

**CENTRO UNIVERSITÁRIO SAGRADO CORAÇÃO**

**AFONSO POLI NETO**

**ANÁLISE DOS ÓLEOS ESSENCIAIS EM AMOSTRAS DE MATE  
TOSTADO COMERCIAL E EM SEUS RESÍDUOS POR  
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE  
MASSAS E IDENTIFICAÇÃO POR ÍNDICES DE RETENÇÃO**

**BAURU  
2022**

**AFONSO POLI NETO**

**ANÁLISE DOS ÓLEOS ESSENCIAIS EM AMOSTRAS DE MATE  
TOSTADO COMERCIAL E EM SEUS RESÍDUOS POR  
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE  
MASSAS E IDENTIFICAÇÃO POR ÍNDICES DE RETENÇÃO**

Monografia do curso de Engenharia Química apresentado à Programa Institucional De Iniciação Científica PIVIC, referente ao período de Agosto/2021 a Julho/2022, sob orientação do Prof. Dr. Marcelo Telascrea.

**BAURU  
2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de  
acordo com ISBD

P766a	<p>Poli Neto, Afonso</p> <p>Análise dos óleos essenciais em amostras de mate tostado comercial e em seus resíduos por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e identificação por índices de retenção / Afonso Poli Neto. -- 2022. 58f. : il.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Marcelo Telascrea</p> <p>Monografia (Iniciação Científica em Engenharia Química) - Centro Universitário Sagrado Coração - UNISAGRADO - Bauru - SP</p>
-------	---

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente ao meu orientador, Dr. Marcelo, por todo apoio, paciência e confiança durante esse mais de um ano de trabalho.

Agradecer também a minha família, que sempre me apoiaram e me proporcionaram as oportunidades para que eu pudesse realizar cada etapa deste trabalho, sempre me ajudando nos momentos mais difíceis. Agradecer também aos amigos e a todos envolvidos Geovana Rodrigues de Castilho, pelo suporte técnico oferecido.

À Profa. Dra. Márcia Ortiz M. Marques e o Mestrando Paulo Henrique Furlan por todo apoio nas análises, preparações, estudos e identificação dos compostos que foram estudados neste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

“Para ser eficiente, você não pode deixar que a necessidade de estar certo seja mais importante do que a necessidade de descobrir o que realmente é certo.”

Ray Dalio

## RESUMO

A sustentabilidade vem ganhando cada vez mais força em todos os aspectos que cercam o cotidiano das pessoas, com isso, métodos de análise que se preocupam com a questão ambiental também vêm adquirindo notoriedade, como o próprio conceito de química verde e seus princípios, este trabalho busca utilizar desses métodos para realizar estudos acerca de resíduos agroindustriais. Este trabalho tem como objetivo demonstrar as quantidades e concentrações de óleos essenciais presentes na erva-mate tostada, que é encontrada e consumida em todo Brasil, em relação ao chá produzido a partir da erva vendida comercialmente e também do resíduo que esse processo gera, assim analisando a viabilidade do reaproveitamento da borra de erva-mate tostada gerada no processo de produção do chá-mate.

**Palavras-Chave:** *Ilex paraguariensis*, índice de retenção, óleos voláteis.

## **ABSTRACT**

Sustainability has been gaining more and more strength in all aspects that surround people's daily lives, with this, methods of analysis that are concerned with the environmental issue have also been gaining notoriety, such as the very concept of green chemistry and its principles, this work seeks to use these methods to carry out studies on agro-industrial residues. This work aims to demonstrate the amounts and concentrations of essential oils present in toasted yerba mate, which is found and consumed throughout Brazil, in relation to tea produced from the herb sold commercially and from the residue that this process generates, as well as analyzing the feasibility of reusing the roasted yerba mate less generated in the mate tea production process.

**Keywords:** *Ilex paraguariensis*, retention index, volatile oils.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	10
1.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS .....	10
1.2 REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS .....	10
1.3 ÓLEOS ESSENCIAIS .....	11
1.4 ÓLEOS ESSENCIAIS EM RESÍDUOS .....	12
1.5 QUÍMICA VERDE .....	12
1.6 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DA ERVA MATE .....	13
2.0 OBJETIVOS .....	14
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS .....	14
3.1 MATERIAIS .....	14
3.2 MÉTODOS .....	14
3.2.1 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA A	15
3.2.2 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA B	16
3.2.1 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA C	16
3.2.4 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA A	17
3.2.5 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA B	18
3.2.6 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA C	19
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	20
4.1 UTILIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO CLEVINGER .....	24
4.2 ARMAZENAMENTO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS .....	24
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES A CERCA DAS EXTRAÇÕES .....	25
4.3.1 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA A - RESULTADOS E DISCUSSÕES	25

4.3.2 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA B – RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.3.3 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA C – RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.3.4 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA A - RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.3.5 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA B - RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.3.6 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA C - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.3.7 RESULTADO DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DAS AMOSTRAS OBTIDAS	39
4.4 EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS COM SOLVENTE ORGÂNICO	39
4.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS	40
4.5.1. ANÁLISE DO SOLVENTE ORGÂNICO POR GC-MS	40
4.5.2 ANÁLISE DA MARCA A POR GC-MS	40
4.5.3 ANÁLISE DO RESÍDUO DA MARCA A POR GC-MS	44
4.5.4 ANÁLISE DA MARCA B POR GC-MS	47
4.5.5 ANÁLISE DO RESÍDUO DA MARCA B POR GC-MS	49
4.5.6 ANÁLISE DA MARCA C POR GC-MS	52
4.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE CADA MARCA.....	52
4.6.1 AVALIAÇÃO DA LITERATURA VIGENTE	52
4.6.2 AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS EM CADA UMA DAS MARCAS E SEUS RESÍDUOS.....	53
5 CONCLUSÃO.....	55
REFERÊNCIAS.....	55

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

Toda atividade humana, independentemente do tipo, gera algum tipo de resíduo. Seja ele lixo doméstico, resíduos industriais de metalúrgicas ou mesmo resíduos de indústrias agrícolas. O que difere um do outro é principalmente o tipo e o uso que podemos dar a esses resíduos. No caso das agroindústrias, como a de processamento de chá mate ou a sucroalcooleira, os refulos dessas indústrias podem ter inúmeros usos e aplicações.

“Trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o propósito de agregar um maior valor ao resíduo como, por exemplo, a adição de resíduo da secagem e cancheamento da erva-mate como cobertura morta, somando maior produtividade das ervateiras (LOURENÇO et al., 2001), bem como, a utilização para a produção de carvão vegetal, visando a remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso (GONÇALVES et al. 2007). Além disso, há estudos investigando a utilização de resíduos industriais na produção de erva-mate na dieta de bovinos leiteiros, com intuito de melhorar a nutrição animal (CHAVES, 2014; CUNHA Et. al., 2019). Outros exemplos da utilização de resíduos do agronegócio também abrangem outras culturas, como o café que foi exemplificado por MENDES Et. al, 2010, ou então na utilização de resíduos para incorporação em outros produtos como demonstrado por GONÇALVES, 2013.

### 1.2 REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS

Assim como existem diversos processos produtivos que utilizam a mesma matéria prima vegetal, mas diferem no que querem obter a partir dela, existem também diversos tipos de resíduos provenientes desses processos produtivos. Os resíduos provenientes da erva-mate (*Ilex paraguariensis St Hil*) podem ter diferentes aplicações, dependendo do objetivo do tratamento que esses refulos recebem. O estudo realizado por CUNHA Et. al (2019) demonstra que o objetivo do estudo foi verificar o potencial de utilização de resíduos do beneficiamento da erva – mate (*I. paraguariensis*) na produção de painéis de partículas de média densidade, por meio da avaliação das propriedades tecnológicas. Em paralelo tem-se os estudos realizados por SOUSA (2020). O objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de reposição dos nutrientes exportados do solo pela adição do resíduo de borra de erva-mate (0, 14.100, 28.200, 56.400 e 84.600 kg ha<sup>-1</sup>) originado no processo industrial da

produção de extrato de erva-mate.” Com isso é possível observar que a mesma fonte de resíduos pode ser utilizada de diferentes formas e conseqüentemente tem diferentes aplicações para as mesmas.

Outras formas de se reutilizar esses subprodutos das agroindústrias é a o de tratamento desses resíduos, para que suas partes mais elementares possam ser extraídas e então utilizadas em outros setores da economia, como materiais mais simples que provêm da degradação controlada dos mesmos e que tem diversas aplicabilidades. Podendo assim, prover subprodutos desses resíduos que tem potencial econômico acentuado, como o que foi observado pelo estudo de BERNARDINO Et. al (2018), no seu estudo sobre a torta de filtro, um dos subprodutos da indústria sucroalcooleira. Observa-se um rendimento da fração sólida, o biocarvão, bastante elevado (68%) o que justifica investimentos na produção deste produto que poderá vir a ter potencial em diversas aplicações (BERNARDINO et al., 2018).

### 1.3 ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais (OE) têm tido uma grande importância econômica nos últimos anos, principalmente em relação às suas propriedades medicinais, aromáticas e antioxidantes, além de terem diversos usos, muito focados em aromaterapia. Os OE constituem os compostos voláteis presentes em vários órgãos das plantas e sua extração pode ser feita utilizando flores, folhas, cascas, rizomas e frutos (SERAFINI et al., 2001; BRIZZO et al., 2009). Esta extração é feita de bolsas secretoras, local onde fica encapsulado o óleo essencial na planta, denominando-se tricomas, como pode ser visualizado na figura 3.11 (HUET, 1991). São misturas complexas, cujos compostos, em sua maioria, são hidrocarbonetos terpênicos e fenilpropanóides (LUCAS, 2011; SIANI, 2000; OLIVEIRA, 2015).

Quando se tem como foco a agroindústria, podemos observar facilmente que esta ramificação da indústria é a que mais produz resíduos orgânicos. “A agroindústria é o ramo responsável por boa parte dos resíduos orgânicos na atualidade. Com o avanço da tecnologia e da humanidade, a preocupação acerca da preservação ambiental e da redução dos impactos causados pelo descarte incorreto desses subprodutos. Pode-se observar diversas alternativas de aproveitamento dos resíduos orgânicos provenientes do processamento de frutas. Porém, para que essa reutilização seja feita da forma correta e sem riscos, é necessário que haja um

descarte correto e um processamento desses subprodutos de forma em haja melhorias nas suas características essenciais ou não haja perdas significativas (RICARDINO, 2020).

#### 1.4 ÓLEOS ESSENCIAIS EM RESÍDUOS

Um dos principais componentes dos materiais orgânicos são os seus óleos vegetais e óleos essenciais. Na maior parte dos casos, os óleos vegetais são extraídos das sementes e dos frutos de plantas, devido a sua maior concentração nessas partes da planta. Já os óleos essenciais costumam ser retirados de folhas, caules, flores ou até mesmo raízes, contudo, as sementes e frutos ainda podem apresentar óleos essenciais. Os óleos vegetais costumam apresentar-se como hidrocarbonetos de cadeias longas, o que faz com que suas moléculas sejam mais “pesadas” e conseqüentemente tornem o líquido mais viscoso, já os óleos essenciais, têm cadeias carbônicas menores, os que os torna muito mais voláteis e tem a principal característica seus aromas (TELASCREA, 2008).

A extração desses compostos, normalmente se dá pela destilação dos produtos imersos em água ou por arraste de vapor. Essa separação é bastante eficiente conforme foi descrito por FERNANDES et al., (2013), a partir dos resultados apresentados pode-se verificar que a extração de óleo essencial, a partir do resíduo casca de laranja, mostra-se viável, principalmente, quando feita usando o flavedo triturado. A segregação das partes que compõem a casca da laranja teve influência sobre a quantidade de óleo extraído. Isto pode ser justificado pelo fato de o óleo essencial estar alojado em bolsas localizadas na superfície da casca, levando a um maior rendimento por estar concentrando a fração que contém o óleo. Ou mesmo a partir de ervas, como a erva-mate, no trabalho realizado por PAGLIOSA (2012), em que foi feita uma caracterização dos compostos presentes em toda a planta da erva-mate in natura, trazendo a tona os compostos orgânicos, como os óleos que estão presentes na planta.

#### 1.5 QUÍMICA VERDE

A química verde se trata de uma abordagem em relação às técnicas que são utilizadas para todos os tipos de produção que existem, desde a extração de certos componentes das matérias primas, ou até mesmo mudanças na forma ou nos reagentes usados para a retirada, separação e síntese de determinados produtos. A

química verde tem a preocupação do desenvolvimento de tecnologias e processos incapazes de causar poluição. Idealmente, a aplicação dos princípios da química verde conduz à regulamentação, ao controle para não causar a uma remediação desnecessária. Além dos benefícios ambientais, tal pensamento apresenta também um impacto econômico graças à diminuição de gastos com o armazenamento e tratamento de resíduos, a descontaminação e o pagamento de indenizações (PRADO, 2003).

Os princípios que regem a Química Verde são: prevenção; economia de átomos; sínteses com compostos de menor toxicidade; desenvolver compostos seguros; diminuir solventes e auxiliares; eficiência energética; uso de substâncias recicladas; redução de derivativos; catálise; desenvolvimento de compostos para degradação; análise em tempo real para prevenir poluição; química segura para a prevenção de acidentes. Como descrito por PRADO (2003), SILVA e LACERDA (2005) e por FARIAS e FÁVARO (2011), estes se encaixam nos 12 princípios da Química Verde, princípios esses que devem ser levados em consideração para buscarmos métodos de extração e de tratamento de matérias primas e resíduos de forma mais segura mais sustentável, gerando cada vez menos impactos ao ambiente e necessitando de cada vez menos de solventes e produtos oriundos de fontes não renováveis ou tóxicas e poluentes as mais diversas formas de vida.

#### 1.6 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS DA ERVA MATE

A extração dos óleos essenciais busca a retirada de tais substâncias, que são bastante voláteis, das partes presentes na planta. A Farmacopeia Brasileira define como óleo essencial, também chamado de óleos voláteis, da seguinte maneira: “Óleos obtidos de plantas, por processos físicos, que evaporam à temperatura ambiente sem deixar resíduo. São constituídos por misturas complexas de substâncias de baixa massa molecular, que determinam seu odor e sabor. Podem se apresentar isoladamente ou misturados entre si, retificados, desterpenados ou concentrados. Podem também ser denominados óleos essenciais.” Farmacopeia Brasileira, volume 1. 6ª Ed. Brasília, 2019.

A metodologia mais utilizada para a extração desses óleos é a partir da hidrodestilação da parte da planta que contém tais óleos. Conforme o estudo realizado por MACHADO et al. (2007), que para isolar os compostos voláteis presentes na erva-mate, utilizou tal metodologia. “Empregou-se a técnica de hidrodestilação em extrator

Clevenger. Para tanto, adicionaram-se 700 mL de água destilada a 100 g de cada tipo de erva-mate (verde ou torrada), e submeteu-se à extração por 1 h, à pressão ambiente, a 97 °C.”.

Não somente para a erva-mate, mas também para a extração dos óleos essenciais de outras plantas, a utilização da hidrodestilação com o aparelho Clevenger é presente. No estudo de OLIVEIRA et al. (2010), em que os autores realizaram o estudo com diversas plantas diferentes para estudar o efeito de aditivos vegetais capazes de reduzir o crescimento de fungos, a metodologia utilizada para extração e obtenção dos óleos essenciais foi o mesmo de MACHADO et al (2007).

## 2.0 OBJETIVOS

O principal objetivo deste projeto é a determinação da presença de óleos essenciais em erva-mate tostada e em seus resíduos, com o intuito de averiguar se existe algum componente de valor nesse refugo industrial.

## 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAIS

- Água destilada;
- Amostra de Erva-Mate Comercial - Marca A;
- Amostra de Erva-Mate Comercial - Marca B;
- Amostra de Erva-Mate Comercial - Marca C;
- Balança Analítica;
- Béqueres, Balão de fundo redondo;
- Bomba de aquário.
- Cafeteira Britânia CP15 INOX;
- Clorofórmio P.A.;
- Etanol P.A.;
- Extrator tipo Clevenger;
- Manta de Aquecimento;
- Vidros âmbar;

### 3.2 MÉTODOS

Durante o processo descrito posteriormente, todo o equipamento Clevenger e as vidrarias foram lavadas de 3 a 4 vezes, com Etanol P.A., de modo que, não houvesse contaminação entre as extrações. O sistema de refrigeração foi montado utilizando água e gelo, bombeado com uma Bomba de Aquário em contracorrente com o fluxo de vapor dentro do extrator.

Para este estudo foram utilizadas três marcas comerciais de erva-mate, identificadas como A, B e C, como mostram as Figuras 9, 10 e 11 respectivamente.

### 3.2.1 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA A

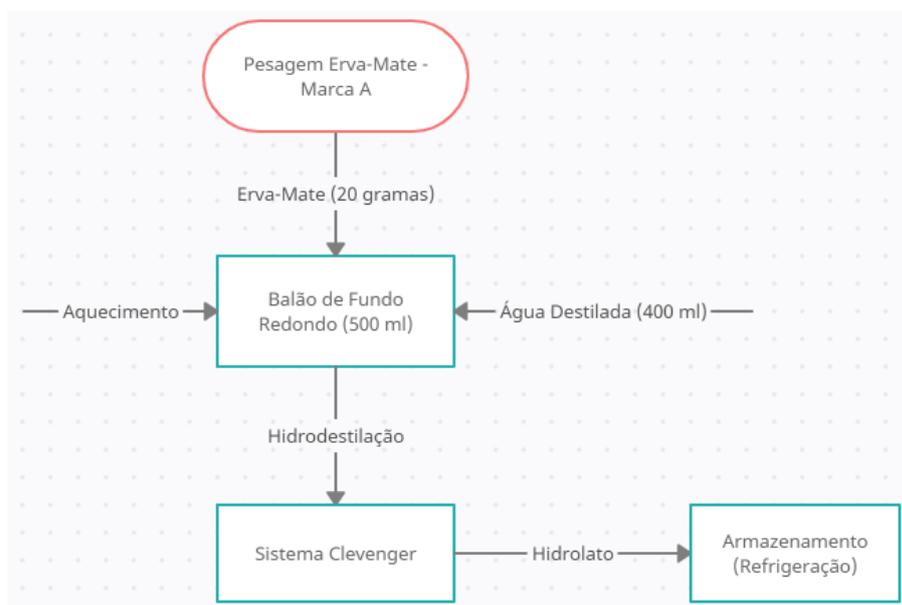
Para cada uma das extrações, o sistema do equipamento Clevenger foi montado, conforme a Figura 8.

Para a Marca A, foi pesado um total de 20 g em Balança Analítica, conforme mostra a Figura 12. A massa de erva mate foi então adicionada a um Balão de Fundo Redondo de 500 ml, com a adição de 400 ml de água destilada e o Balão foi agitado manualmente para homogeneizar as folhas.

O sistema foi deixado em aquecimento por uma manta térmica com 80% da sua potência por um total de 3 horas.

O esquema de funcionamento do equipamento está representado no fluxograma abaixo.

*Figura 1 – Fluxograma da Extração A*



Fonte: o próprio autor.

### 3.2.2 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA B

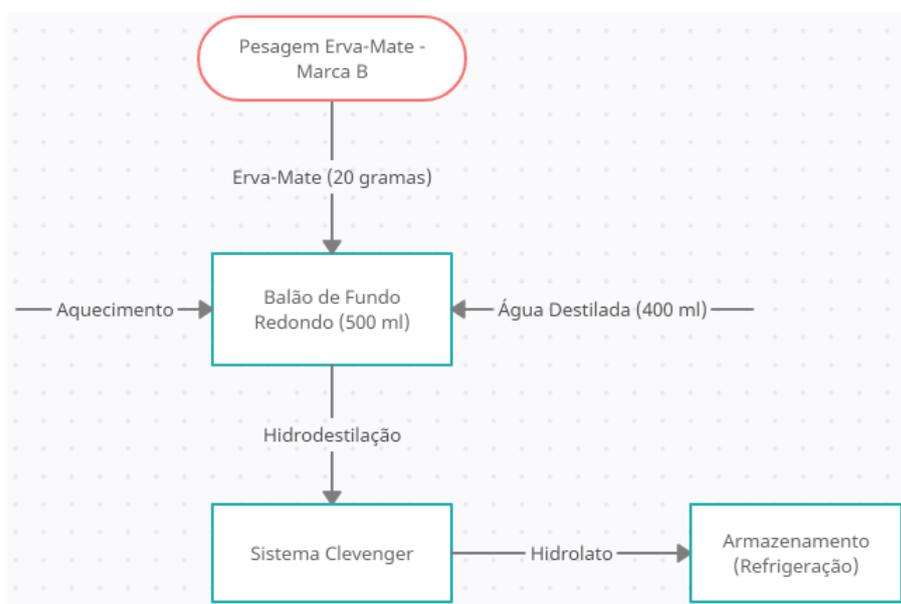
Para cada uma das extrações, o sistema do equipamento Clevenger foi montado, conforme a Figura 8, mostrada acima.

Para a Marca B, foi pesado um total de 20 gramas em Balança Analítica, conforme mostra a Figura 15. A massa de erva mate foi então adicionada a um Balão de Fundo Redondo de 500 ml, com a adição de 400 ml de água destilada e o Balão foi agitado manualmente para homogeneizar as folhas.

O sistema foi deixado em aquecimento por uma manta térmica com 80% da sua potência por um total de 3 horas.

O esquema de funcionamento do equipamento está representado no fluxograma abaixo.

*Figura 2 – Fluxograma da Extração B*



Fonte: o próprio autor.

### 3.2.1 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA C

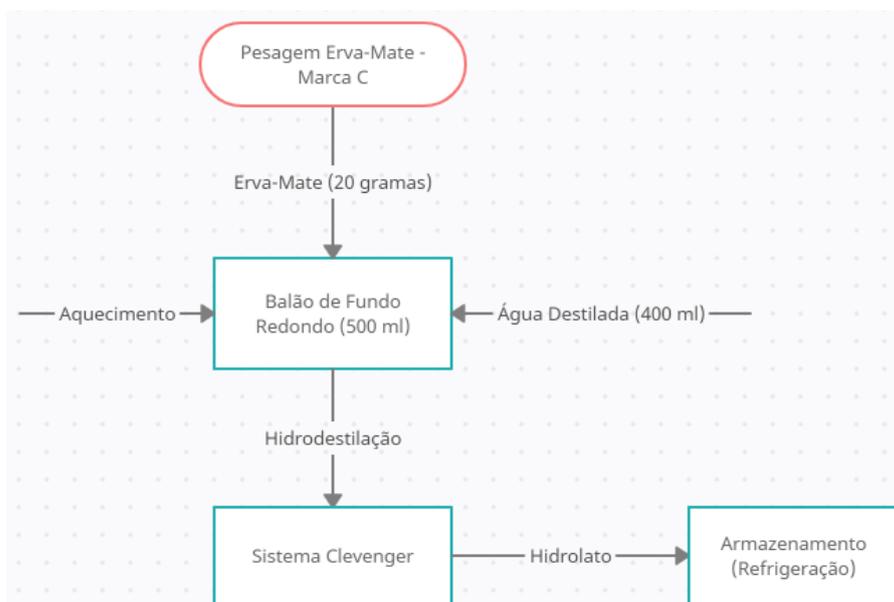
Para cada uma das extrações, o sistema do equipamento Clevenger foi montado, conforme a Figura 8, mostrada acima.

Para a Marca C, foi pesado um total de 20 gramas em Balança Analítica, conforme mostra a Figura 18. A massa de erva mate foi então adicionada a um Balão de Fundo Redondo de 500 ml, com a adição de 400 ml de água destilada e o Balão foi agitado manualmente para homogeneizar as folhas.

O sistema foi deixado em aquecimento por uma manta térmica com 80% da sua potência por um total de 3 horas.

O esquema de funcionamento do equipamento está representado no fluxograma abaixo.

*Figura 3 – Fluxograma da Extração C*



Fonte: o próprio autor.

#### 3.2.4 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA A

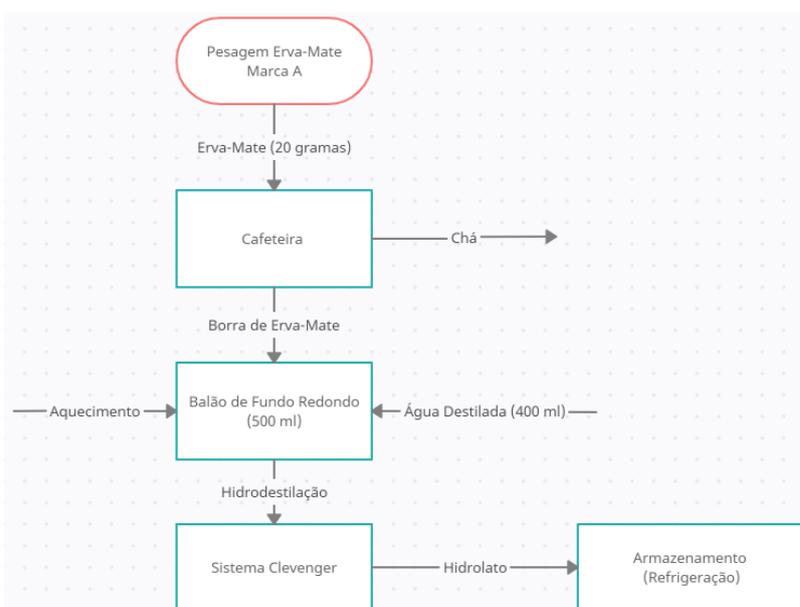
Para cada uma das extrações, o sistema do equipamento Clevenger foi montado, conforme a Figura 8, mostrada acima.

Para a Marca A, foi pesado um total de 20 gramas em Balança Analítica, conforme mostra a Figura 21. A quantidade pesada foi transferida para a Cafeteira, com a adição de 200 ml de água destilada. A Cafeteira, Figura 22, foi colocada em funcionamento e após a finalização do seu processo, Figura 23, a massa de resíduo foi retirada e então adicionada a um Balão de Fundo Redondo de 500 ml, com a adição de 400 ml de água destilada e o Balão foi agitado manualmente para homogeneizar as folhas.

O sistema foi deixado em aquecimento por uma manta térmica com 80% da sua potência por um total de 3 horas.

O esquema de funcionamento do equipamento está representado no fluxograma abaixo.

*Figura 4 – Fluxograma da Extração Chá A*



Fonte: o próprio autor.

### 3.2.5 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA B

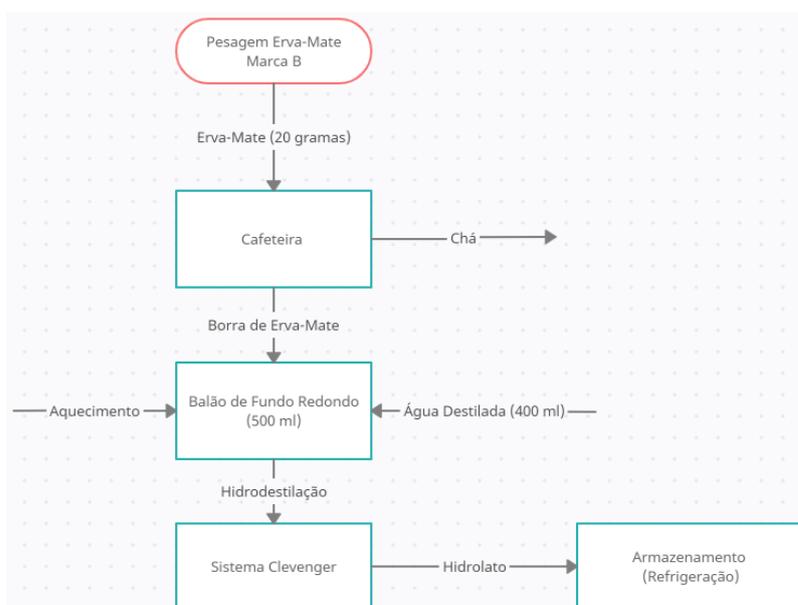
Para cada uma das extrações, o sistema do equipamento Clevenger foi montado, conforme a Figura 8, mostrada acima.

Para a Marca B, foi pesado um total de 20 gramas em Balança Analítica, conforme mostra a Figura 26. A quantidade pesada foi transferida para a Cafeteira, com a adição de 200 ml de água destilada. A Cafeteira, Figura 27, foi colocada em funcionamento e após a finalização do seu processo, Figura 28, a massa de resíduo foi retirada e então adicionada a um Balão de Fundo Redondo de 500 ml, com a adição de 400 ml de água destilada e o Balão foi agitado manualmente para homogeneizar as folhas.

O sistema foi deixado em aquecimento por uma manta térmica com 80% da sua potência por um total de 3 horas.

O esquema de funcionamento do equipamento está representado no fluxograma abaixo.

*Figura 5 – Fluxograma da Extração Chá B*



Fonte: o próprio autor.

### 3.2.6 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA C

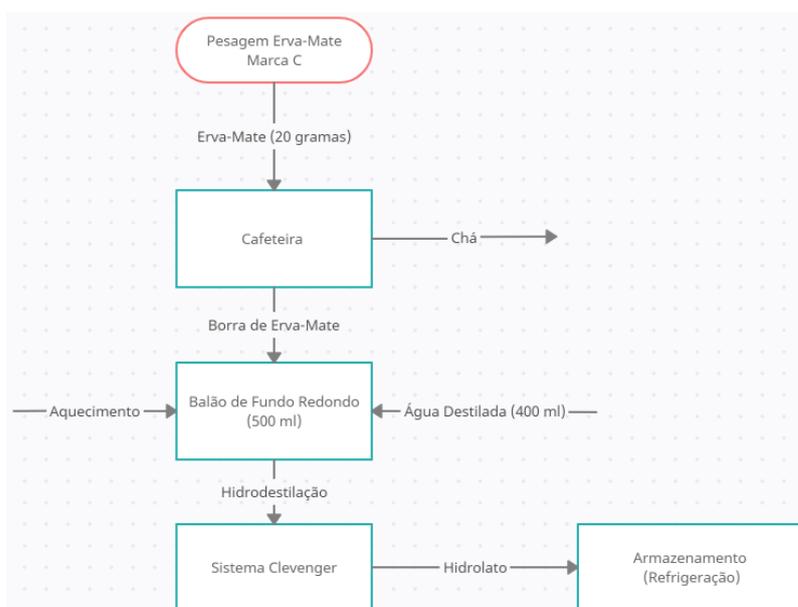
Para cada uma das extrações, o sistema do equipamento Clevenger foi montado, conforme a Figura 2, mostrada acima.

Para a Marca C, foi pesado um total de 20 gramas em Balança Analítica, conforme mostra a Figura 25. A quantidade pesada foi transferida para a Cafeteira, com a adição de 200 ml de água destilada. A Cafeteira, Figura 26, foi colocada em funcionamento e após a finalização do seu processo, Figura 27, a massa de resíduo foi retirada e então adicionada a um Balão de Fundo Redondo de 500 ml, com a adição de 400 ml de água destilada e o Balão foi agitado manualmente para homogeneizar as folhas.

O sistema foi deixado em aquecimento por uma manta térmica com 80% da sua potência por um total de 3 horas.

O esquema de funcionamento do equipamento está representado no fluxograma abaixo.

*Figura 6 – Fluxograma da Extração Chá A*



Fonte: o próprio autor.

#### 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o objetivo de realizar as extrações dos óleos essenciais presentes nas amostras de erva-mate e na borra proveniente da utilização de amostras como chá, o equipamento Clevenger foi montado da mesma maneira em todas as vezes. Utilizando, conforme descrito anteriormente, três marcas de erva-mate comercial, denominadas A, B e C, apenas para fins de organização e identificação neste relatório. A Figura 7 mostra a bomba de aquário utilizada para o sistema de resfriamento do equipamento Clevenger, Figura 8. As amostras de erva-mate A, B e C, estão representadas nas Figuras 9, 10 e 11 respectivamente.

*Figura 7 - Bomba de Aquário.*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 8 - Sistema de Extração*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 9 - Marca A*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 10 - Marca B*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 11 - Marca C*



Fonte: o próprio autor.

#### 4.1 UTILIZAÇÃO DO EQUIPAMENTO CLEVINGER

Os métodos de extração de óleos essenciais, em sua maioria, se dão a partir da hidrodestilação dos componentes em que esses óleos estão presentes. A Farmacopeia Brasileira (2019), determina os procedimentos padrão que devem ser seguidos para a correta extração de óleos voláteis, de maneira que, pode-se utilizar modificações nessa metodologia no que se refere a vidraria utilizada.

“O processo de extração foi realizado de acordo com a Farmacopéia Brasileira (2010) com algumas modificações. A extração do óleo essencial das sementes foi iniciada pelo processo de maceração com nitrogênio líquido, utilizando moinho de bolas (Marconi MA350). Após, o material foi submetido a um processo de hidrodestilação, utilizando o aparelho Clevenger, durante 3 h. O óleo essencial obtido foi transferido para um frasco de vidro âmbar, o qual foi armazenado sob congelamento a temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ .” UCKER et al. (2019).

#### 4.2 ARMAZENAMENTO DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

Todas as amostras que foram colhidas neste estudo foram armazenadas sob congelamento constante a baixas temperaturas ( $-17^{\circ}\text{C}$ ) e em vidrarias de coloração âmbar, de forma que, não houvesse degradação por térmica ou luminosa, conforme

o que é descrito por LOPES et al. (2014), esse cuidado com as amostras faz-se necessário.

“De acordo com Solomons, Fryhle e Johnson (2006), em presença de luz, compostos orgânicos podem gerar radicais devido à quebra homolítica de reações químicas, que podem reagir com outras moléculas, gerando novos radicais, bem como com o oxigênio atmosférico, gerando peróxidos, hiperperóxidos, que são compostos instáveis capazes de serem transformados em novos radicais ainda mais reativo.” LOPES et al. (2014).

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES A CERCA DAS EXTRAÇÕES

#### 4.3.1 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA A - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesagem da amostra foi feita em balança analítica conforme a Figura 12. O resultado obtido a partir da extração está demonstrado na Figura 13.

*Figura 12 - Pesagem Marca A*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 13 - Extração Marca A 3 Horas*



Fonte: o próprio autor.

Após as 3 horas de funcionamento do sistema, a porção líquida apresentada na Figura 13 foi retirada do Clevenger com o auxílio de uma pipeta de 1 ml, posteriormente transferido para um vidro âmbar para o congelamento da amostra, conforme mostrado na Figura 14.

*Figura 14 - Amostra Retirada da Marca A*

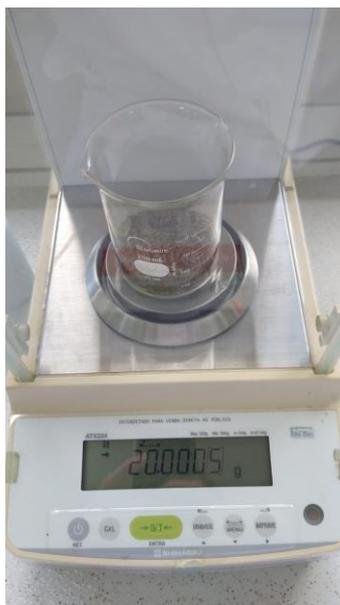


Fonte: o próprio autor.

#### 4.3.2 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA B – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesagem da amostra foi feita em balança analítica conforme a Figura 15. O resultado obtido a partir da extração está demonstrado na Figura 16.

*Figura 15 - Pesagem Marca B*



Fonte: o próprio autor.

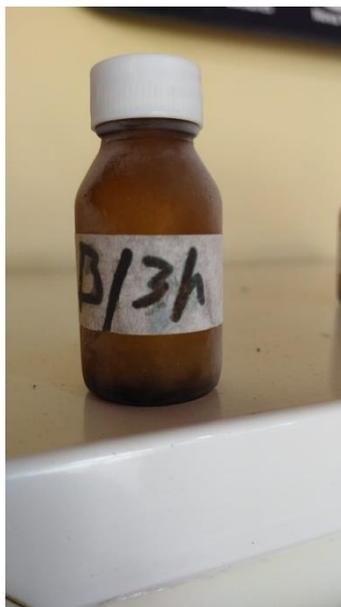
*Figura 16 - Extração Marca B 3 Horas*



Fonte: o próprio autor.

Após as 3 horas de funcionamento do sistema, a porção líquida apresentada na Figura 16 foi retirada do Clevenger com o auxílio de uma pipeta de 1 ml, posteriormente transferido para um vidro âmbar para o congelamento da amostra, conforme mostrado na Figura 17.

*Figura 17 - Amostra Retirada da Marca B*

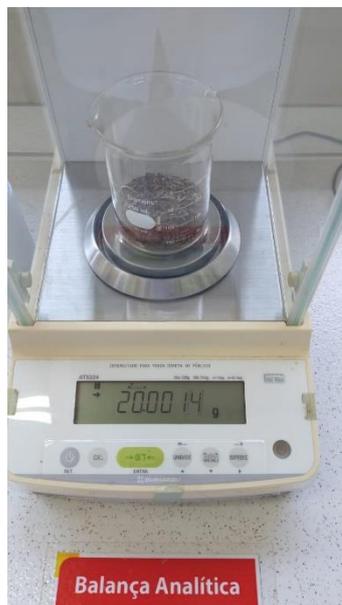


Fonte: o próprio autor.

#### 4.3.3 EXTRAÇÃO DA ERVA-MATE COMERCIAL – MARCA C – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesagem da amostra foi feita em balança analítica conforme a Figura 18. O resultado obtido a partir da extração está demonstrado na Figura 19.

*Figura 18 - Pesagem Marca C*



Fonte: o próprio autor.

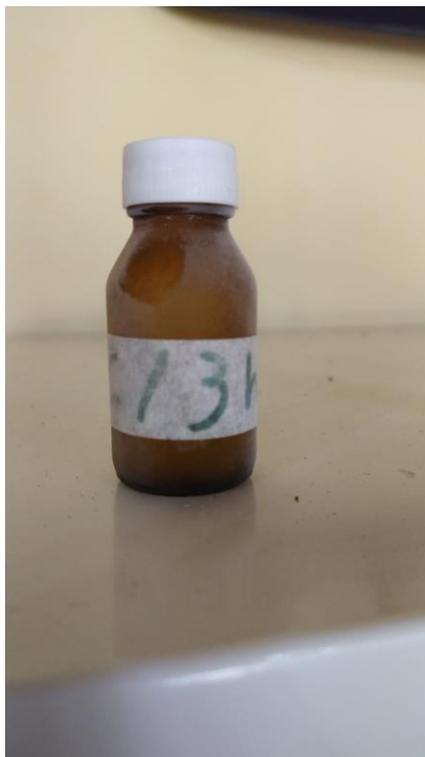
*Figura 19 - Extração Marca C 3 Horas*



Fonte: o próprio autor.

Após as 3 horas de funcionamento do sistema, a porção líquida apresentada na Figura 19 foi retirada do Clevenger com o auxílio de uma pipeta de 1 ml, posteriormente transferido para um vidro âmbar para o congelamento da amostra, conforme mostrado na Figura 20.

*Figura 20 - Amostra Retirada da Marca C*



Fonte: o próprio autor.

#### 4.3.4 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA A - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesagem da amostra foi feita em balança analítica conforme a Figura 21. O sistema da Cafeteira está representado nas Figuras 22 e 23, mostrando o esquema antes da extração do chá e o resíduo de erva-mate após a extração do chá, respectivamente. O resultado obtido a partir da extração está demonstrado na Figura 24.

*Figura 21 - Pesagem Chá Marca A*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 22 – Cafeteira Chá Marca A*



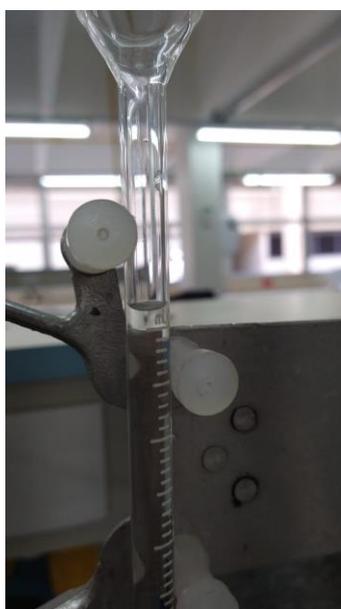
Fonte: o próprio autor.

*Figura 23 – Cafeteira Finalização Chá Marca A*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 24 – Extração Chá Marca A 3 Horas*



Fonte: o próprio autor.

Após as 3 horas de funcionamento do sistema, a porção líquida apresentada na Figura 24 foi retirada do Clevenger com o auxílio de uma pipeta de 1 ml, posteriormente transferido para um vidro âmbar para o congelamento da amostra, conforme mostrado na Figura 25.

*Figura 25 - Amostra Retirada do Chá da Marca A*



Fonte: o próprio autor.

#### 4.3.5 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA B - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesagem da amostra foi feita em balança analítica conforme a Figura 26. O sistema da Cafeteira está representado nas Figuras 27 e 28, mostrando o esquema antes da extração do chá e o resíduo de erva-mate após a extração do chá, respectivamente. O resultado obtido a partir da extração está demonstrado na Figura 24.

*Figura 26 - Pesagem Chá Marca B*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 27 – Cafeteira Chá Marca B*



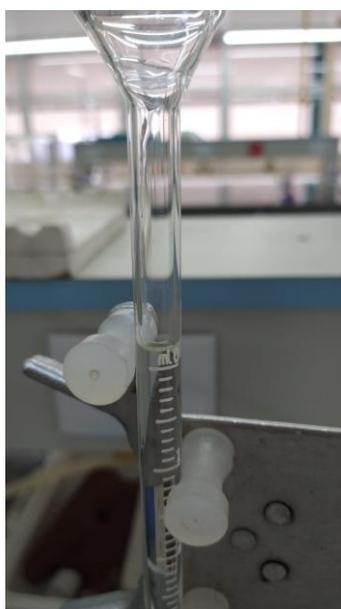
Fonte: o próprio autor.

*Figura 28 – Cafeteira Finalização Chá Marca B*



Fonte: o próprio autor.

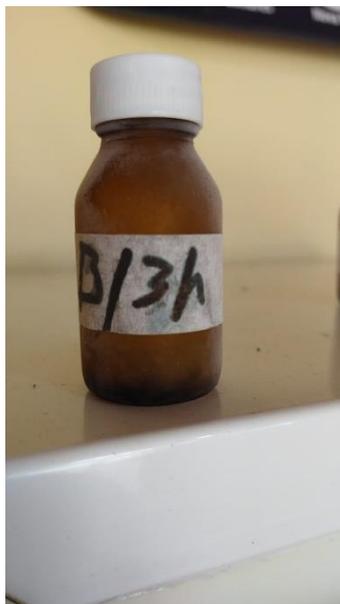
*Figura 29 – Extração Chá Marca B 3 Horas*



Fonte: o próprio autor.

Após as 3 horas de funcionamento do sistema, a porção líquida apresentada na Figura 29 foi retirada do Clevenger com o auxílio de uma pipeta de 1 ml, posteriormente transferido para um vidro âmbar para o congelamento da amostra, conforme mostrado na Figura 30.

*Figura 30 - Amostra Retirada do Chá da Marca B*



Fonte: o próprio autor.

#### 4.3.6 EXTRAÇÃO DO RESÍDUO DA ERVA-MATE COMERCIAL - MARCA C - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A pesagem da amostra foi feita em balança analítica conforme a Figura 31. O sistema da Cafeteira está representado nas Figuras 32 e 33, mostrando o esquema antes da extração do chá e o resíduo de erva-mate após a extração do chá, respectivamente. O resultado obtido a partir da extração está demonstrado na Figura 24.

*Figura 31 - Pesagem Chá Marca C*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 32 – Cafeteira Chá Marca C*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 33 – Cafeteira Finalização Chá Marca C*



Fonte: o próprio autor.

*Figura 34 – Extração Chá Marca C 3 Horas*



Fonte: o próprio autor.

Após as 3 horas de funcionamento do sistema, a porção líquida apresentada na Figura 34 foi retirada do Clevenger com o auxílio de uma pipeta de 1 ml, posteriormente transferido para um vidro âmbar para o congelamento da amostra, conforme mostrado na Figura 35.

*Figura 35 - Amostra Retirada do Chá da Marca C*



Fonte: o próprio autor.

#### 4.3.7 RESULTADO DAS ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS DAS AMOSTRAS OBTIDAS

As amostras que foram obtidas a partir das extrações demonstradas nos tópicos anteriores foram encaminhadas para o IAC para análise por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Todos os frascos enviados foram preparados para injeção conforme o protocolo seguido pelo laboratório e então analisadas.

Em todos os 6 casos não foram identificados nenhum composto presente, os cromatogramas que foram analisados não apresentaram nenhum pico significativo fora do ruído.

Dada a resolução negativa da identificação, fez-se necessária a alteração do método de extração para que pudesse averiguar a presença ou não de compostos nos óleos essenciais.

#### 4.4 EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS COM SOLVENTE ORGÂNICO

Como as amostras não mostraram nenhum resultado, as extrações foram repetidas, seguindo as mesmas metodologias apresentadas na seção 3.2 deste mesmo relatório, apenas fazendo a alteração no final do processo de extração. Com

o preparo das amostras e o processo de aquecimento e destilação para extração dos óleos essenciais conforme a Farmacopeia Brasileira estipula, na porção aquosa acumulada no equipamento Clevenger (como apresentado nas figuras 13, 16, 19, 24, 29 e 34) foram adicionadas algumas gotas do solvente orgânico Clorofórmio P.A., em seguida a porção de água e solvente foi drenada do equipamento em um pesa filtro e então uma partição líquido-líquido foi realizada. O conteúdo retirado de solvente orgânico foi transferido para um béquer âmbar e levado a refrigeração para armazenamento.

O procedimento foi replicado para todas as Marcas estudadas, bem como para os seus respectivos resíduos. Além disso, uma porção do solvente utilizado foi também armazenado para que pudesse ser analisado juntamente as amostras, evidenciando assim qualquer presença de contaminante que pudesse afetar as análises.

#### 4.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Cada uma das amostras preparadas, bem como a do solvente orgânico utilizado foram enviadas para o IAC para análise por cromatografia gasosa. \*\*\*\*  
Especificar modelo do equipamento, coluna e detector\*\*\*\*\*

##### 4.5.1. ANÁLISE DO SOLVENTE ORGÂNICO POR GC-MS

O solvente utilizado, Clorofórmio P.A., foi submetido a uma análise de mesma duração que as amostras, para averiguar se havia a presença de algum tipo de contaminante. Como a análise foi negativa, no sentido de que, não houve presença de nenhum sinal significativo acima do ruído mostrado no cromatograma, pode-se afirmar que o solvente estava limpo e que como consequência não contaminaria as análises das demais amostras.

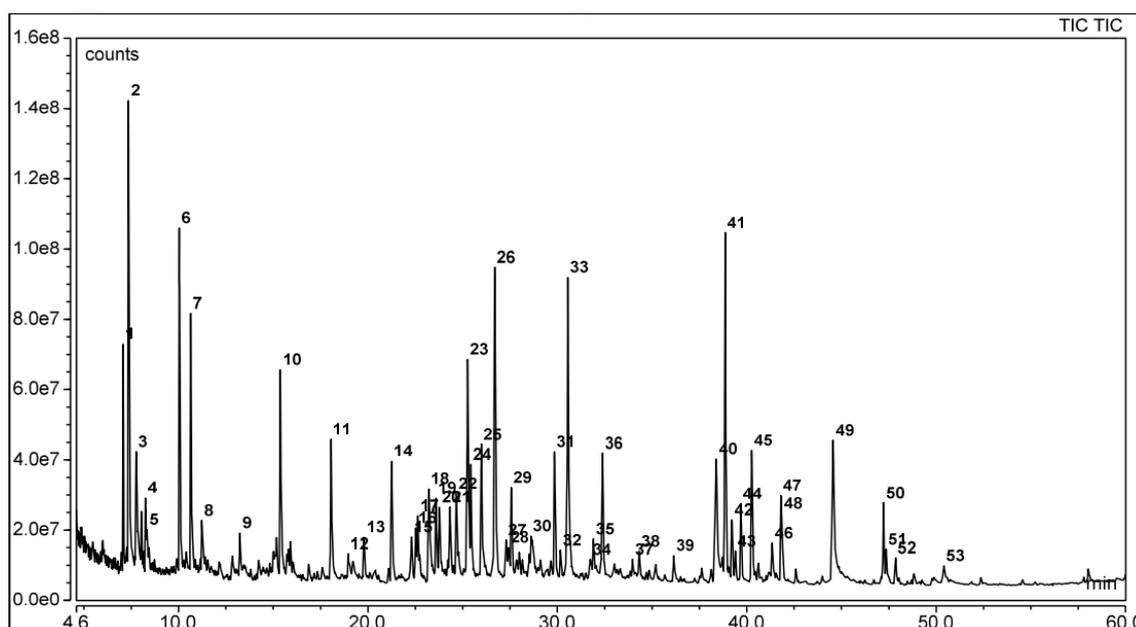
##### 4.5.2 ANÁLISE DA MARCA A POR GC-MS

A amostra da Marca A apresentou resultados positivos quanto a leitura no cromatógrafo. Com a extração ocorrendo com o solvente orgânico, as moléculas puderam ser capturadas em uma concentração maior e identificadas. A metodologia de identificação foi realizada pelo cálculo do Índice de Retenção (IR), a partir dos valores obtidos pela referência dos tempos de retenção de cada substância e o padrão.

Com esse valor calculado, pode-se comparar com o encontrado na literatura apresentada por ADAMS (2012), em que os principais compostos que compõem os óleos essenciais são referenciados e apresentados com seus respectivos espectros de massa, bem como utilizando o banco de dados da National Institute of Standards and Technology (NIST), fazendo os mesmos estudos.

O cromatograma a seguir, Figura 36, foi obtido a partir da análise da Marca A, com duração total de 1 hora de análise.

*Figura 36 – Cromatograma Marca A*



Fonte: o próprio autor

Com o tratamento dos dados no equipamento, foi possível identificar um total de 53 compostos que obtiveram leitura positiva. Esses compostos foram analisados segundo seus índices de retenção e espectros.

A tabela a seguir mostra o número do composto identificado no cromatograma (Pico), o índice de retenção calculado (IR Calc), o índice obtido na literatura (IR Ref), por qual banco de dados foi identificado (Base), sua porcentagem em relação a amostra total (% Área) e o nome do composto (Composto Identificado). Alguns dos componentes apresentaram isomeria, e estão devidamente identificados.

*Tabela 1 – Identificação dos Compostos Marca A*

Pico	IR Calc	IR Ref	Base de Ref	% Área	Composto Identificado
1	1001	952	ADAMS	1,28	Benzaldehyde
2	1009	957	ADAMS	5,27	Furfural <5-methyl->
3	1021	1101	ADAMS	1,47	Thujone <cis->
4	1036	1005	ADAMS	0,25	Heptadienal <(2E,4E)->
5	1038	-	-	1,1	N/I
6	1088	1067	ADAMS	3,51	Linalool oxide <cis-> (furanoid)
7	1105	1084	ADAMS	2,37	Linalool oxide <trans-> (furanoid)
8	1121	1095	ADAMS	0,8	Linalool
9	1172	1154	ADAMS	0,55	Karahanaenone
10	1225	1190	ADAMS	2,21	Methyl salicylate
11	1290	-	-	1,81	N/I
12	1312	1249	ADAMS	0,28	Anethole <(Z)-> <(E)->
13	1333	1471	ADAMS	0,34	Aristolochene <4,5-di-epi->
14	1368	1564	ADAMS	1,53	Calacorene < $\beta$ ->
15	1394	-	-	0,3	N/I
16	1400	-	-	0,6	N/I
17	1402	1383	ADAMS	0,64	Damascenone <(E)- $\beta$ ->
18	1417	1356	ADAMS	0,88	Eugenol
19	1426	-	-	0,89	N/I
20	1431	1413	ADAMS	1,75	Damascone <(E)- $\beta$ ->
21	1445	1430	ADAMS	0,49	Ionone <(E)- $\alpha$ ->
22	1454	1767	ADAMS	1,04	Muurolene <14-oxy- $\alpha$ ->
23	1469	1453	ADAMS	3,13	Geranyl acetone <cis - trans>
24	1473	1124	ADAMS	1,29	Chrysanthenone
25	1487	1452	ADAMS	2,24	Arbozol <exo-endo>
26	1505	1487	ADAMS	5,04	Ionone <(E)- $\beta$ ->
27	1521	1448	ADAMS	0,97	Isoeugenol <(E)->
28	1524	-	-	0,51	N/I

Pico	IR Calc	IR Ref	Base de Ref	% Área	Composto Identificado
29	1528	1564	ADAMS	1,21	Calacorene <math>\beta</math>->
30	1556	-	-	0,23	N/I
31	1588	1676	ADAMS	2,07	Mustakone
32	1599	-	-	0,2	N/I
33	1607	1459	ADAMS	4,8	Cyclamen aldehyde
34	1640	-	-	0,57	N/I
35	1644	1767	ADAMS	0,22	Muurolene <math>14</math>-oxy- $\alpha$ ->
36	1658	-	-	3,02	N/I
37	1702	-	-	0,52	N/I
38	1712	-	-	0,56	N/I
39	1765	1740	ADAMS	6,73	Farnesal
40	1831	-	NIST	10,14	Tetradecanoic acid
41	1846	2218	ADAMS	0,06	Phytol acetate <math>(E)</math>->
42	1856	-	NIST	0,32	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
43	1862	-	-	1,43	N/I
44	1871	2218	ADAMS	2,99	Phytol acetate <math>(E)</math>->
45	1888	2218	ADAMS	0,16	Phytol acetate <math>(E)</math>->
46	1922	1864	ADAMS	3,03	Benzyl salicylate
47	1936	1889	ADAMS	0,69	Farnesyl acetone <math>(5Z,9E)</math>->
48	1938	1921	ADAMS	12,28	Methyl hexadecanoate
49	2025	1959	ADAMS	1,3	Hexadecanoic acid
50	2114	-	NIST	0,88	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
51	2119	-	NIST	0,71	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester, (Z,Z,Z)-
52	2136	-	-	2,66	N/I
53	2226	-	-	0,67	N/I

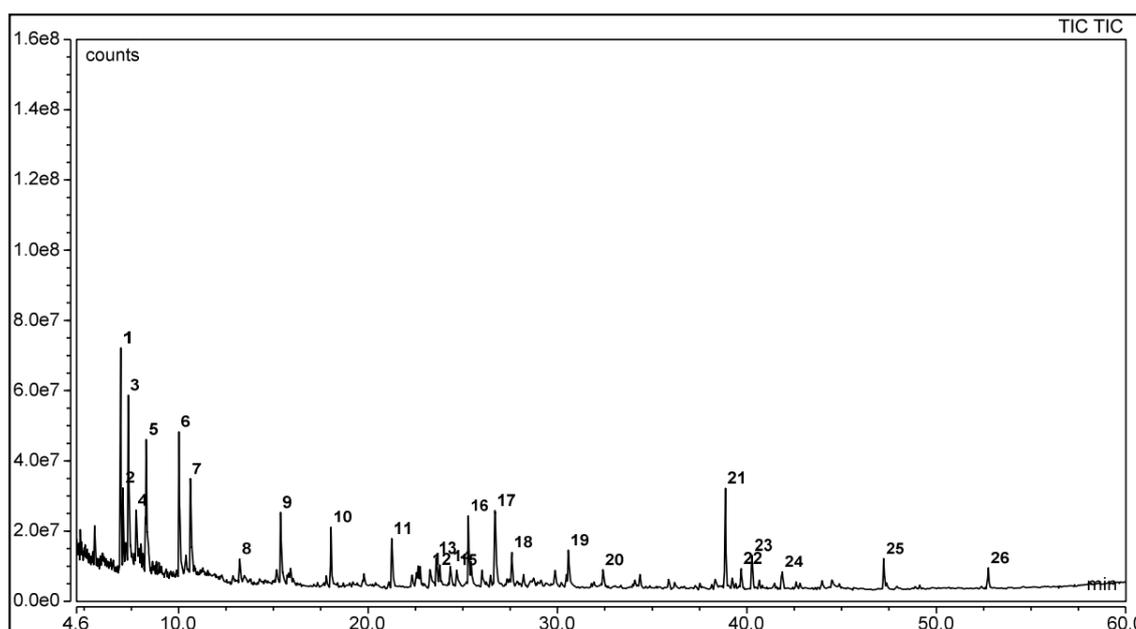
#### 4.5.3 ANÁLISE DO RESÍDUO DA MARCA A POR GC-MS

A amostra do Resíduo Marca A apresentou resultados positivos quanto a leitura no cromatógrafo. Com a extração ocorrendo com o solvente orgânico, as moléculas

puderam ser capturadas em uma concentração maior e identificadas. A metodologia de identificação foi realizada pelo cálculo do Índice de Retenção (IR), a partir dos valores obtidos pela referência dos tempos de retenção de cada substância e o padrão. Com esse valor calculado, pode-se comparar com o encontrado na literatura apresentada por ADAMS (2012), em que os principais compostos que compõem os óleos essenciais são referenciados e apresentados com seus respectivos espectros de massa, bem como utilizando o banco de dados da National Institute of Standards and Technology (NIST), fazendo os mesmos estudos.

O cromatograma a seguir, Figura 37, foi obtido a partir da análise do Resíduo da Marca A, com duração total de 1 hora de análise.

*Figura 37 – Cromatograma Resíduo Marca A*



Fonte: o próprio autor

Com o tratamento dos dados no equipamento, foi possível identificar um total de 26 compostos que obtiveram leitura positiva. Esses compostos foram analisados segundo seus índices de retenção e espectros.

A tabela a seguir mostra o número do composto identificado no cromatograma (Pico), o índice de retenção calculado (IR Calc), o índice obtido na literatura (IR Ref), por qual banco de dados foi identificado (Base), sua porcentagem em relação a

amostra total (% Área) e o nome do composto (Composto Identificado). Alguns dos componentes apresentaram isomeria, e estão devidamente identificados.

*Tabela 2 – Identificação dos Compostos do Resíduo da Marca A*

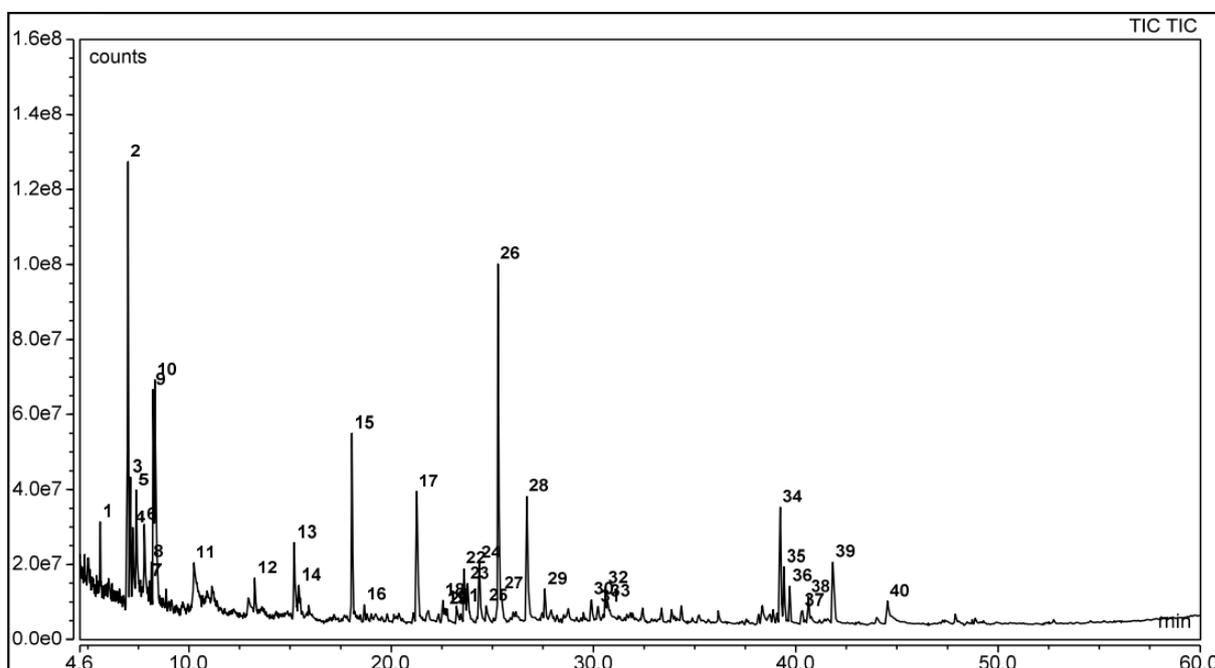
Pico	IR Calc	IR Ref	Base de Ref	% Área	Composto Identificado
1	995	-	NIST	8,78	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-
2	1000	960	ADAMS	1,21	Benzaldehyde
3	1009	957	ADAMS	1,58	Furfural <5-methyl->
4	1021	1005	ADAMS	8,73	Heptadienal <(2E,4E)->
5	1037	1024	ADAMS	9,90	Limonene
6	1088	1067	ADAMS	7,50	Linalool oxide <cis-trans->
7	1105	1084	ADAMS	4,63	Linalool oxide <cis-trans->
8	1171	1154	ADAMS	1,51	Karahanaenone
9	1225	1190	ADAMS	4,00	Methyl salicylate
10	1290	-	-	3,52	N/I
11	1368	-	-	2,79	N/I
12	1418	-	NIST	1,67	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
13	1427	-	-	1,31	N/I
14	1446	1428	ADAMS	0,94	Ionone <(E)- $\alpha$ ->
15	1454	-	-	1,29	N/I
16	1469	1434	ADAMS	4,63	Neryl acetone <cis-trans->
17	1505	1487	ADAMS	5,25	Ionone <(E)- $\beta$ ->
18	1529	1564	ADAMS	1,38	Calacorene < $\beta$ - $\alpha$ >
19	1608	-	-	2,88	N/I
20	1658	1676	ADAMS	1,98	Mustakone
21	1845	-	-	10,35	N/I
22	1871	2218	ADAMS	1,59	Phytol acetate <(E)->
23	1888	-	-	4,09	N/I
24	1939	1921	ADAMS	2,24	Methyl hexadecanoate
25	2114	-	NIST	2,67	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester
26	2311	2209	ADAMS	3,58	Octadecanol acetate

#### 4.5.4 ANÁLISE DA MARCA B POR GC-MS

A amostra da Marca B apresentou resultados positivos quanto a leitura no cromatógrafo. Com a extração ocorrendo com o solvente orgânico, as moléculas puderam ser capturadas em uma concentração maior e identificadas. A metodologia de identificação foi realizada pelo cálculo do Índice de Retenção (IR), a partir dos valores obtidos pela referência dos tempos de retenção de cada substância e o padrão. Com esse valor calculado, pode-se comparar com o encontrado na literatura apresentada por ADAMS (2012), em que os principais compostos que compõem os óleos essenciais são referenciados e apresentados com seus respectivos espectros de massa, bem como utilizando o banco de dados da National Institute of Standards and Technology (NIST), fazendo os mesmos estudos.

O cromatograma a seguir, Figura 38, foi obtido a partir da análise da Marca B, com duração total de 1 hora de análise.

*Figura 38 – Cromatograma Marca B*



Fonte: o próprio autor

Com o tratamento dos dados no equipamento, foi possível identificar um total de 40 compostos que obtiveram leitura positiva. Esses compostos foram analisados segundo seus índices de retenção e espectros.

A tabela a seguir mostra o número do composto identificado no cromatograma (Pico), o índice de retenção calculado (IR Calc), o índice obtido na literatura (IR Ref), por qual banco de dados foi identificado (Base), sua porcentagem em relação a amostra total (% Área) e o nome do composto (Composto Identificado). Alguns dos componentes apresentaram isomeria, e estão devidamente identificados.

*Tabela 3 – Identificação dos Compostos Marca B*

Pico	IR Calc	IR Ref	Base de Ref	% Área	Composto Identificado
1	941	932	ADAMS	1,3	Pinene < $\alpha$ ->
2	997	-	NIST	6,79	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-
3	1002	952	ADAMS	0,66	Benzaldehyde
4	1005	981	ADAMS	2,04	Hepten-2-one <6-methyl-5->
5	1010	957	ADAMS	2,93	Furfural <5-methyl->
6	1022	1005	ADAMS	2,32	Heptadienal <(2E,4E)->
7	1030	-	-	1,96	N/I
8	1032	-	-	1,44	N/I
9	1035	1005	ADAMS	6,48	Heptadienal <(2E,4E)->
10	1038	1024	ADAMS	7,12	Limonene
11	1095	1084	ADAMS	3,8	N/I
12	1172	1154	ADAMS	0,91	Karahanaenone
13	1221	1195	ADAMS	2,67	Methyl chavicol
14	1226	1190	ADAMS	0,96	N/I
15	1290	-	-	4,36	N/I
16	1305	1292	ADAMS	0,28	Cyclohexanol acetate <cis-2-tert-butyl->
17	1369	1565	ADAMS	3,28	Calacorene < $\beta$ ->
18	1400	-	-	0,24	N/I
19	1403	1383	ADAMS	1,24	Damascenone <(E)- $\beta$ ->
20	1405	-	-	0,57	N/I

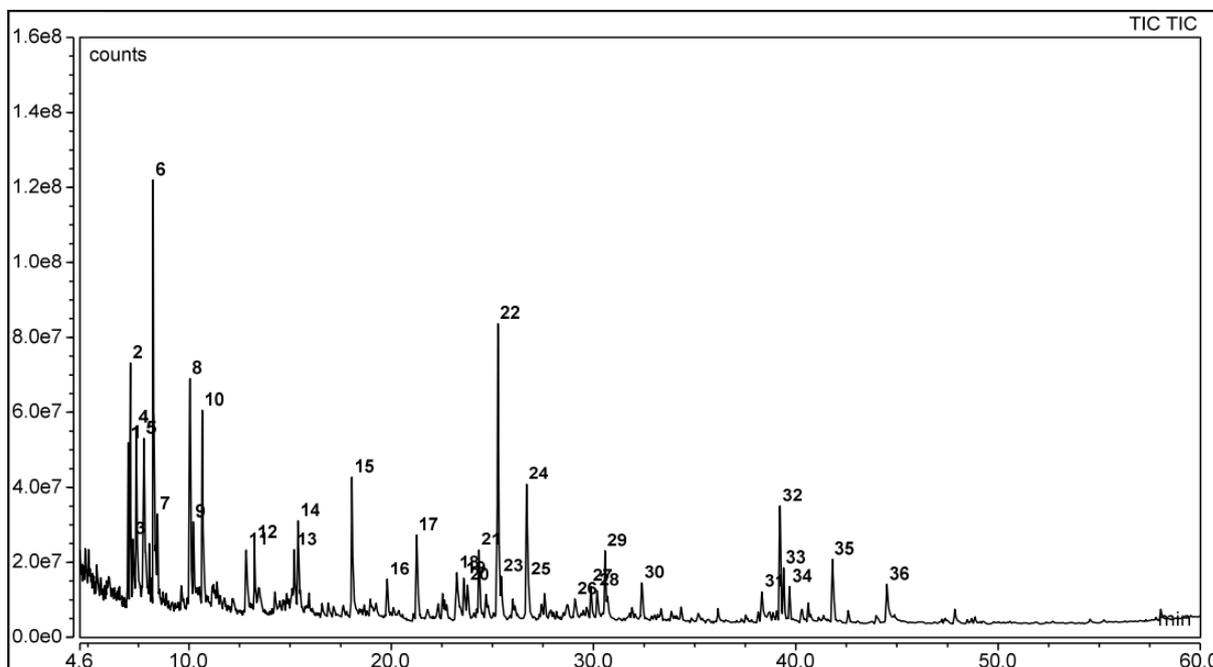
21	1417	-	NIST	0,52	Phytone
22	1426	-	NIST	1,32	Naphthalene, 1-(1-methylethyl)
23	1431	-	NIST	0,65	Diphenyl ether
24	1445	1428	ADAMS	2,39	Ionone <(E)- $\alpha$ ->
25	1454	-	-	0,4	N/I
26	1469	1453	ADAMS	9,45	trans-Geranylacetone
27	1473	1328	ADAMS	0,56	N/I
28	1505	2487	ADAMS	4,17	Ionone <(E)- $\beta$ ->
29	1529	1564	ADAMS	1,41	N/I
30	1589	-	-	0,94	N/I
31	1598	-	-	0,78	N/I
32	1608	-	-	1,51	N/I
33	1611	-	-	0,12	N/I
34	1857	-	NIST	2,54	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
35	1862	-	NIST	4,79	Retinal, 9-cis-
36	1871	-	-	3,1	N/I
37	1890	-	-	1,07	N/I
38	1899	-	NIST	1,12	Phthalate
39	1937	1889	ADAMS	3,39	Farnesyl acetone <(5Z,9E)->
40	2024	2024	ADAMS	7,88	Isopropyl hexadecanoate

#### 4.5.5 ANÁLISE DO RESÍDUO DA MARCA B POR GC-MS

A amostra do Resíduo Marca B apresentou resultados positivos quanto a leitura no cromatógrafo. Com a extração ocorrendo com o solvente orgânico, as moléculas puderam ser capturadas em uma concentração maior e identificadas. A metodologia de identificação foi realizada pelo cálculo do Índice de Retenção (IR), a partir dos valores obtidos pela referência dos tempos de retenção de cada substância e o padrão. Com esse valor calculado, pode-se comparar com o encontrado na literatura apresentada por ADAMS (2012), em que os principais compostos que compõem os óleos essenciais são referenciados e apresentados com seus respectivos espectros de massa, bem como utilizando o banco de dados da National Institute of Standards and Technology (NIST), fazendo os mesmos estudos.

O cromatograma a seguir, Figura 39, foi obtido a partir da análise do Resíduo da Marca B, com duração total de 1 hora de análise.

*Figura 39 – Cromatograma Resíduo Marca B*



Fonte: o próprio autor

Com o tratamento dos dados no equipamento, foi possível identificar um total de 36 compostos que obtiveram leitura positiva. Esses compostos foram analisados segundo seus índices de retenção e espectros.

A tabela a seguir mostra o número do composto identificado no cromatograma (Pico), o índice de retenção calculado (IR Calc), o índice obtido na literatura (IR Ref), por qual banco de dados foi identificado (Base), sua porcentagem em relação a amostra total (% Área) e o nome do composto (Composto Identificado). Alguns dos componentes apresentaram isomeria, e estão devidamente identificados.

*Tabela 4 – Identificação dos Compostos do Resíduo da Marca B*

Pico	IR Calc	IR Ref	Base de Ref	% Área	Composto Identificado
1	998	-	NIST	2,45	Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl-
2	1002	952	ADAMS	0,99	Benzaldehyde
3	1005	981	ADAMS	5,17	Hepten-2-one <6-methyl-5->
4	1010	957	ADAMS	2,95	Furfural <5-methyl->

5	1021	1005	ADAMS	4,26	Heptadienal <(2E,4E)->
6	1035	1005	ADAMS	0,97	Heptadienal <(2E,4E)->
7	1041	1026	ADAMS	10,63	Cineole <1,8->
8	1089	1067	ADAMS	4,89	Linalool oxide <cis-trans-> (furanoid)
9	1094	-	-	2,2	N/I
10	1106	1067	ADAMS	4,45	Linalool oxide <cis-trans-> (furanoid)
11	1161	1087	ADAMS	1,52	Guaiacol <?->
12	1172	1154	ADAMS	2,31	Karahanaenone
13	1221	1195	ADAMS	0,52	Methyl chavicol
14	1225	1190	ADAMS	1,89	Methyl salicylate
15	1290	-	-	3,18	N/I
16	1333	-	-	0,31	N/I
17	1368	1564	ADAMS	2,5	Calacorene < $\beta$ ->
18	1418	1356	ADAMS	1,22	Eugenol
19	1426		NIST	2,29	Naphthalene, 1-(1-methylethyl)-
20	1431		NIST	1,87	Diphenyl ether
21	1445	1428	ADAMS	0,96	Ionone <(E)- $\alpha$ ->
22	1469	1453	ADAMS	7,69	Geranyl acetone <cis-trans->
23	1473	-	-	0,94	N/I
24	1505	1487	ADAMS	3,63	Ionone <(E)- $\beta$ ->
25	1507	-	-	1,07	N/I
26	1568	-	NIST	1,25	2,4-Di-tert-butylphenol
27	1589	-	-	1,25	N/I
28	1597	1459	ADAMS	1,08	Cyclamen aldehyde
29	1607	1676	ADAMS	2,59	Mustakone
30	1658	-	-	2,05	N/I
31	1829		NIST	0,44	n-Tridecanoic acid
32	1856		NIST	3,6	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-
33	1862	-	NIST	4,04	Retinal, 9-cis
34	1871	2218	ADAMS	0,93	Phytol acetate <(E)->
35	1937	1889	ADAMS	3,13	Farnesyl acetone <(5Z,9E)->
36	2023	1960	ADAMS	8,77	Hexadecanoic acid

#### 4.5.6 ANÁLISE DA MARCA C POR GC-MS

As amostras, tanto da Marca C quanto de seu Resíduo, foram analisadas seguindo os mesmos critérios e protocolos das outras duas marcas. Contudo, não foi possível obter a leitura de nenhum componente pela análise do cromatógrafo, conseqüentemente o cromatograma das duas amostras apresentou apenas a leitura do ruído do equipamento, não sendo possível identificar nenhum componente presente na extração com o solvente orgânico, resultando em uma resposta negativa quanto a composição da Marca C e de seu Resíduo.

#### 4.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE CADA MARCA

A comparação dos resultados que foram obtidos a partir da análise por cromatografia gasosa, foi realizada entre cada marca. Foi contraposto o resultado de cada uma das extrações dos compostos voláteis foi estudado com base na literatura e entre a Marca A e seu Resíduo, e a Marca B e seu Resíduo. O estudo não focou na comparação entre as duas Marcas que obtiveram resultados positivos quanto as análises.

##### 4.6.1 AVALIAÇÃO DA LITERATURA VIGENTE

Diversos estudos envolvendo a erva mate (*Ilex Paraguariensis*) demonstram as mais diversas aplicações e pesquisas envolvendo seus componentes, tanto em sua forma verde, chimarrão como é conhecida no Brasil, como também nos processos de secagem investigando a presença dos principais bioativos. O estudo realizado por DE CÁSSIA TOMASSI et al (2021), investiga como os processos de secagem podem afetar os compostos nutricionais e bioativos nas folhas verdes, que normalmente são comercializadas como chimarrão e tererê, segundo o estudo proposto em que 5 processos de secagem foram comparados em diversos aspectos, como a capacidade antioxidante e os compostos fenólicos totais, segundo os autores o método de secagem mais eficiente nos termos avaliados foi o obtido por forno de micro-ondas.

Outros estudos, como o de SANTOS et al (2020), mostram o uso da erva mate tostada como um dos componentes de um blend para aplicação em sorvetes com valor nutricional significativo. A mistura envolvendo outras ervas, como chá branco (*Camellia sinensis* var. *sinensis*), em que a produção do extrato dessa mistura se deu pelo processo de liofilização, e um estudo dos compostos fenólicos foi realizado.

Enquanto os trabalhos de MATEOS et al (2018), caracterizam os compostos presentes em diferentes tipos de erva mate comercial, os métodos de extração são divergentes do apresentado neste trabalho, bem como a metodologia utilizada para a sua identificação, uma vez que os autores utilizam cromatografia líquida. O que nos é apresentado por MARTIN et al (2019) em seu estudo para a detecção de polifenóis utilizando a erva mate verde e a tostada como insumos para a pesquisa. Em paralelo o trabalho de FAYAD et al (2020), investiga o uso da erva mate quanto as suas propriedades como agente antibactericida para alimentos, em que o estudo investiga as atividades relacionadas utilizando um método de extração próximo ao que é feito para o consumo domiciliar, neste caso em específico é possível observar nos resultados apresentados em que o grupo faz uma caracterização por GC-MS de alguns compostos que também puderam ser identificados neste trabalho, dentre eles o Egenol, Benzaldeido 2-metil, por exemplo. Contudo, os métodos de extração dos princípios ativos também divergem entre o trabalho apresentado por FAYAD e colaboradores, deste estudo.

Os estudos realizados por KALTBACH et al (2021), apresentam os compostos voláteis encontrados na erva mate, consumida no Brasil como chimarrão. Neste trabalho os autores propuseram a extração dos compostos voláteis a partir da erva verde seguindo as recomendações da Farmacopeia Europeia e para maximizar o processo de captura dos compostos voláteis. As identificações foram feitas a partir da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas, o que faz com que seja possível traçar alguns paralelos entre este estudo e o apresentado por KALTBACH et al (2021), já que utilizam a mesma metodologia de identificação. Entretanto, uma vez que as amostras em suma são divergentes, não há possibilidade de comparação direta entre os resultados obtidos. Muitos dos compostos apresentados pelos autores em seu estudo de 2021 também puderam ser identificados no presente trabalho.

#### 4.6.2 AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS EM CADA UMA DAS MARCAS E SEUS RESÍDUOS

Com as análises realizadas e com base na literatura vigente, é possível avaliar os compostos presentes nos óleos essenciais obtidos de cada uma das Marcas.

Quando avaliamos os resultados relacionados a Marca A, podemos observar que em sua primeira extração, a que foi realizada diretamente das folhas que são

comercializadas, a quantidade de compostos que pode ser identificada pelo equipamento foi bastante significativa, um total de 53 compostos, isso pode estar diretamente relacionado com a qualidade do produto vendido. Quando analisamos os resultados obtidos a partir do resíduo após o processo de produção do chá, a sua borra, observamos que a quantidade total de compostos cai para 26, cerca de 51% do total de compostos. Não houve grandes diferenças entre os tipos de compostos identificados, apenas alguns deles ficaram em concentração maior, devido a sua não eluição no chá que foi retirado, ficando ainda retidos na borra.

No caso da Marca B, os resultados apresentados na primeira extração, que também foi realizada com as folhas que são comercializadas, podemos observar a identificação pelo equipamento de um total de 40 compostos, mais uma vez essa quantidade se dá pela qualidade das folhas que foram submetidas aos processos de secagem e torragem. Em questão aos resultados obtidos com os resíduos da Marca B, obtidos a partir do resíduo após o processo de produção do chá, a sua borra, podemos observar que o equipamento pode identificar um total de 36 compostos, uma perda de aproximadamente 10% do total dos compostos. Assim como a primeira Marca, não foi possível observar grandes diferenças nos tipos de compostos identificados quando comparamos a primeira extração com a que foi feita a partir de sua borra.

A última Marca avaliada, Marca C, em nenhum dos dois cenários, o primeiro realizado apenas com a hidrodestilação e o segundo com a hidrodestilação seguida de uma partição líquido-líquido com Clorofórmio, e submetidas aos mesmos estudos analíticos por cromatografia que as demais amostras, apresentaram resultados negativos em todas as análises realizadas. A mais provável explicação para tais resultados consistentemente negativos está relacionada com a qualidade das folhas ou com os processos que envolvem a sua secagem e torrefação. Nesses processos, a temperatura e o tempo são os dois principais fatores que acarretam a qualidade do produto. Para esta marca em específico, estes dois processos podem ter sido realizados de tal maneira que, o seu produto comercializado, perdeu totalmente os compostos mais voláteis, o que impediu qualquer tipo de identificação, mesmo na segunda tentativa com a partição com solvente orgânico.

## 5 CONCLUSÃO

Com os estudos apresentados, podemos chegar à conclusão de que, em dois dos três casos estudados, os produtos comercializados ainda têm a presença de óleos voláteis em suas folhas, o que pode acarretar valores nutricionais e farmacológicos relacionados com esses bioativos e suas respectivas funções no organismo. Quanto ao estudo dos resíduos referentes as Marcas estudadas, podemos observar que a Marca B é a que apresenta maior potencial de extração de bioativos de valor a partir de seu resíduo, uma vez que, esta marca manteve a maior parte dos compostos mesmo após a extração do chá em um primeiro momento, o que faz com que o seu potencial como resíduo agroindustrial de interesse seja elevado. Ambas as Marcas apresentaram praticamente os mesmo compostos em seus óleos essenciais, com pequenas variações que podem estar relacionadas com os fatores de solo, local e nutrientes disponíveis.

## REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. Identification of Essential Oils by Ion trap Mass Spectroscopy. Academic Press, 2012.
- ADAMS, R. P.; Identification of Essential Oil by Ion Trap Mass Spectroscopy, Academic Press: San Diego, 1995.
- ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Farmacopeia Brasileira, volume 1. 6ª Ed. Brasília, 2019.
- ARIAS, Luciana A.; FÁVARO, Déborah IT. Vinte anos de química verde: conquistas e desafios. Química Nova, v. 34, n. 6, p. 1089-1093, 2011.
- ATKINS, P. W.; JONES, Loretta. Princípios de química - questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BERNARDINO, C. A. R. et al. Torta de Filtro, Resíduo da Indústria Sucroalcooleira- Uma Avaliação por Pirólise Lenta. Revista Virtual Química, v. 10, n. 3, 2018.
- BUSATO, Nathália Viégas et al. Estratégias de modelagem da extração de óleos essenciais por hidrodestilação e destilação a vapor. Cienc. Rural, Santa Maria, v. 44, n. 9, p. 1574-1582, Sept. 2014.
- Council of Europe. European Pharmacopoeia 9.0; European Directorate for the Quality of Medicines and Health Care of the Council of Europe (EDQM): Strasbourg, France, 2017.

CUNHA, Alexsandro Bayestorff et al. Potential for use of wastes of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) processing in the production of particle boards. *Scientia Forestalis*, n. 124, p. 724-732, 2019.

DE CÁSSIA TOMASI, Jéssica et al. Effects of different drying methods on the chemical, nutritional and colour of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. **International Journal of Food Engineering**, v. 17, n. 7, p. 551-560, 2021.

DE FARIAS, Natália Silva et al. Alginate based antioxidant films with yerba mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.): Characterization and kinetics of phenolic compounds release. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 28, p. 100548, 2021.

DIAS, Diogo Lopes. Química verde. Manual da Química. Disponível em: <<https://www.manualdaquimica.com/quimica-ambiental/quimica-verde.htm#:~:text=É%20um%20princípio%20que%20se,de%20resíduos%20ou%20s substâncias%20tóxicas.&text=A%20Química%20Verde%20defende%20a,promovem%20impactos%20negativos%20no%20ambiente>>. Acesso em: 07 Mar. 2021.

DUTRA, Fabiana L. Goularte; HOFFMANN-RIBANI, Rosemary; RIBANI, Marcelo. Determinação de compostos fenólicos por cromatografia líquida de alta eficiência isocrática durante o estacionamento da erva-mate. *Química Nova*, v. 33, n. 1, p. 119-123, 2010.

ESMELINDRO, Maria Carolina et al. Caracterização físico-química da erva mate: influência das etapas do processamento industrial. *Food Science and Technology*, v. 22, n. 2, p. 199-204, 2002.

FAYAD, Elie et al. Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) a potential food antibacterial agent and combination assays with different classes of antibiotics. **Lwt**, v. 125, p. 109267, 2020.

FERNANDES, Iara Janaína et al. Avaliação da extração de óleo essencial do resíduo casca de laranja. In: *Anais do Fórum Internacional de Resíduos Sólidos*, Porto Alegre, RS, Brasil. 2013.

GNOATTO, Simone CB et al. Influência do método de extração nos teores de metilxantinas em erva-mate (*Ilex Paraguariensis* a. St.-Hil., aquifoliaceae). *Química nova*, v. 30, n. 2, p. 304-307, 2007.

GONÇALVES, Claudia Roberta; LEÃO, Marcelo Franco. Produção de iogurte com adição das farinhas mistas a partir dos resíduos de maçã, maracujá e uva. *Enciclop Biosf*, v. 9, p. 3618-3631, 2013.

KALTBACH, Pedro et al. Screening of Volatile Compounds in Mate (*Ilex Paraguariensis*) Tea—Brazilian Chimarrão Type—By HS-SPDE and Hydrodistillation Coupled to GC-MS. *Separations*, v. 8, n. 9, p. 131, 2021.

LAUKALEJA, Ilze; KOPPEL, Kadri. Aroma active compound perception in differently roasted and brewed coffees by gas chromatography–olfactometry. **Journal of Sensory Studies**, v. 36, n. 6, p. e12708, 2021.

LOPES, Andrey. Estudo da qualidade e da foto-degradação dos óleos essenciais comerciais de capim limão (*Cymbopogon citratus*). 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

MACHADO, Carla Carolina Batista et al. Determinação do perfil de compostos voláteis e avaliação do sabor e aroma de bebidas produzidas a partir da erva-mate (*Ilex paraguariensis*). **Química nova**, v. 30, p. 513-518, 2007.

MARTIN, Cibely S. et al. Polyphenol detection in mate tea samples using iron tetrasulfonated phthalocyanine modified screen-printed electrode. **IEEE Sensors Journal**, v. 19, n. 22, p. 10686-10692, 2019.

MATEOS, Raquel et al. Improved LC-MSn characterization of hydroxycinnamic acid derivatives and flavonols in different commercial mate (*Ilex paraguariensis*) brands. Quantification of polyphenols, methylxanthines, and antioxidant activity. **Food Chemistry**, v. 241, p. 232-241, 2018.

MCLAFFERTY, F. W.; STAUFFER, D.; *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley Sons: New York, 1989.

MENDES, Rafael Farinassi et al. Efeito da incorporação de casca de café nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. *Ciênc. agrotec. Lavras*, v. 34, n. 3, p. 610-617, Jun de 2010.

OLIVEIRA, Águida Aparecida de et al. Óleos essenciais e extratos vegetais de plantas cultivadas no Brasil: impacto no crescimento de *Aspergillus ochraceus* e *Aspergillus carbonarius*. 2010.

OLIVEIRA, Fabiane Cristina Martins de et al. Caracterização dos resíduos industriais gerados no processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor. 2015.

PAGLIOSA, Cristiane Manfé et al. Caracterização química do resíduo de ervas e folhas "in natura" de erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.). 2012. PRADO, Alexandre GS. Química verde, os desafios da química do novo milênio. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 738-744, 2003.

PANZL, María Victoria; MENCHACA, David; HARALAMBIDES, Alejandra Rodríguez. Analysis of polyphenols and xanthines in yerba mate (*Ilex paraguariensis*) infusions by high-pressure extraction and ultra-high performance liquid chromatography. **Applied Food Research**, p. 100192, 2022.

RICARDINO, Isadora Ellen Feitoza; SOUZA, Maria Nathalya Costa; DA SILVA NETO, Irineu Ferreira. Vantagens e Possibilidades do reaproveitamento de resíduos agroindustriais. *Alimentos: Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente*, v. 1, n. 8, p. 55-79, 2020.

SANTOS, A. S. et al. Descrição de sistema e de métodos de extração de óleos essenciais e determinação de umidade de biomassa em laboratório. Embrapa Amazônia Oriental-Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 2004.

SANTOS, Amanda Rafaela et al. Avaliação cinética da fermentação de chá de erva-mate tostada por SCOBY de kombucha. 2020.

SANTOS, Jânio Sousa et al. Effects of an herbal extract composed of white tea, roasted yerba mate and fermented rooibos on the antioxidant activity and sensory properties of popsicles manufactured with different protein sources. **Journal of Food Bioactives**, 2020.

SILVA, Flavia Martins da; LACERDA, Paulo Sérgio Bergo de; JONES JUNIOR, Joel. Desenvolvimento sustentável e química verde. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 103-110, 2005.

SOUZA, Aron Pinto de Avaliação do uso da borra de erva-mate para recuperação do solo de plantio de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St Hil.). 2020.

TELASCREA, M., ARAÚJO, C. C. D., CAVALHEIRO, A. J., MARQUES, M. O., FACANALI, R., & DE MORAES, P. L. Essential oils from leaves of *Cryptocarya* spp from the atlantic rain forest. *Química Nova*, 31(3), 503-507, 2008.

UCKER, Carla Daiane Lubke. CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E ANTIOXIDANTE DO ÓLEO ESSENCIAL DE SEMENTES DE JAMBOLÃO (*SYZYGIVM CUMINI*). CARACTERIZAÇÃO, ATIVIDADE ANTIMICROBIANA E

ANTIOXIDANTE DO ÓLEO ESSENCIAL DE SEMENTES DE JAMBOLÃO (SYZYGIUM CUMINI), p. 1-388–416.

VAN DEN DOOL, H. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. *J. Chromatogr. A*, v. 11, p. 463- 471, 1963.