



EXTRAÇÃO DA CAFEÍNA DA ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) USANDO EXTRAÇÃO SUPERCRTICA

FRACARO, G.¹, LUCAS, M.¹, e RODRIGUES, V. M.¹

¹ Universidade de Passo Fundo, Faculdade de Engenharia e Arquitetura
E-mail para contato: 150801@upf.br

RESUMO – A erva-mate é um produto natural de grande importância para a região sul do país, pois além de ser uma planta nativa e ter aplicações tradicionais, como o chimarrão, contém diversos compostos que proporcionam benefícios para o organismo humano. Entre os compostos presentes, destaca-se a cafeína, que apresenta ação estimulante e que pode ser útil no desenvolvimento de novos produtos funcionais e assim expandir o mercado consumidor da erva-mate, um importante produto natural regional. A escolha do processo de separação dos compostos das matrizes vegetais interfere na qualidade e na quantidade do extrato obtido. O método não convencional de extração, usando alta pressão, como a extração com fluido supercrítico (CO₂) foi a ferramenta deste estudo, pois possibilita a diversificação das variáveis de processos, como a vazão do solvente, a temperatura e a pressão de extração, além da interação entre o tempo de contato da amostra com o solvente, no método estático de extração, e a seguir o uso do método dinâmico, durante a coleta dos extratos. O objetivo do trabalho foi extrair a cafeína e observar a influência do rendimento dos extratos em função do tempo de 2, 6 e 12 h de contato do CO₂ com o erva-mate cancheada usando o método estático, seguido da coleta dos extratos pelo método dinâmico, em até 80 min de extração e nas condições operacionais de 60°C, 300 bar e vazão do dióxido de carbono de 4 L/min.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Erva – mate

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. ST.-Hil.) é uma planta nativa dos países da América do Sul como Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai, mas o mercado consumidor de erva-mate ainda é limitado às formas tradicionais de uso como o chimarrão, o tererê e algumas formulações de chás. Mas os extratos das folhas de erva-mate podem ser incorporados em cosméticos, alimentos e fármacos pois se tratar de uma planta com alto potencial em composição química, que pode proporcionar desenvolvimento de novos produtos com características funcionais e de saudabilidade, desde que mantenham as características do produto na forma mais *in natura* possível (SANTO, 2016).

Após a colheita, a erva-mate passa por diversos processamentos, que podem incluir as etapas como o sapeco, secagem, cancheamento e moagem. As condições de processamento da erva-mate, como tempo e temperatura de secagem, influenciam na qualidade e na quantidade dos extratos, bem como na composição química do produto final (GIRARDI, 2010).



Dentre os compostos presentes na erva-mate, destacam-se: os compostos fenólicos, as saponinas e as metilxantinas. Entre os alcaloides, um grupamento de metilxantinas está presente na forma da cafeína, teobromina e teofilina (BLUM-SILVA et al., 2015).

1.2 Cafeína

A cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), ou 1,3,7-trimetilxantina, é um alcaloide do grupo das metilxantinas e pode ser encontrada em folhas, sementes ou frutos de mais de 60 espécies de plantas em todo mundo. A cafeína quando ingerida em quantidades adequadas apresenta diversos benefícios para o corpo humano, atuando na disposição e na performance cognitiva devido a sua ação estimulante e fornecendo efeitos analgésicos, sendo estes de grande interesse para a indústria de bebidas energéticas, cosméticos e fármacos, o que sugere um crescimento desse mercado nos próximos anos (BLUM-SILVA et al., 2015).

1.3 Extração supercrítica

A extração usando fluido supercrítico como solvente, ou extração supercrítica (ESC), utiliza universalmente o dióxido de carbono como o solvente, pois este melhora a solubilização dos compostos presentes em uma matriz sólida, como nos tecidos vegetais, se comparada a outros processos de extração convencionais, como a extração com solventes orgânicos.

A ESC vem sendo muito explorado e tem se mostrado uma excelente técnica para a obtenção dos extratos naturais, pelas vantagens que apresenta, isto é o uso de temperaturas amenas de extração, emprego de solventes não tóxicos, ou inertes, como o CO_2 , tecnologia limpa e atóxica e a possibilitando a obter extratos muito puros. O CO_2 tem temperatura e pressão críticas de $31^\circ C$ e 74 bar e, nas condições próximas das propriedades crítica, aumenta a difusividade solvente na matriz vegetal, o que facilita a transferência de massa e a interação do compostos presentes no vegetal com o solvente, possibilitando a extração de compostos de difícil acesso e baixa solubilidade. (BRUNNER, 1994, MEIRELLES, 2003).

No estado supercrítico o solvente adquire propriedades intermediárias entre os estados líquido e gasoso, condição ideal para efetuar a extração de compostos de diferentes classes como aqueles encontrados nos produtos naturais dos materiais vegetais. ((BRUNNER, 1994, MEIRELLES, 2003).

A separação entre o extrato e o solvente pode ser efetuada pela redução da pressão de operação na saída do extrator, quando o solvente utilizado é um gás na pressão ambiente. O CO_2 é o solvente ideal pois não é tóxico, é inerte quimicamente com a maioria das substâncias orgânicas e ao atingir a pressão ambiente, torna-se gasoso, facilitando a separação entre o extrato e o solvente. (BRUNNER, 1994, MEIRELLES, 2003).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da amostra

As amostras foram fornecidas por um produtor da cidade de Chapada-RS, as quais foram colhidas no mês de abril/2018, após passarem pelos processos de sapeco, secagem e moagem grosseira (cancheamento).

Já no laboratório, as amostras foram moídas em moinho de facas e padronizadas nos diâmetros de 0,355 mm a 1,180 mm em peneiras da serie Tyler. Posteriormente foram

distribuídas em pacotes de polietileno com 50 g de amostra, e armazenadas a vácuo em geladeira, na temperatura de 4 °C. Para a caracterização da amostra, composição centesimal, foi utilizada a metodologia de IAL 2008.

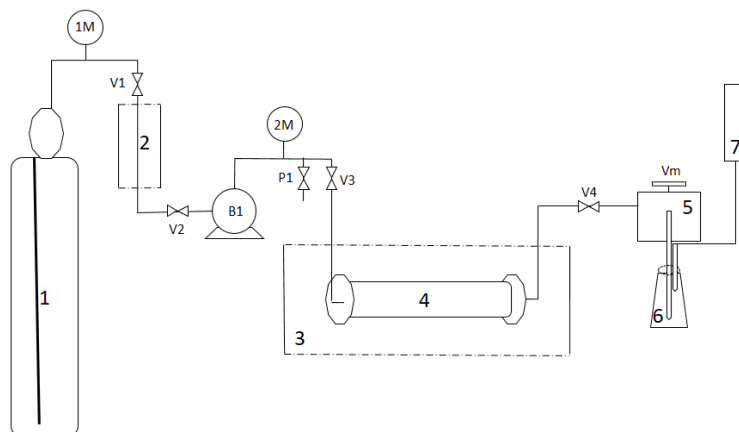
2.2 Procedimento para a extração

Para a realização da extração foi utilizado o equipamento da marca MAQ'NÁGUA/SP nº série: BR-002-PL fabricado em junho de 2017, de acordo com as especificações da norma de fabricação ASME SEC VIII-DIV.1. A unidade de extração comporta condições de operação máximas de 150°C temperatura e pressão de 400 bar. A célula extratora foi confeccionada em aço inoxidável 316 L, com 100 mL de capacidade. A temperatura de operação foi definida e por um banho termostático, onde a célula extratora ficou submersa. Outros acessórios como válvulas e bomba de compressão completam a unidade supercrítica (Figura 1).

O solvente utilizado foi o dióxido de carbono de alta pureza (99,99%, White Martins), armazenado em cilindro com tubo pescador (1) o método de operação foi o método estático, onde o solvente ficou em contato com a amostra, permanecendo fechadas todas as válvulas de saída do extrator.

O solvente inicialmente foi enviado a um banho termostático (2) com temperatura inferior a 6 °C, para garantir a manutenção do estado líquido na entrada da bomba. Após foi enviado para o extrator onde um sistema de pressurização (B1) foi composto por uma bomba pneumática que forneceu a pressão de operação ao solvente. Após a célula extratora estar completamente cheia de solvente, manteve-se a pressão no extrator impedido o fluxo de saída do extrato e do solvente.

Figura 1 - Esquema equipamento extração supercrítica



Fonte: Racoski (2018)

Cilindro de CO₂ com tubo pescador; 1M) Manômetro, pressão do cilindro, V1) Válvula de passagem de CO₂; 2) Banho termostático de circulação para refrigeração; V2) Válvula de passagem de CO₂ líquido; B1) Bomba de líquido pneumáticas; 2M) Manômetro, pressão do sistema; P1) Purga do sistema de CO₂; V3) Válvula de alimentação; 3) Banho termostático de aquecimento; 4) Célula extratora; V4) Válvula de passagem solvente/soluto; Vm) Válvula micrométrica; 5) Bico aspersor saída da amostra; 6) Frasco coletor; 7) Rotâmetro.

A massa de amostra na coluna extratora foi padronizada em 50 g e os parâmetros de operação foram fixados em: vazão de solvente 4 L/min, pressão de 300 bar e temperatura de 60 °C. O tempo de residência do solvente com a erva-mate, variou de 2, 6 e 12 h. Após

passado o tempo de residência do solvente com a amostra iniciou-se a coleta dos extratos usando o método dinâmico de extração, ou seja, coleta de amostras em tempos pré-estabelecidos, totalizando 80 min de coleta. As massas de extratos foram coletadas em frascos de vidro âmbar e quantificadas em balança analítica e armazenadas em congelador doméstico a -18 °C até a caracterização química.

2.3 Rendimento dos extratos

O rendimento total de extração (X_0) foi calculado através da equação 1, considerando os tempos do processo estático e a relação entre a quantidade de extrato obtido ($M_{extrato}$) e a massa inicial de amostra, em base seca ($M_{amostra}$).

$$X_0 = \left(\frac{M_{extrato}}{M_{amostra}} \right) \times 100 \quad (1)$$

2.4 Quantificação da cafeína

As amostras foram analisadas em Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC-DAD) usando-se o Software Chromera Workstation. Foi usada uma coluna de fase reversa C18 ZORBAX (250 X 4,6 mm) e injetadas alíquotas de 20 µL. A metodologia para análise da cafeína foi adaptada de BLUM-SILVA *et al.* (2015). O cálculo para a quantificação foi a partir da equação 2.

$$\frac{100 \times C_p \times A_a}{C_a \times A_p} = \% \text{ composto}, \frac{m}{m} \quad (2)$$

Em que:

C_a = concentração da amostra

C_p = concentração padrão

A_a = área do pico da amostra

A_p = área do pico do padrão

3. RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização (IAL, 2008) da amostra erva-mate cancheada antes de submetê-la a extração supercrítica.

Tabela 1 - Caracterização da amostra

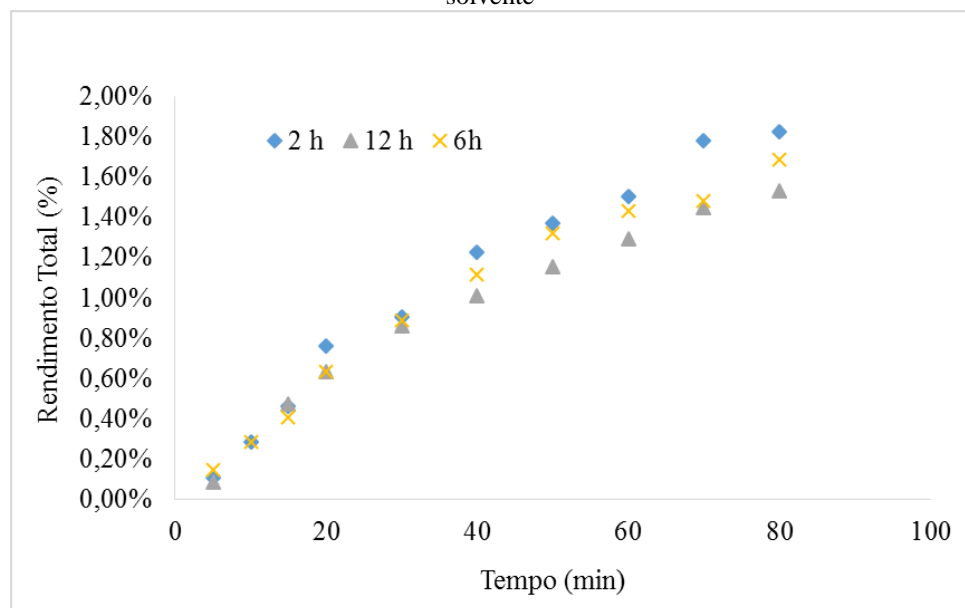
Parâmetro	Quantificação (%)
Carboidratos	34,28
Cinzas	7,65
Fibras	40,66
Lipídios	0,13
Proteínas	13,17
Umidade	4,10

Fonte: Fracaro, Lucas (2018)

O rendimento dos extratos em cada tempo de residência do solvente no extrator em função de tempo de coleta para cada amostra, (Figura 2) indica que a extração é viável em

qualquer um dos tempos de residência. O processo foi favorecido no menor tempo de residência (2h) do solvente CO₂ dentro da célula pois obteve maior volume de extrato. Isso sugere que o maior tempo de contato do solvente com a matriz vegetal, alterou a transferência de massa, impedindo a saída de algumas substâncias da estrutura vegetal. A maior massa de extrato foi para o menor tempo de residência do solvente.

Figura 2 - Curvas de rendimento total do extrato de erva-mate cancheada em função dos tempos de residência do solvente

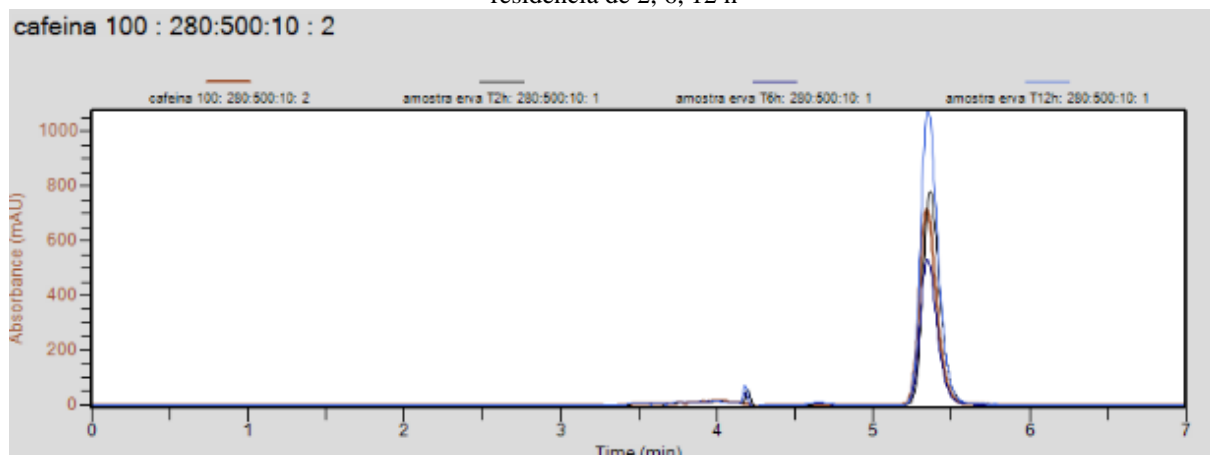


Fonte: Fracaro, Lucas (2018)

A Figura 3 mostra o perfil cromatográfico do extrato de erva-mate para os três tempos de residência. Os picos indicam a absorbância, pelo detector DAD a 280 nm e em um segundo detector a 500 nm, indicativo de cafeína e, confirmado pela co-injeção de cafeína pura, como um teste padrão.

Observou-se somente um pico, o pico de cafeína em todos os testes, sendo que o maior deles foi para o tempo de residência de 12 h. Porém, a maior área obtida foi no menor tempo de residência, ou seja, de 2 h, indicando maior teor de cafeína e comprovada pela curva padrão, numa porcentagem de 0,478 g de cafeína /100 g de extrato de erva-mate cancheada.

Figura 3 - Cromatograma de cafeína para o extrato de erva-mate a partir da extração supercrítica nos tempos de residência de 2, 6, 12 h



Fonte: Fracaro, Lucas (2018)

A Tabela 2 apresenta os teores de cafeína obtidos para os respectivos tempos de residência.

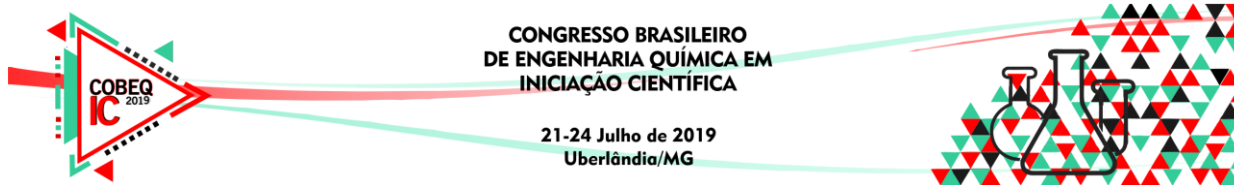
Tabela 2 - Quantidade de cafeína em relação a área do cromatógrafo

Tempo de residência (h)	Cafeína (g/100g)
2	0,478
4	0,164
6	0,389

Fonte: Fracaro, Lucas (2018)

4. CONCLUSÃO

A extração supercrítica usando o método estático se mostrou eficiente para obter extratos de erva-mate a partir da erva-mate cancheada com vazão de solvente de 4 L/min, 300 bar de pressão e 60 °C de temperatura efetuando coletas de extratos por até 80 min. O tempo de residência estática do solvente dentro do extrator, parece não afetar o rendimento total da extração que foi em média de 1,4%. A maior quantidade de cafeína nos extratos foi para 2 h de permanência do solvente dentro do extrator seguido de 80 min de coleta do extrato. O parece indicar que à medida que aumentamos a permanência do solvente com a matriz vegetal, ocorreu uma redução no rendimento total do extrato e na quantidade de cafeína. O maior rendimento total do extrato foi de 1,83% e maior quantidade de cafeína foi de 0,478 g para 100 g de amostra. Estes resultados indicam que o menor período estático de extração é suficiente para a obtenção da cafeína, o que pode ser vantajoso, se o objetivo é também economizar solvente. Não se descarta a possibilidade de perdas de extrato durante a vaporização do solvente e aos possíveis erros experimentais de pesagem dos extratos, já que a massa coletada era muito pequena.



5. REFERÊNCIAS

- BLUM-SILVA, C.H.; CHAVES, V.C.; SCHENKES, E.P.; COELHO, G.C.; REGINATTO, F.H. The influence of leaf age on methylxanthines, total phenolic content, and free radical scavenging capacity of *Ilex paraguariensis* aqueous extracts. *Brazilian Journal of Pharmacognosy*, v. 25, 2015.
- BRUNNER, G. Gas extraction: an introduction to Fundamentals of supercritical fluids and applications to separation process, 1ª edição, New York, Springer, 1994.
- FRACARO, G.; LUCAS, M., *Influência do tempo de residência na extração supercrítica da cafeína presente na erva-mate (Ilex paraguariensis)*. 2018. 28f. Trabalho de Síntese – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2018.
- GIRARDI, J. S. **Avaliação da influência das condições de cultivo sobre os teores de composto de interesse presentes nos extratos de erva-mate (*Ilex Paraguariensis*) obtidos por CO₂ a altas pressões**. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4. ed. São Paulo: IAL, p. 1020, 2008. Versão eletrônica. Disponível em: <http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=20>. Acesso em: 10 Mai. 2018.
- MEIRELES, M.A.A. Supercritical extraction from solid: Process Design Data. (2001-2003), *current Opinion Solid State and Material Science*, 7 p-321-330, 2003.
- RACOSKI, J. C. **Extração Supercrítica com CO₂ na obtenção de biocompostos da erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. Relatório de qualificação (Pós-graduação em ciência e tecnologia de alimentos), Universidade de Passo Fundo, 2018.
- SANTO, A. T. E. Estudos sobre processos de extração e purificação de cafeína da erva mate. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil, Porto Alegre, 2016.