

# CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FITOQUÍMICAS DO MATERIAL RESINOSO RESULTANTE DO PROCESSAMENTO DA ERVA-MATE *ILEX PARAGUAIENSES* ST. HIL.

## CHEMICAL AND PHYTOCHEMISTRY CHARACTERISTICS OF RESIN MATERIAL RESULTING IN ERVA-MATE *ILEX PARAGUAIENSES* ST. HIL. PROCESSING

**Luiza Cortés Efing<sup>1</sup>; Tomoe Nakashima<sup>2</sup>; Renato João Sossela de Freitas<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curso de Farmácia, Curitiba, PR, Brasil; e-mail: luiza.efing@pucpr.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná, Curso de Farmácia, Curitiba, PR, Brasil;

<sup>3</sup> Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Curitiba, PR, Brasil.

Recebido para publicação em 09/04/2008

Aceito para publicação em 15/08/2008

### RESUMO

O trabalho objetivou avaliar as características químicas e a prospecção fitoquímica do material resinoso, proveniente do processamento da erva-mate *Ilex paraguariensis* St. Hil. Foram avaliados na caracterização química o resíduo mineral fixo, resíduo mineral fixo solúvel em HCl 10%, lipídios (extrato etéreo) e nitrogênio, e, por meio de marcha analítica fitoquímica, foram pesquisados metabólitos secundários nos extratos aquoso e hidroalcoólico. Os resultados obtidos demonstraram elevado conteúdo para o resíduo mineral fixo, resíduo mineral fixo solúvel em HCl 10%, em relação às folhas e outros resíduos da indústria erva-teira. Assim como para o nitrogênio e lipídios, os resultados diferiram e foram similares, respectivamente. A prospecção fitoquímica forneceu, para os extratos aquoso e hidroalcoólico, resultados positivos para os metabólitos antocianinas, taninos, glicosídeos saponínicos e aminogrupos, glicosídeos saponínicos, alcaloides e flavonoides.

Palavras-chave: Erva-mate. *Ilex paraguariensis*. Material resinoso. Caracterização química e fitoquímica.

### ABSTRACT

This study evaluated the chemical characteristics and phytochemical prospection from the resin material obtained from the yerba maté *Ilex paraguariensis* St. Hil. process. The chemical parameters evaluated included mineral fixed ash, mineral fixed ash insoluble in HCl 10%, lipids (eter extract)

and nitrogen. Secondary metabolites were determined using a phytochemical procedure in an aqueous and hydroalcoholic extracts. The results demonstrated a significant content of fixed minerals ash and fixed mineral ash insoluble in HCl 10% when compared to leaves and byproducts from yerba maté industry. The phytochemical prospection from the aqueous and hydroalcoholic extract showed positive results for antocianins, tannins, saponinic glycosides, aminogroups, saponins, alkaloids and flavonoids.

Keywords: Yerba mate. *Ilex paraguariensis*. Resins. Chemical and phytochemical characterization.

## 1 Introdução

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), planta originária da América do Sul, ocorre naturalmente na Argentina, Paraguai, Uruguai e no sul do Brasil, nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e, em menor proporção, no Mato Grosso do Sul e em São Paulo.

Apresenta-se como uma árvore perene, de porte médio e tronco de cor acinzentada, geralmente com 20 a 25 cm de diâmetro, que floresce entre os meses de setembro a dezembro, tendo a maturação de seus frutos de janeiro a abril. Seu desenvolvimento pode ser na forma de ervais cultivados ou nativos, e segundo Scucato (1998), na sua industrialização, pecíolos, ramos finos e folhas constituem a parte do vegetal que contém a maior concentração dos princípios ativos.

Segundo dados levantados pelo IBGE (BRASIL, 2008), no ano de 2006, o Paraná apresentou uma produção de 142.971t de erva-mate (correspondente a 65,5% da produção brasileira), seguido de Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Mato Grosso do Sul, com 41.571, 38.427 e 429 t, respectivamente, totalizando 233.370 t produzidos no território nacional.

Grande parte da produção brasileira de erva-mate é destinada ao consumo de bebidas na forma de mate frio ou quente, chás, bebidas instantâneas (SAMBIASSI, ESCALADA e SCHMALKO, 2002) e, ainda mais recentemente, medicamentos e cosméticos.

O processamento da erva-mate consiste basicamente das etapas de sapeco, secagem, cancheamento e maturação. Destaca-se, nesse processamento, uma etapa intermediária no enca-

minhamento da erva-mate sapecada à secagem, em que passa por uma fragmentação na chipiadeira, produzindo a quebra e trituração de suas folhas e ramos e originando um subproduto “material resinoso” que é descartado.

Não são conhecidos relatos na literatura sobre o material resinoso produzido na indústria ervateira. O presente trabalho objetivou avaliar as características químicas e a prospecção fitoquímica desse material, resultante do processamento da erva-mate, e proporcionar o aumento das possibilidades de sua utilização e subprodutos, além das formas convencionalmente empregadas.

## 2 Material e métodos

O material resinoso objeto desta pesquisa foi coletado no interior da chipiadeira localizada entre o sapecador e a entrada da esteira para o secador de uma indústria ervateira da região de Irati -PR.

Na avaliação das características químicas do material resinoso, foram realizadas análises de resíduo mineral fixo, resíduo mineral fixo insolúvel em HCl 10%, lipídeos (extrato etéreo) e nitrogênio, de acordo com metodologias referidas em IAL (2005).

As análises para prospecção fitoquímica foram realizadas a partir dos extratos aquoso e hidroalcoólico do material resinoso, segundo os procedimentos descritos em Mattos (1998) e Nakashima (1994), visando à identificação dos metabólitos secundários.

O extrato aquoso foi preparado pesando-se 20 g do material resinoso moído e homogeneizado, ao qual foram adicionados 100 mL de água des-

tilada, e submetido à maceração em banho-maria a 60 °C durante duas horas, seguido de filtração. Para o preparo do extrato hidroalcoólico, foram pesados 40 g do material moído e homogeneizado, acrescentaram-se 200 mL de etanol 70% e manteve-se em maceração na temperatura ambiente durante dez dias, com agitação eventual, seguido de filtração. Uma fração do extrato (170 mL) do filtrado foi concentrada a 1/3 do volume (E1) e procedeu-se extrações consecutivas com solventes orgânicos em ordem crescente de polaridade (éter de petróleo, éter etílico, clorofórmio, acetato de etila e n-butanol). A cada etapa das extrações líquido/líquido, o extrato (E1) concentrado foi deixado em banho-maria até a evaporação total do líquido extrator.

### 3 Resultados e discussão

O material resinoso em análise apresentava-se como uma massa sólida, dura, com odor e sabor próprios da erva-mate, coloração verde-musgo escura, brilho à incidência de luz e com grande resistência à moagem (Figura 1).



Figura 1 - Material resinoso da erva-mate

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da caracterização química do material resinoso.

Componentes	Material resinoso (%)
Resíduo mineral fixo	11,62 ± 0,531
Resíduo mineral fixo insolúvel em HCl 10%	2,23 ± 0,032
Nitrogênio	1,26 ± 0,022
Lipídios (extrato etéreo)	7,36 ± 0,073

O teor do resíduo mineral fixo foi de 11,62%, próximo ao valor em torno de 10%, encontrado por Lopez Velazquez et al. (2006) para os pós dos moinhos ervateiros estudados, mas bem superior aos apresentados por Contreras (2007), que obteve 3,35%, para pós de folhas cancheadas, e 7,33%, para os ramos desidratados e moídos que ficaram retidos nas peneiras de cancheamento utilizados para elaboração de uma bebida de erva-mate, e por Esmelindro et al. (2002) e Scipione, Ferreyra e Schmalko (2007), que registraram entre 5,62 e 6,02, e 6,37%, respectivamente, para folhas de erva-mate em diferentes condições de processamento.

O efeito da concentração de compostos inorgânicos pôde ser observado também no resíduo mineral fixo insolúvel em HCl 10%, em que se obteve 2,23% no material em exame, enquanto Gutkoski et al. (2001), Da Croce (2002) e Scipione, Ferreyra e Schmalko (2007) encontraram 0,41% a 1%, 0,12% a 0,91% e 0,42%, respectivamente, para diferentes marcas de erva-mate.

Em relação ao teor de nitrogênio, Gaiad, Rakocevic e Reismann (2006) informam sobre o seu consumo em altas quantidades, durante o período da safra pela planta, sendo também o mais exigido pela maioria das culturas. Na determinação desse componente, o resultado obtido para o material resinoso foi de 1,26%, inferior ao de Borille, Reissmann e Freitas (2005), que relataram valores entre 2,71 e 3,15% de nitrogênio foliar de três morfotipos de erva-mate e também ao encontrado por Esmelindro et al. (2002) para folhas processadas, cujos teores foram de 1,87% a 2,33% de nitrogênio.

Na determinação do extrato etéreo, o resultado para o material resinoso foi de 7,36%, que é similar ao relatado por Esmelindro et al. (2002) para as folhas de erva-mate, 6,76% a 7,01%, e que

Tabela 1 - Caracterização química do material resinoso.

difere de 3,35% para os pós de folhas canheadas e 0,38% para os ramos desidratados e moídos apresentados por Contreras (2007).

Benefícios para a saúde têm sido atribuídos à erva-mate, com ação hipocolesterolêmica, hepatoprotetora, estimulante do sistema nervoso central e antioxidante pela presença de metabólitos ativos. Dentre eles, apresentam-se em concentrações significativas os polifenóis (ácidos clorogênicos), as xantinas (cafeína e teobromina), seguidos dos flavonoides (quercetina, kaempferol e rutina), entre

outros (HECK; MEJIA, 2007).

Os resultados dos ensaios visando à pesquisa de metabólitos secundários presentes nos extratos aquoso e hidroalcoólico do material resinoso são apresentados na Tabela 2.

Obteve-se na prospecção fitoquímica dos extratos aquoso, hidroalcoólico e frações resposta positiva para antocianinas, taninos, aminogrupos, glicosídeos saponínicos alcaloides (exceto em relação ao reativo de Mayer) e glicosídeos flavônicos.

**Tabela 2** - Caracterização fitoquímica dos extratos aquoso e hidroalcoólico do material resinoso

Substâncias / Reação	Ext. aquoso	Ext. hidroalcoólico/Frações
<b>GLICOSÍDEOS ANTOCIÂNICOS</b>		
pH 3	+	– n.p.
pH 7	+	n.p.
pH 10	+	n.p.
<b>GLICOSÍDEO CIANOGENÉTICO</b>		
Reação de picrato de sódio	–	n.p.
<b>TANINOS</b>		
NH <sub>4</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1%	–	n.p.
Reação com solução de gelatina 2,5% em cloreto de sódio 0,9%	–	n.p.
Reação de formol-clorídrico		
• taninos hidrolisáveis	+	n.p.
• taninos condensados	+	n.p.
<b>ÁCIDOS FIXOS</b>		
Reativo de Nessler	–	n.p.
<b>ÁCIDOS VOLÁTEIS</b>		
Reação c/ ácido sulfúrico + papel pH	–	n.p.
<b>AMINOGRUPOS</b>		
Reação ninhidrina	+	++
<b>GLICOSÍDEOS SAPONÍNICOS</b>		
Espuma persistente	++	++
<b>ALCALÓIDES</b>		
Reativo de Bertrand	n.p.	+
Reativo de Boucharadt	n.p.	+
Reativo de Dragendorff	n.p.	+
Reativo de Mayer	n.p.	–
<b>GLICOSÍDEOS FLAVÔNICOS</b>		
Reação de Shinoda	n.p.	+++
Pastilha de zinco	n.p.	+++
Reação oxalo-bórica	n.p.	+++
<b>GLICOSÍDEOS ANTRAQUINÔNICOS</b>		
Reação de Borntraeger	n.p.	–
<b>CUMARINAS</b>		
Fluorescência sob luz UV	n.p.	–
<b>ESTERÓIDE / TRITERPENÓIDE</b>		
Reação de Liebermann Bouchardt	n.p.	–

Obs.: (–) = ausência de reação; (+) = intensidade de reação; n.p. = não pesquisado

Antocianinas são compostos polifenólicos que fazem parte do grupo dos flavonoides e, no estudo do material resinoso, a caracterização desses compostos em diferentes valores de pH mostrou-se positiva. Esse resultado confirma pesquisas de Suertegaray et al. (2002), com a presença do metabólito na avaliação de microclima e respostas das plantas de erva-mate aos níveis de luz em dois ambientes.

Suertegaray (2002) cita também que, entre as substâncias responsáveis pela adstringência da erva-mate, estão as substâncias tânicas, conhecidas desde o final do século XIX, podendo estar presentes o ácido clorogênico, ácido 3,4 dicafeoilquínico, ácido 3,5 dicafeoilquínico, ácido 4,5 dicafeoilquínico, ácido 3-cafeoilquínico, ácido 4-cafeoilquínico e ácido 5-cafeoilquínico. No material resinoso, a indicação da presença de taninos foi confirmada pela positividade nas reações com FeCl<sub>3</sub> 1% e com o hidróxido de potássio 5%.

Entre os aminoácidos que originam amino-grupos, pode-se encontrar o ácido aspártico, ácido glutâmico, glicina, alanina, triptofano, cistina, arginina, histidina, lisina, tirosina, valina, leucina, isoleucina, treonina, metionina e asparagina. Na análise do material resinoso, a indicação da presença desse metabólito é decorrente do desenvolvimento de coloração azulada/violácea/roxa ou amarela (prolina e hidroxiproлина) com o reativo de ninhidrina, confirmada pela coloração violácea em placas de sílica gel, tanto para o extrato aquoso como para o hidroalcoólico, confirmando o estudo de Cardozo Júnior et al. (2007 a,b) em amostras de folhas de erva-mate

A presença de saponinas confirmadas na análise são substâncias glicosídicas com a propriedade de, em soluções aquosas, provocarem a formação de espumas devido à redução da tensão superficial. Apresentam ação detergente e emulsificante e, na erva-mate, são responsáveis pelo índice de amargor e espuma do produto (SUERTEGARAY, 2002; GNOATTO, SCHENKEL; BASSANI, 2005; BRAVO, GOYA; LECUMBERRI, 2007; HECK; MEJIA, 2007). Essa capacidade deve-se à presença de propriedades emulsivas nas saponinas. Suas soluções aquosas são coloidais e a formação de espuma decorre da tensão superficial

elevada, o que justifica o interesse em extração e quantificação desse constituinte. Segundo Gnoatto, Schenkel, Bassani (2005), as aplicações biológicas das saponinas são usualmente baseadas nas suas propriedades de ruptura de membrana e formação de grandes misturas micelares com esteroides e ácidos biliares.

O grupo de substâncias denominado flavonoides em geral é pouco solúvel ou insolúvel em água, de cheiro forte e característico. Oxidam-se facilmente, sendo que muitos deles apresentam cor pela presença de produtos de oxidação. Os principais flavonoides encontrados na erva-mate são rutina, quercetina-3-glicosídeo e canferol-3-rutinosídeo (SUERTEGARAY, 2002; RIBANI, 2006; HECK; MEJIA, 2007). A reação de Shinoda caracterizou no material resinoso os glicosídeos flavônicos com o aparecimento de coloração rósea e a reação oxalo-bórica com fluorescência amarelo esverdeado, quando observado sob a luz ultravioleta 365 nm e monitorado por cromatografia em camada delgada, utilizando como substâncias de referência rutina, quercetina e canferol, e o visualizado no reativo oxalo-bórico. Segundo Bastos e Torres (2003), Donaduzzi et al. (2003) e Bravo, Goya e Lecumberri (2007), algumas das propriedades farmacológicas atribuídas à erva-mate podem estar associadas à presença dos ácidos cafeicos e outros polifenóis, entre eles os flavonoides.

Os alcaloides cafeína e teobromina, particularmente na erva-mate, possuem ação estimulante (BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; CARDOZO JÚNIOR et al., 2007 a) e função de marcador de qualidade (SANTOS et al., 2003) e, no material resinoso, foram confirmados com os reativos específicos e monitorado com substância-referência padrão.

Valduga et al. (1997), em análise de folhas de erva-mate, relatam a presença de alcaloides, flavonoides, saponinas, taninos, ácidos voláteis, aminogrupos e esteroides e/ou triterpenoides, confirmando os resultados encontrados na avaliação dos metabólitos no material resinoso, com excessão dos esteroides e/ou triterpenoides.

#### 4 Conclusão

O material resinoso estudado apresentou características de odor e sabor próprios da erva-mate, sendo sua coloração verde mais acentuada, o que sugere seu estudo para aplicação como corante alimentício.

A composição química do material resinoso revelou conteúdo elevado de resíduo mineral fixo e resíduo mineral fixo insolúvel em HCl 10%, com possível aplicação como repositores de eletrólitos.

Em relação aos componentes fitoquímicos pesquisados, a positividade das reações para antocianinas, taninos, glicosídeos saponínicos, aminogrupos, alcaloides e glicosídeos flavônicos, nos extratos aquoso e hidroalcoólico, justifica a continuidade e que pesquisas sejam realizadas com vistas à quantificação, identificação dos metabólitos e extração desses compostos para a consequente aplicação nas indústrias química, cosmética e alimentícia.

#### Referências

- BASTOS, D. H. M.; TORRES, E. A. F. S. Bebidas à base de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e saúde pública. *Nutrire ver. Soc. Bras. Alim. Nutr. Brazilian Soc. Food. Nutri.*, São Paulo, v. 26, p. 77-89, 2003.
- BORILLE, A. M. W., REISSMANN, B. C., FREITAS, R. J. S. Relação entre compostos fitoquímicos e o nitrogênio em morfotipos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.), **Bol. CEPPA**, v. 23, n.1, p. 183-198, 2005.
- BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da extração vegetal e silvicultura, 2006**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/pevs/d>>. Acesso em: 02 mar. 2008.
- 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., n.3, p. 393-405, 2007.
- CARDOZO JÚNIOR, E. L. et al. Methylxanthines and phenolic compounds in mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) progenies grown in Brazil, **Journal of Food Composition and Analysis**, v.20, p. 553-558, 2007 a.
- CARDOZO JÚNIOR, E. L. et al. Caracterização Fitoquímica de Compostos Fenólicos de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). In: CONGRESSO DE FARMÁCIA DE MARINGÁ, 1, Arq Mudi.; v.11, Supl 1, 2006. **Anais...** Maringá, PR: Organizadores, Maringá, PR. 2007b.
- CONTRERAS, P. D. **Desenvolvimento de bebida à base de subprodutos da indústria da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) e verificação de sua atividade antioxidante**. Curitiba, 2007, 82 f. Dissertação, Mestrado em Tecnologia de Alimentos – Setor de Tecnologia, UFPR.
- DA CROCE, D. M. Características físico-químicas de extratos de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) no estado de Santa Catarina. **Ciência Florestal**, v. 2, n. 2, p. 107-113, 2002.
- DONADUZZI, C. M. et al. **Variação nos teores de polifenóis totais e taninos em dezesseis progênes de erva-mate (*I. paraguariensis*) St. Hil.) cultivadas em municípios do Paraná, 2003**. disponível em: <[www.pr.gov.br/seab.erva-mate.compostos.pdf](http://www.pr.gov.br/seab.erva-mate.compostos.pdf)>. Acesso em 30 jun. 2005.
- ESMELINDRO, M. C. et al. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 22, n. 2, p. 193-204, 2002.
- GAIAD, S., RAKOCEVIC, M., REISSMANN, B. C. N Sources Affect growth, nutrient content, and net photosynthesis in maté (*Ilex paraguariensis* St. Hil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 49, n. 5, 689-697, 2006.
- GNOATTO, S. C.B.; SCHENKEL, E. P.; BASSANI, V. L. HPLC method to assay total saponin in *Ilex paraguariensis* aqueous extract. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 4, 723-726, 2005.
- GUTKOSKI, L. C. et al. Avaliação de parâmetros físicos e químicos de marcas de erva-mate processadas em diferentes épocas. **Bol. do CEPPA**, Curitiba, v. 19, n. 1, p. 95-104, 2001.
- HECK, C. I.; MEJIA, E. G. Yerba mate Tea (*Ilex paraguariensis*): a comprehensive on chemistry, health implications, and technological considerations. **Journal of Food Science**, v. 72, n.9, R138-R151, 2007.
- IAL. Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo, 2005.
- LOPEZ VELAZQUEZ, M. E. **Subproductos obtenidos en el procesamiento de la yerba mate (*Ilex paraguariensis*): caracterización fitoquímica**. Misiones, Argentina: [s.n.], 2006.
- MATTOS, F. J. A. **Introdução à fitoquímica experimental**. Fortaleza: UFC, 1998, 128 p.
- NAKASHIMA, T. **Fitoquímica experimental**. Curitiba: Departamento de Farmácia, UFPR, Curitiba, 1994, 25 p.
- RIBANI, R. H. **Compostos fenólicos em erva-mate e frutas**. Campinas, 2006, 137 f. **Tese** (Doutorado em Ciências de

Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

SAMBIASSI, C.; ESCALADA, A. M. e SCHMALK, O. M. E. Extraction optimization of soluble compound of yerba mate. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, n. 2, 189-193, 2002.

SANTOS, K. A. et al. Determinação da cafeína por CLAE em erva-mate para chimarrão. In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, 3., Chapecó. 2003, **Anais...** Chapecó, SC: Organizadores.

SCIPIONI, G. P., FERREYRA, D. J., SCHMALKO, M. E. Physicochemical characterization of different trademarks of compound yerba maté and their herbs. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 50, n. 4, 735-741, 2007.

SCUCATO, E. S. Erva-mate (*Ilex paraguariensis*, St. Hil.): situação sanitária no Paraná durante o período de 1991 a 1998. **Bol. do CEPPA**, v. 16, n. 2, p. 217-228, 1998.

SUERTEGARAY, C. E. O. **Dinâmica da cultura da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) em sistemas agroflorestais e monocultivos**. Florianópolis, 2002. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas), Centro de Ciências Agrárias da Universidade de Santa Catarina.

SUERTEGARAY, C. E. O. et al. **Influência do microclima e composição química da erva-mate (*Ilex paraguariensis*), em sistema agroflorestal, na região do planalto do Rio Grande do Sul**. 2002, Disponível em: <[www.sba.org.br/anais/2002/trabalhos/1009.pdf](http://www.sba.org.br/anais/2002/trabalhos/1009.pdf)>. Acesso em: 03 mar. 2008.

VALDUGA, E. et al. Caracterização química da folha de *Ilex paraguariensis* St. Hil. (erva-mate) e de outras espécies utilizadas na adulteração do mate. **Bol. do CEPPA**, Curitiba, v. 15, n.1, p. 25-36, 1997.