente Folin-Ciocalteu seja reduzido. O método por ABTS ocorre em meio neutro, com radical produzido. Por fim, o método FRAP ocorre em meio ácido (pH 3,6).

Ainda, o método Folin-Ciocalteu e o FRAP acabam sendo mais parecidos, com ambos utilizando a absorvância de complexos metálicos reduzidos como forma de medição, enquanto no FRAP há a formação de complexos de ferro com TPTZ, no método Folin-Ciocalteu há complexos de molibdênio. Isso corrobora com a Tabela 11, onde se observa que esses dois métodos tiveram a maior correlação ($r = 0,9889$).

O método com DPPH se diferencia dos demais por não ter o mecanismo totalmente estabelecido, podendo tanto ser por transferência de elétrons como por transferência de hidrogênio. De forma corroborativa, esse método apresentou as menores correlações entre os outros métodos, principalmente com o método Folin-Ciocalteu ($r = 0,8835$). Mesmo assim, o método por DPPH obteve correlações altas com todos outros métodos estudados.

Tanto as análises de AA, como a de FT, demonstraram o mesmo comportamento, onde os tratamentos de branqueamento, sapeco e por imersão em água, aumentam a quantidade de compostos observados nas análises. No entanto, as amostras sapecadas se mostraram mais eficientes em gerar extratos ricos em AA e FT. Isso é comum e já relatado na literatura, como mostrado por Valerga *et al.* (2012). A hipótese é que, quando as folhas de erva-mate são sujeitas às temperaturas elevadas do sapeco e/ou de secagem, ocorre o processo de deglicosilação de compostos fenólicos ou ruptura de ligações desses com demais compostos. Esse processo permitiria que maior quantidade desses tipos de compostos ficasse disponível para serem detectados pelas análises de AA e FT. Hipótese similar já foi levantada por Isolabella *et al.* (2010), onde os autores relatam a possibilidade da separação de moléculas, como ácido clorogênico e cafeína, durante o sapeco.

Exceto para a análise de ABTS, onde não houve diferenciação estatística, as amostras S090, S100 e S110 apresentaram maiores teores de AA e FT que as amostras B090, B100 e B110. Isso pode trazer a impressão que o branqueamento tradicional ocasiona num melhor produto que o método alternativo. No entanto, é importante observar que o processo do sapeco pode tornar as folhas de erva-mate menos saudáveis, devido à toxicidade dos HPAs incorporados durante o processo da queima do combustível orgânico. Nesse sentido, o sapeco tradicional causa alterações na composição química da erva-mate e agrega HPAs em todas etapas do processamento (VIEIRA *et al.*, 2010). Assim, os altos teores de AA e FT obtidos pelo sapeco vêm acompanhados pela contaminação por HPAs. Logo, de um ponto de vista puramente voltado à saúde, o branqueamento por imersão em água, seguido por secagem é a melhor operação.

Por fim, se é de interesse relacionar a atividade antioxidante das amostras S100 e S110 com suas temperaturas de secagem. Para ABTS, DPPH, FRAP e FT, a amostra S100 apresentou, respectivamente, 87,60, 99,07, 85,75 e 89,40% dos valores obtidos para a amostra S110. Assim, da mesma forma que apresentou menor custo energético para secagem, a S100 também apresentou menores teores de AA e FT, na mesma proporção. Logo, em estudo mais aprofundado talvez seja possível relacionar a quantidade de compostos de interesse com o custo da secagem, determinando a melhor rentabilidade de operação.

A decisão final também depende da temperatura de secagem. Já que a secagem é uma operação de custo expressivo na indústria alimentícia, é essencial a avaliação do custo operacional. Uma vez que as amostras B090, B100 e B110 não apresentaram diferenciação significativa no que tange AA e FT, pode-se eleger o método simplesmente pelo custo de secagem atrelado. Assim, pela Equação 7, pode-se chegar à conclusão que, quando comparado à operação a 110 °C, as secagens a 90 e 100 °C possuem um custo energético 1,227 e 1,364 vez maior, respectivamente. O estudo de Zanoelo *et al.* (2007) corrobora e reforça esse resultado, visto que o aumento da temperatura causa elevação do coeficiente de transferência de massa. Ainda, trabalhar com secagem à alta temperatura aumenta a eficiência térmica, definido como a proporção de calor necessária para remoção da umidade das folhas

da erva-mate e calor fornecido ao secador. Portanto, do ponto de vista energético, a melhor condição é a que detém a maior temperatura de secagem.

5.6 Sistema de inferência *fuzzy* (FIS)

A Tabela 12 apresenta os resultados de desempenho dos modelos construídos. Claramente, modelos baseados em ANFIS entregaram medidas mais precisas em comparação com modelos baseados em FIS. Esse mostrou que a rede neural adaptativa representou adequadamente a correlação entre as variáveis do contexto. Entre o Modelos ANFIS, ANFIS 1 foi o melhor, apresentando os menores valores de erro absoluto médio (EAM), erro percentual médio (MAPE) e erro quadrático médio (EQM). MAPE mede a precisão em termos de desvio relativo, enquanto EAM e EQM expressam a diferença entre os valores observados e valores previstos. Menores valores de EAM, EQM e MAPE representam melhor precisão do sistema, sendo o inverso também verdadeiro. É importante notar que os valores para EQM são altos por causa do LOOCV.

Tabela 12 - Valores médios da precisão obtida para cada tratamento e FIS.

Tratamento	Modelo	EAM	MAPE	EQM
B	ANFIS 1	1,555	0,105	8,239
	ANFIS 2	1,652	0,111	8,817
	Mamdani	5,219	0,327	32,792
	Larsen	5,329	0,331	36,029
S	ANFIS 1	2,448	0,082	8,552
	ANFIS 2	2,620	0,088	9,226
	Mamdani	7,173	0,211	73,002
	Larsen	7,393	0,216	72,815

Fonte: Autoria própria (2021).

6 CONCLUSÃO

Obteve-se que o modelo de Newton foi mais adequado para descrição das cinéticas de secagem em todas condições estudadas. A partir do modelo, foi possível estimar a secagem das folhas de erva-mate em monocamada. As amostras branqueadas por meio do sapeco tradicional mostraram necessitar de menos tempo para estabilização da massa. Também foi possível associar o aumento da temperatura de secagem com a diminuição no tempo de secagem. No entanto, para amostras sapecadas, a secagem à 100 °C consumiu menos energia se comparado a seca a 110 °C.

Tanto os processos de branqueamento quanto as temperaturas de secagem não causaram modificações significativas na composição centesimal das folhas de erva-mate. Em contrapartida, por meio das análises ABTS, DPPH, FRAP e FT, observou-se alterações significativas da atividade antioxidante e quantidade de compostos fenólicos totais durante o processamento das folhas. Essas alterações possivelmente estão associadas aos tratamentos aplicados, seja branqueamento ou secagem.

As análises ABTS, DPPH, FRAP E FT apresentaram comportamentos semelhante, podendo ser separados em três grandes grupos. O primeiro é composto pelas amostras *in natura*, imersa em água e sapecada. Essas amostras apresentaram os menores teores de AA e FT, com a amostra sapecada apresentando os maiores valores entre as três. O segundo grupo consiste das amostras branqueadas por imersão e em seguida secas à 90, 100 e 110 °C, apresentando teores de AA e FT próximos entre si, indicando que não sofreram grandes impactos pela mudança da temperatura de secagem, esse grupo apresentou teores de AA e FT superiores às amostras não submetidas a secagem. O terceiro grupo é formado pelas amostras S090, S100 e S110; as amostras sapecadas, que passaram pela secagem às temperaturas de 90, 100 e 110 °C, respectivamente. Esse grupo se destacou das demais por apresentar os maiores teores de AA e FT. A amostra S110, apresentou a maior quantidade dos compostos de interesse, indicando que a secagem à 110 °C se mostrou mais satisfatória que as demais.

Embora o branqueamento tenha demonstrado valores inferiores de AA e FT, quando comparado com as amostras sapecadas, seus valores obtidos são consideráveis. Apesar de serem inferiores, possuem a vantagem de não possuírem compostos pirolenhosos atrelados, tornado uma possível opção viável como substituição do método tradicional.

Pelos modelos de FIS e ANFIS foram estabelecidos modelos preditivos de FT a partir das temperaturas de secagem, ABTS, DPPH e FRAP. Dentre os modelos aplicados, o ANFIS 1 apresentou a menor média de porcentagem de erro absoluto, tanto para as amostras sapecadas (8%), como a imersão em água (10%). Com esse modelo, é possível estimar condições operacionais do processamento de folhas de erva-mate onde se prevê os valores de FT que seriam obtidos, caso realizado extratos aquosos da planta.

REFERÊNCIAS

- ALVES, J. J. L.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. **Cinética de secagem das folhas de *Hyptis suaveolens***. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 19, n. 2, p. 168-176, 2018.
- ANDRADE, F. M. **Diagnóstico da cadeia produtiva da *Ilex paraguariensis* St. Hill. – Erva-mate**. São Mateus do Sul: Fundo Brasileiro para Biodiversidade, 1999.
- ANTOLOVICH, M.; PRENZLER, P. D.; PATSALIDES, E.; MCDONALD, S.; ROBARDS, K. **Methods for testing antioxidant activity**. Analyst, v. 127, n. 1, p. 183–198, 2002.
- ANVISA. **Resolução da diretoria colegiada - RDC nº 304**, de 7 de novembro de 2002. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2002/rdc0302_07_11_2002.html. Acesso em: 10 de maio de 2021.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of the Analytical Chemists**. 16^a ed., Washington, 1995, 771 p.
- BABU, A. K.; KUMARESAN, G.; RAJ, V. A. A.; VELRAJ, R. **Review of leaf drying: Mechanism and influencing parameters, drying methods, nutrient preservation, and mathematical models**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 90, p. 536-556, 2018.
- BALLUS, C. A.; MEINHART, A. D.; JUNIOR, F. A. S. C.; GODOY, H. T. **Total Phenolics of Virgin Olive Oils Highly Correlate with the Hydrogen Atom Transfer Mechanism of Antioxidant Capacity**. Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 92, p. 843-851, 2015.
- BASNET, P.; MATSUSHIGE, K.; HASE, K.; KADOTA, S.; NAMBA, T. **Four Di-O-caffeoyl quinic acid derivatives from propolis**. Biological Pharmaceutical Bulletin, v. 19, p. 1479-1484, 1996.
- BENZIE, I. F. F.; STRAIN, J. J. **The Ferric Reducing Ability of Plasma (FRAP) as a Measure of “Antioxidant Power”**: The FRAP Assay. Analytical Biochemistry, v. 239, n. 31, p. 70–76, 1996.
- BERTÉ, K.; BEUX, M. R.; SPADA, P. K. W. D. S.; SALVADOR, M.; HOFFMANN-RIBANI, R. **Chemical composition and antioxidant activity of yerba-mate (*Ilex paraguariensis* A.St.-Hil., Aquifoliaceae) extract as obtained by spray drying**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 59, n. 10, p. 5523–5527, 2011.
- BERTÉ, K.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B.; HOFFMANN-RIBANI, R.; JUNIOR, A. M. **Antioxidant activity of maté tea and effects of processing**. Processing and Impact on Antioxidants in Beverages, 2014. p. 145-153.
- BIDWELL, G. L.; WALTON, G. P. **The determination of crude fiber**. Journal of AOAC

INTERNATIONAL, v. 2, n. 1, p 32-35, 1916.

BLUM-SILVA, C. H.; LUZ, A. B. G.; NASCIMENTO, M. V. P. S.; FACCHIN, B. M. C.; BARATTO, B.; FRÖDE, T. S.; SANDJO, L. P.; DALMARCO, E. M.; REGINATTO, F. H. **Qualitative and quantitative analysis data of the major constituents of *Ilex paraguariensis* leaves by UPLC-PDA and QTOF-MS.** Data in Brief, v. 25, n. 1, p. 1-6, 2016.

BRACESCO, N.; SANCHEZ, A. G.; CONTRERAS, V.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A. **Recent advances on research:** minireview. Journal of Ethnopharmacology, v. 136, n. 3, p. 378–384, 2011.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. **Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity.** LWT - Food Science and Technology, v. 28, n. 1, p. 25–30, 1995.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. **LC/MS characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages.** Food Research International, v. 40, n. 3, p. 393–405, 2007.

BURTNIK, O. J. **Yerba mate:** manual de producción. Corrientes: INTA, 2006.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Câmara setorial da cadeia produtiva da erva mate.** 2015. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/erva-mate/anos-anteriores/apresentacao-erva-mate.pdf>. Acesso em: 07 de dezembro de 2019.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies Arbóreas Brasileiras.** Brasília: Embrapa, 2003.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de Secagem de Alimentos.** Planaltina: Embrapa, 2010.

CHANDRASEKARA, A. **Phenolic Acids.** Elsevier Inc, 2018.

CHARTE, F.; ROMERO, I.; PÉREZ-GODOY, M. D.; RIVERA, A. J.; CASTRO, E. **Comparative analysis of data mining and response surface methodology predictive models for enzymatic hydrolysis of pretreated olive tree biomass.** Computers and Chemical Engineering, v. 101, p. 23–30, 2017.

CHEN, C.; RAZAK, T. R.; GARIBALDI, J. M. **FuzzyR:** An extended fuzzy logic toolbox for the R programming language. IEEE International Conference on Fuzzy Systems, 2020.

COSTA, S. G. **A erva-mate.** Curitiba: Coleção Farol do Saber, 1995.

DELADINO, L. ANBIENDER, P. S.; NAVARRO, A. S. MARTINO, M. N. **Co-crystallization of yerba mate extract (*Ilex paraguariensis*) and mineral salts within a sucrose matrix.** Journal of Food Engineering, v. 80, p. 573-580, 2007.

DUDONNÉ, S.; VITRAC, X.; COUTIÈRE, P.; WOILLEZ, M.; MÉRILLON, J. **Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD and ORAC assays**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 57, p. 1768-1774, 2009.

Embrapa. **Sistema de Produção de Erva-mate**. 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/2093/sistema-de-producao-de-erva-mate>. Acesso em: 09 de janeiro de 2021.

ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. DE. **Caracterização físico-química da erva mate: influência das etapas do processamento industrial**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 22, n. 2, p. 199–204, 2002.

FELLOWS, P. **Food processing technology: principles and practice**. 3. ed. Cambridge: Woodhead publishing in food science, technology and nutrition, 1988.

FERRAZZANO, G. F.; AMATO, I.; INGENITO, A.; NATALE, A.; POLLIO, A. **Anti-cariogenic effects of polyphenols from plant stimulant beverages (cocoa, coffee, tea)**. Fitoterapia, v. 80, n. 5, p. 255-262, 2009.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC Exatas Didática, 1982.

GABER, N. B.; EL-DAHY, S. I.; SHALABY, E. A. **Comparison of ABTS, DPPH, permanganate, and methylene blue assays for determining antioxidant potential of successive extracts from pomegranate and guava residues**. Biomass Conversion and Biorefinery, publicado online, 2021.

GEROLIS, L. G. L.; LAMEIRAS, F. S.; KRAMBROCK, K.; NEVES, M. J. **Effect of gamma radiation on antioxidant capacity of green tea, yerba mate, and chamomile tea as evaluated by different methods**. Radiation Physics and Chemistry, v. 130, p. 177-185, 2017.

GLEEN, T. L. **Dynamic analysis of grain drying system**. Tese (Doutorado em Filosofia) – Universidade Estadual de Ohio, 1978.

GOLAZAR, A.; FAGUNDES, R. B.; ETEMADI, A.; SCHANTZ, M. M.; KAMANGAR, F.; ABNET, C. C.; DAWSEY, S. M. **Significant variation in the concentration of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in yerba maté samples by brand, batch, and processing method**. Environmental Science and Technology, v. 46, n. 24, p. 13488–13493, 2012.

GOVERNO DO ESTADO DO PARANÁ. **Maior produção do país, erva-mate envolve 100 mil famílias no Paraná**. 07 out. 2019. Disponível em: <http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=104046&tit=Maior-producao-do-Pais-erva-mate-envolve-100-mil-familias-no-Parana->. Acesso em: 01 de dezembro de 2019.

GUGLIUCCI, A.; BASTOS, D. H. M. **Chlorogenic acid protects paraoxonase 1 activity in high density lipoprotein from inactivation caused by physiological concentrations of hypochlorite**. *Fitoterapia*, v. 80, p. 138–142, 2009.

HANDELMAN, G. J. **The evolving role of carotenoids in human biochemistry**. *Nutrition*, v. 17, n. 10, p. 818–822, 2001.

HANSEL, F. A.; DOMINGOS, D. M.; LIMA, K. M. G.; PASQUALI, C. **Moagem e sapeco/secagem em forno de micro-ondas na classificação sensorial de erva-mate no infravermelho próximo**. Colombo, 2008.

HATANO, T.; MIYATAKE, H.; NATSUME, M.; OSAKABE, N.; TAKIZAWA, T.; ITO, H.; YOSHIDA, T. **Proanthocyanidin glycosides and related polyphenols from cacao liquor and their antioxidant effects**. *Phytochemistry*, v. 59, p. 749-758, 2002.

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

HENDERSON, S. M.; PABIS, S. **Grain drying theory I: Temperature effect on drying coefficient**. *Journal of Agricultural Engineering Research*, v. 6, p. 169-174, 1961.

HENROTIN, Y.; LAMBERT, C.; COUCHOUREL, D.; RIPOLL, C.; CHIOTELLI, E. **Nutraceuticals: do they represent a new era in the management of osteoarthritis? –a narrative review from the lessons taken with five products**. *Osteoarthritis and Cartilage*, v. 19, n. 1, p. 1-21, 2011.

HOLOWATY, S. A.; RAMALLO, L. A.; SCHMALKO, M. E. **Intermittent drying simulation in a deep bed dryer of yerba mate**. *Journal of Food Engineering*, v. 111, p. 110-114, 2012.

HOLOWATY, S. A.; THEA, A. E.; ALEGRE, C.; SCHMALKO, M. E. **Differences in physicochemical properties of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) obtained using traditional and alternative manufacturing methods**. *Journal of Food Process Engineering*, e12911, 2018.

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

IBGE. **Resultado definitivos Censo Agropecuário 2017**. 2017. Disponível em: https://censos.ibge.gov.br/agro/2017/templates/censo_agro/resultadosagro/agricultura.html?localidade=0&tema=76290. Acesso em: 29 de novembro de 2019.

ILANY, T.; ASHTON, M. S.; MONTAGNINI, F.; MARTINEZ, C. **Using agroforestry to improve soil fertility: effects of intercropping on *Ilex paraguariensis* (yerba mate) plantations with *Araucaria angustifolia***. *Agroforest Systems*, v. 80, n. 3, p. 399-409, 2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-químicos para Análise de Alimentos**. 4^a ed. (1^a Edição digital), 2008, 1020 p. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/resources/ediorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf. Acesso em: 16 de janeiro de 2020.

ISMAIL, M. A.; IBN IDRIS, E. M. **Mathematical modelling of thin layer solar drying of whole okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) pods**. International Food Research Journal, v. 20, n. 4, p. 1983-1989, 2013.

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

JANG, J. S. R. **ANFIS: Adaptive-Network-Based Fuzzy Inference System**. IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, v. 23, n. 3, p. 665–685, 1993.

JOSHI, P.; MEHTA, D. **Effect of dehydration on the nutritive value of drumstick leaves**. Journal of Metabolomics and Systems Biology, v. 1, p. 5-9, 2010.

JUMAH, R.; MUJUMDAR, A. S. **Modeling intermittent drying using an adaptive neuro-fuzzy inference system**. Drying Technology, v. 23, n. 5, p. 1075–1092, 2005.

JUNIOR, A. M. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão**. 2005. 215 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

JUNIOR, J. F. P.; GOULART, I. C. G. R. **Poda em erva-mate plantada**. Colombo: Embrapa Florestas, 2017.

JUNIOR, J. F. P.; GOULART, I. C. G. R. **Sistema de produção de erva-mate**. Brasília: Embrapa, 2019.

JUNIOR, P. C. A.; CORRÊA, P. C. **Comparação de modelos matemáticos para descrição da cinética de secagem em camada fina de sementes de feijão**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 3, n. 3, p. 349-353, 1999.

KENENI, Y. G.; HVOSLEF-EIDE, A. K. (TRINE.); MARCHETTI, J. M. **Mathematical modelling of the drying kinetics of *Jatropha curcas* L. seeds**. Industrial Crops and Products, v. 132, p. 12–20, 2019.

KHARAT, S.; MEDINA-MEZA, I. G.; KOWALSKI, R. J.; HOSAMANI, A.; RAMACHANDRA, C. T.; HIREGOUDAR, S.; GANJYAL, G. M. **Extrusion processing characteristics of whole grain flours of select major millets (Foxtail, Finger, and Pearl)**. Food and Bioproducts Processing, v. 114, p. 60–71, 2019.

KJELDAHL, J. G. **Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern**. Zeitschrift Für Analytische Chemie, v. 22, n. 1, p. 366-382, 1883.

KUSKOSKI, E. M.; ASUERO, A. G.; TRONCOSO, A. M.; MANCINI-FILHO, J.; FETT, R. **Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad**

antioxidante en pulpa de frutos. Journal of Clinical Monitoring and Computing, v. 25, n. 4, p. 726–732, 2005.

LEE, C. **Fuzzy logic in control systems: Logic Controller, part II.** IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, v. 20, n. 2, p. 419–435, 1990.

LESSA, B. **História do chimarrão.** Porto Alegre: Editora Sulina, 1986.

LEWIS, W. K. **The rate of drying of solid materials.** I&EC - Symposium of Drying, v. 3, n. 5, p. 42, 1921.

LIMA, N. C. R.; JUNIOR, J. M. DOS S.; FILHO, E. E. X. G.; COSTA, R. M. M.; SANTANA, A. A. **Cinética de secagem e difusividade efetiva do Abiu (*Pouteria caimito*).** Brazilian Applied Science Review, v. 5, n. 1, p. 02–10, 2021.

LIU, J.; YONG, H.; LIU, Y.; BAI, R. **Recent advances in the preparation, structural characteristics, biological properties and applications of gallic acid grafted polysaccharides.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 156, p. 1539–1555, 2019.

LOPEZ, A. **The Economics of Yerba Mate in Seventeenth-Century.** Agricultural History Society, v. 48, n. 4, p. 493–509, 1974.

LORIGOOINI, Z.; JAMSHIDI-KIA, F.; HOSSEINI, Z. **Analysis of aromatic acids (phenolic acids and hydroxycinnamic acids).** Elsevier Inc., 2020.

LONDOÑO, V. A. G.; POK, P. S.; RESNIK, S. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in “Yerba Mate” (*Ilex paraguariensis*) Fractions.** Polycyclic Aromatic Compounds, v. 40, n. 5, p. 1381–1389, 2020.

LORIGOOINI, Z.; JAMSHIDI-KIA, F.; HOSSEINI, Z. **Analysis of aromatic acids (phenolic acids and hydroxycinnamic acids).** Elsevier Inc., 2020.

MARTENA, M. J.; GRUTTERS, M. M. P.; GROOT, H. N.; KONINGS, E. J. M.; RIETJENS, I. M. C. **Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in food supplements containing botanicals and other ingredients on the Dutch market, Food Additives and Contaminants: Part A, v. 28, n. 7, p. 925–942, 2011.**

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. C. **Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola, v. 11, p. 301–306, 2007.

MEDRADO, M. J. S.; MOSELE, S. H. **O futuro da investigação científica em erva-mate.** Colombo: Embrapa, 2004.

MEJÍA, E. G.; SONG, Y. S.; HECK, C. I.; MARES, M. R. **Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): Phenolics, antioxidant capacity and in vitro inhibition of colon cancer cell proliferation.** Journal of Funcional Foods, v. 2, n. 1, p. 23–34, 2010.

MELLO, F. W.; SCOTTI, F. M.; MELO, G.; WARNAKULASURIYA, S.; GUERRA, E. N. S.; RIVERO, E. R. C. **Maté consumption association with upper aerodigestive**

tract cancers: A systematic review and meta-analysis. *Oral Oncology*, v. 82, p. 37-47, 2018.

MOTEVALI, A.; MINAEI, S.; KHOSHTAGAZA, M. H. **Evaluation of energy consumption in different drying methods.** *Energy Conversion and Management*, v. 52, n. 2, p. 1192–1199, 2011.

NAVEED, M.; HEJAZI, V.; ABBAS, M.; KAMBOH, A. A.; KHAN, G. J.; SHUMZAID, M.; AHMAD, F.; BABAZADEH, D.; FANGFANG, X.; MODARRESI-GHAZANI, F.; WEHHUA, LI.; XIAOHUI, Z. **Chlorogenic acid (CGA):** A pharmacological review and call for further research. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, v. 97, p. 67-74, 2018.

NAVALE, S. R.; SUPRIYA, U.; HARPALE, V. M.; MOHITE, K. C. **Effect of Solar Drying on the Nutritive Value of Fenugreek Leaves.** *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, v. 4, p. 133-136, 2014.

OLIVEIRA, Y. M. M.; ROTTA, E. **Área de distribuição natural de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.).** In: Seminário sobre Atualidades e Perspectivas Florestais. Anais, Curitiba, p.17-36, 1985.

PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. **Estudo de secagem de pêra bartlett (*Pyrus sp.*) em fatias.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 21, p. 288–292, 2001.

PRADO, M. E. T. **Secagem de tâmaras (*phoenix dactylifera L.*) para obtenção de tâmara passa.** 1998. 245 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – UNICAMP, Campinas, 1998.

PRAKASH, O.; KUMAR, A. **ANFIS modelling of a natural convection greenhouse drying system for jaggery:** An experimental validation. *International Journal of Sustainable Energy*, v. 33, n. 2, p. 316–335, 2014.

PRIVAL, M. J. **Carcinogens in the Food Chain.** *Food Technology and Nutrition*, p. 799-804, 1993.

PROVESI, J. G.; NABECHIMA, G. H.; VIEIRA, M. A.; AMANTE, E. R. **Effect of thermal processing on oxide reductase inactivation and on colour fixing in erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) leaves.** *International Journal of Food Science & Technology*, v. 45, n. 5, p. 971-977, 2010.

PUSAT, S.; AKKOYUNLU, M. T.; PEKEL, E.; AKKOYUNLU, M. C.; ÖZKAN, C. **Estimation of coal moisture content in convective drying process using ANFIS.** *Fuel Processing Technology*, v. 147, p. 12–17, 2016.

IBGE. **Produção Agrícola – Lavoura Permanente.** Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/15/0?ano%E2%80%932017=&ano=2019>. Acesso em: 09 de abril de 2021.

RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. **Engineering Properties of Foods.** 3. ed. T&F Informa, 2005.

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

RAMESHRAD, M.; RAZAVI, B. M.; HOSSEINZADEH, H. **Protective effect of green tea and its main constituents against natural and chemical toxins: A comprehensive review**. Food and Chemical Toxicology, v. 100, p. 115-137, 2016.

RASCHKA, S. **Model evaluation, model selection, and algorithm selection in machine learning**. 2018.

RE, R.; PELLEGRINI, N.; PROTEGGENTE, A.; et al. **Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay**. Free Radical Biology & Medicine, v. 26, n. 1999, p. 1231–1237, 1999.

RIACHI, L. G.; SIMAS, D. L. R.; COELHO, G. C.; MARCELLINI, P. S.; DA SILVA, A. J. R.; DE MARIA, C. A. B. **Effect of light intensity and processing conditions on bioactive compounds in maté extracted from yerba mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.)**. Food Chemistry, v. 266, p. 317–322, 2018.

ROBERTS, J. S.; KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O. **Drying kinetics of grape seeds**. Journal of Food Engineering, v. 89, n. 4, p. 460–465, 2008.

SANTOS, A. E.; MARTINS, G. M. V.; CANUTO, M. F. C. S.; VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; ALMEIDA, R. D. **Modelagem matemática para a descrição da cinética de secagem do fruto da palma (*Opuntia ficus indica*)**. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, v. 11, n. 1, p. 01, 2016.

SCHINELLA, G. R.; TROIANI, G.; DAÁVILA, V.; DE BUSCHIAZZO, P. M.; TOURNIER, H. A. **Antioxidant effects of an aqueous extract of *Ilex paraguariensis***. Biochemical and Biophysical Research Communications, v. 269, n. 2, p. 357–360, 2000.

SCHMALKO, M. E.; ALZAMORA, S. M. **Color, chlorophyll, caffeine, and water content variation during yerba maté processing**. Drying Technology, v.19, p. 599-610, 2001.

SCHMALKO, M. E.; PERALTA, J. M.; ALZAMORA, S. M. **Modeling the drying of a deep bed of *Ilex paraguariensis* in an industrial belt conveyor dryer**. Drying Technology, v. 25, p. 1967-1975, 2007.

SHALABY, A. **Antioxidant compounds, assays of determination and mode of action**. African Journal of Pharmacy and Pharmacology, v. 7, n. 10, p. 528-539, 2013.

SILVA, D. H. da; LIMA, V. A.; OLDONI, T. L. C. **Thermal inactivation of peroxidase enzyme in erva-mate leaves (*Ilex paraguariensis*)**. In: BCNP – Brazilian Conference On Natural Products, 6., Vitória, 2017. Resumo.

SILVA, J. J.; PUEL, O.; LORBER, S.; FERRANTI, L. S.; ORTIZ, L. F.; TANIWAKI, M. H.; IAMANAKA, B. T.; FUNGARO, M. H. P. **Ocurrence and diversity of *Aspergillus***

in commercial yerba mate elaborated for the Brazilian beverage “chimarrão”. Food Research International, v. 121, p. 940-946, 2019.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. **Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent.** Scientia Horticulturae, v. 299, p. 158–178, 1999.

SPLIETHOFF, J.; POTT, C. A.; RAMPIM, L.; WATZLAWICK, L. F.; JADOSKI, S. O. **Soil compaction limits for *Ilex paraguariensis*.** Research, Society and Development, v. 9, n. 5, 2020.

SOXHLET, F. **Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes.** Dinglers Polytechnisches, v. 232, p. 461-465, 1879.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications, and design.** Nova York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

SUGENO, M.; KANG, G. T. **Structure identification of fuzzy model.** Fuzzy Sets and Systems, v. 28, n. 1, p. 15–33, 1988.

SUCUPIRA, N. R.; SILVA, A. B. DA; PEREIRA, G.; COSTA, J. N. DA. **Métodos Para Determinação da Atividade Antioxidante de Frutos.** UNOPAR Científica Ciências Biológicas e da Saúde, v. 14, n. 4, p. 263–269, 2014.

TAKAGI, T.; SUGENO, M. **Fuzzy Identification of Systems and Its Applications to Modeling and Control.** IFAC Proceedings Volumes, v. 15, n. 1, p. 116–132, 1985.

UE directive 2015/1787 of 2015 October. Official Journal of the European Union, p. 27-29, 2015.

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

VALDUGA, A. T.; GONÇALVES, I. L.; DARTORA, N.; MIELNICZKI-PEREIRA, A. A.; DE SOUZA, L. M. **Phytochemical profile of morphologically selected yerba-mate progenies.** Ciencia e Agrotecnologia, v. 40, n. 1, p. 114–120, 2016.

VALERGA, J.; RETA, M.; LANARI, M. C. **Polyphenol input to the antioxidant activity of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) extracts.** LWT - Food Science and Technology, v. 45, n. 1, p. 28–35, 2012.

VIEIRA, M. A.; MARASCHIN, M.; ROVARIS, Â. A.; AMBONI, R. D. M. C.; PAGLIOSA, C. M.; XAVIER, J. J. M. AMANTE, E. R. **Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons throughout the processing stages of erva-mate (*Ilex paraguariensis*).** Food Additives & Contaminants, v. 27, n. 6, p. 776–782, 2010.

VILELA, C. A. A.; ARTUR, P. O. **Secagem do açafraão (*Curcuma longa* L.) em diferentes cortes geométricos.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v.28, p. 387-394, 2008.

WANG, C. Y.; SINGH, R. P. **A single drying equation for rough rice**. ASAE Paper, n. 3001, 1978.

WINGE, H.; FERREIRA, A.G.; MARIATH, J.E.A.; TARASCONI, L.C. **Erva-mate: Biologia e Cultura no Cone Sul**. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.

WOOTTON-BEARD, P. C.; MORAN, A.; RYAN, L. **Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after in vitro digestion measured by FRAP, DPPH, ABTS and Folin–Ciocalteu methods**. Food Research International, v. 44, p. 217-224, 2011.

ZADEH, L. A. **Fuzzy sets**. Information and Control, v. 8, n. 3, p. 338–353, 1965.

ZAMBRANO, M. V.; DUTTA, B.; MERCER, D. G.; MACLEAN, H. L.; TOUCHIE, M. **Assessment of moisture content measurement method of dried food products in small-scale operations in developing countries: a review**. Trends in Food Science & Technology, v. 88, p. 484-496, 2019.

ZANOELO, E. F.; CELSO, G. M.; KASKANTZIS, G. **Drying Kinetics of mate leaves in a packed bed dryer**. Biosystems Engineering, v. 96, p. 487-494, 2007.