

Quantificação de ácido propanoico em folhas e extratos secos de erva-mate

Karina Luize da Silva¹, Luiz Martins Gonçalves Junior² e Valdir Cechinel Filho³

Resumo – A erva-mate é um chá amplamente consumido nos países da América do Sul e vem ganhando a atenção de vários mercados pelo mundo. Seu preparo se dá pela infusão de folhas secas de *Ilex paraguariensis*, uma planta da família das Aquifoliaceae. O objetivo deste estudo é avaliar e quantificar a concentração de ácido propanoico em erva-mate de diferentes origens, assim como em extratos de mate verde em pó obtidos dessas ervas a fim de estabelecer marcadores químicos e de qualidade da fração volátil de *Ilex paraguariensis*. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, e as concentrações encontradas de ácido propanoico nas folhas de mate foram de 10 a 35mg kg⁻¹. Já nos extratos de mate verde em pó, as concentrações de ácido propanoico variaram de 50 a 180mg kg⁻¹.

Termos de Indexação: *Ilex paraguariensis*, ácido propiônico, SPME, cromatografia gasosa.

Quantification of propanoic acid in leaves and dried extract of yerba mate

Abstract – Yerba Mate tea (Mate), an herbal tea beverage widely consumed in southern Latin American countries, is gaining rapid penetration into world markets. It is made from an infusion of the dried leaves of *Ilex paraguariensis*, a plant of the Aquifoliaceae family. The purpose of this study is to evaluate and quantify the concentration of propanoic acid in yerba mate from different sources, as well as in dried extracts of green mate resulting from these herbs, aiming to establish a chemical marker of quality for the volatile fraction of *Ilex paraguariensis*. The samples were analyzed by a gas chromatography and the results found of propanoic acid concentration in mate leaves were between 10–35 mg kg⁻¹, and in the green mate extracts in powder varied between 50.0 and 180.0 mg kg⁻¹.

Index Terms: *Ilex paraguariensis*, propionic acid, SPME, gas chromatography.

Introdução

O mate (*Ilex paraguariensis*), ou erva-mate, é uma planta utilizada para elaboração de chá normalmente consumido em vários países da América do Sul (Mejia et al., 2005), que apresenta sabor levemente adstringente e notas verdes. As folhas de erva-mate passam por vários estádios de processamento antes de o produto final estar pronto para embalagem. Entre esses estádios estão a escaldadura, a secagem e, normalmente, o envelhecimento do chá. As condições podem variar, dependendo do produtor e do tipo e sabor do chá-mate que se pretende obter. O processo de secagem do mate é bastante lento, no qual geralmente se utiliza fumaça proveniente da queima de madeira. Esse processo propicia diferentes características de sabor e

contribui para mudanças na composição química e na aparência física (Bastos et al., 2006; Heck et al., 2007).

Vários componentes fitoquímicos já identificados no chá-mate podem ser responsáveis por seus benefícios à saúde. Entre eles, os dois principais compostos são o polifenol, derivados de cafeoil, xantinas e também saponinas (Kraemer et al., 1996), triterpenoides, aminoácidos, minerais (Melo et al., 2007) e vitaminas (Bracesco et al., 2011).

Composição da erva-mate

Apesar de os componentes voláteis estarem presentes em grande número, sua concentração tende a ser muito baixa. Já foram identificados 196 compostos voláteis no mate, incluindo-se 23 álcoois alifáticos, 24 aldeídos,

29 cetonas, 15 ácidos, 8 lactonas, 9 terpenos, 11 álcoois terpênicos, 25 compostos alicíclicos, 11 fenóis, 7 compostos aromáticos, 13 furanonas, 6 pirazinas e 2 pirróis (Kawakami & Kobayashi, 1991). A quantidade de compostos voláteis depende do clima em diferentes áreas de cultivo (Bastos et al., 2006).

O objetivo deste estudo foi avaliar o teor de ácido propanoico, conhecido usualmente como ácido propiônico, naturalmente encontrado nas folhas verdes bem como no extrato seco da erva-mate (*Ilex paraguariensis*), cujas amostras foram obtidas de diferentes fornecedores no sul do Brasil, na tentativa de estabelecer esse componente como um padrão de qualidade do extrato de mate verde em

Recebido em 9/7/2014. Aceito para publicação em 24/9/2014.

¹ Farmacêutica industrial, M.Sc. Departamento de Pesquisa de Produtos, Duas Rodas Industrial Ltda., 89251-901 Jaraguá do Sul, SC, fone: (47) 3372-9112, e-mail: karina.luize@duasrodas.com.

² Acadêmico de Química, Duas Rodas Industrial Ltda., e-mail: luiz.goncalves@duasrodas.com.

³ Químico, Dr., Universidade do Vale do Itajaí (Univali), Rua Uruguai, 458, 88302-202 Itajaí, SC, e-mail: cechinel@univali.br.

pó utilizado.

Metodologia

Para isso foram avaliadas quatro amostras de erva-mate (*Ilex paraguariensis*), padrão comercial, utilizadas no preparo de chimarrão. Tais amostras estavam embaladas em pacotes de 500g, contendo folhas e talos moídos, e foram compradas no mercado local, prontas para preparo e consumo. Além disso, foram analisadas duas outras amostras de erva-mate (*Ilex paraguariensis*), padrão industrial (uma convencional e outra orgânica), utilizadas na produção do extrato de mate. Todas as amostras avaliadas são originárias de diferentes cidades e regiões do sul do Brasil. Para o preparo do extrato de mate verde em pó, diferentes lotes de erva-mate padrão industrial convencional foram submetidas à extração hidroalcoólica com posterior concentração e secagem por atomização, utilizando-se maltodextrina como veículo. Os procedimentos de extração e secagem foram realizados nas dependências da empresa Duas Rodas Industrial Ltda., localizada em Jaraguá do Sul, SC.

O procedimento analítico utilizado para a extração do ácido propanoico da erva-mate é a microextração por fase sólida (SPME – *solid phase microextraction*). Para as ervas, 0,5g de amostra previamente moída foi colocado em recipiente específico para a técnica e lacrado com tampa contendo septo. Para a avaliação do extrato de mate verde em pó, o extrato foi adicionado diretamente no recipiente específico, e então lacrado com tampa contendo septo. A extração foi realizada por SPME através de uma fibra de sílica fundida coberta de carboxen/polidimetilsiloxano previamente condicionada a 300°C por 60 minutos, de acordo com as instruções do fornecedor. Após o condicionamento, a fibra foi injetada no recipiente contendo a amostra a 80°C por 20 minutos para que os analitos

fossem sorvidos. Em seguida, a fibra foi dessorvida diretamente no injetor do cromatógrafo a gás modelo 7890A acoplado ao espectrômetro de massa quadrupolo modelo 5975C, ambos da marca Agilent. A metodologia adotada foi o método SIM (monitoramento seletivo de íons), monitorando-se os íons 74 (100), 73 (68), 45 (54) e 57 (34), característicos do ácido propiônico em 9,3 minutos de tempo de retenção.

A temperatura do forno foi ajustada inicialmente a 80°C por 2 minutos, aumentando-se para 100°C a uma razão de 15°C por minuto (isotérmico durante 2 minutos), e então a 1°C por minuto até alcançar 111°C e, finalmente, a uma temperatura de 240°C a 30°C por minuto. A coluna utilizada é uma INNOWax (Polietileno glicol, 30m x 0,25mm x 0,25µm, Agilent/Scientific J&W, EUA) com características polares. O fluxo da coluna é constante, com uma taxa de fluxo de 1,3ml s⁻¹. O injetor utilizado é do tipo multimodo (MMI), que opera a uma temperatura de 230°C em modo *splitless* (aberto), e a purga do septo em modo comutado.

Para a quantificação, utilizou-se um ácido propanoico padrão. A curva analítica baseou-se na padronização externa pelo íon meta, com quatro pontos, aplicando-se o método dos mínimos quadrados. O coeficiente de correlação obtido foi 0,9980. As análises das amostras foram quantificadas pela curva analítica.

Quantificação de ácido propiônico em erva-mate e derivados

A presença de ácido propanoico (propiônico) nas folhas de erva-mate já foi relatada por vários pesquisadores (Kawakami & Kobayashi, 1991; Heck & Mejia, 2007; Puncaro et al., 2009). No entanto, nenhum deles apresentou a quantificação desse componente nas folhas de erva-mate e seus derivados. A Tabela 1 apresenta os resultados da quantificação do ácido propanoico nas folhas de erva-mate, e na Tabela 2 os resultados obtidos em extrato de mate em pó.

Essa quantificação é importante para que se possa determinar uma qualidade padrão do ácido propanoico naturalmente encontrado em produtos derivados do mate verde. A quantificação foi determinada pelo monitoramento seletivo de íons (SIM) e, em função da baixa concentração, agentes interferentes foram detectados no tempo de retenção do ácido propanoico, o que dificultou a interpretação dos resultados, conforme mostra a Figura 1 (modo Scan). A Figura 2 refere-se a uma análise no modo SIM, isolando os íons relevantes do ácido propiônico.

Diferentes concentrações de ácido propanoico foram encontradas nos tipos comerciais da erva-mate (Tabela ►

Tabela 1. Concentração de ácido propanoico em diferentes amostras de erva-mate (*Ilex paraguariensis*), padrão comercial e industrial⁽¹⁾

Erva-mate (folhas e talos)	Concentração de ácido propanoico (mg kg ⁻¹)
Erva-mate comercial Tipo 1	13,42
Erva-mate comercial Tipo 2	13,87
Erva-mate comercial Tipo 3	21,20
Erva-mate comercial Tipo 4	34,81
Erva-mate industrial Tipo 5	63,21
Erva-mate industrial Tipo 6	20,89

⁽¹⁾ As amostras avaliadas são originárias de diferentes cidades e regiões do Sul do Brasil. A concentração de ácido propanoico nas amostras avaliadas foi determinada por cromatografia gasosa.

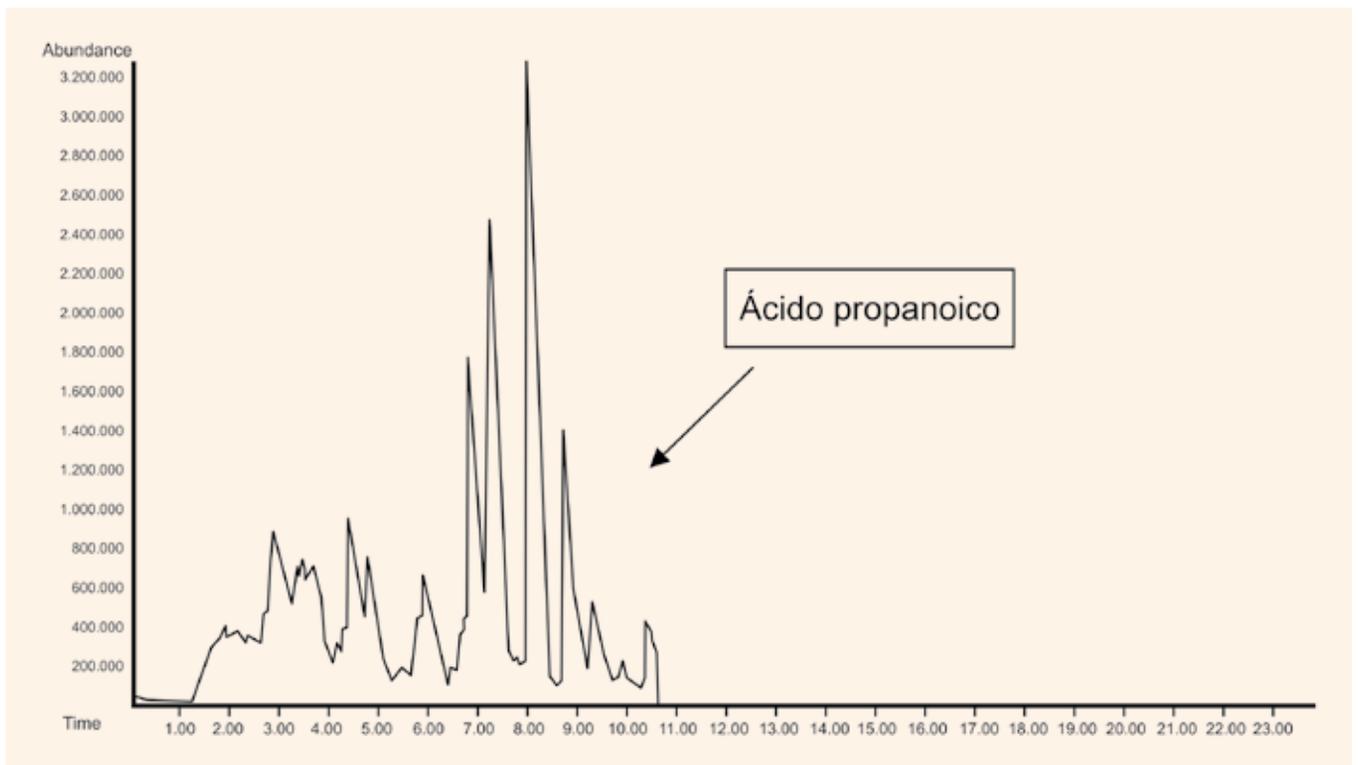


Figura 1. Cromatograma no modo SCAN

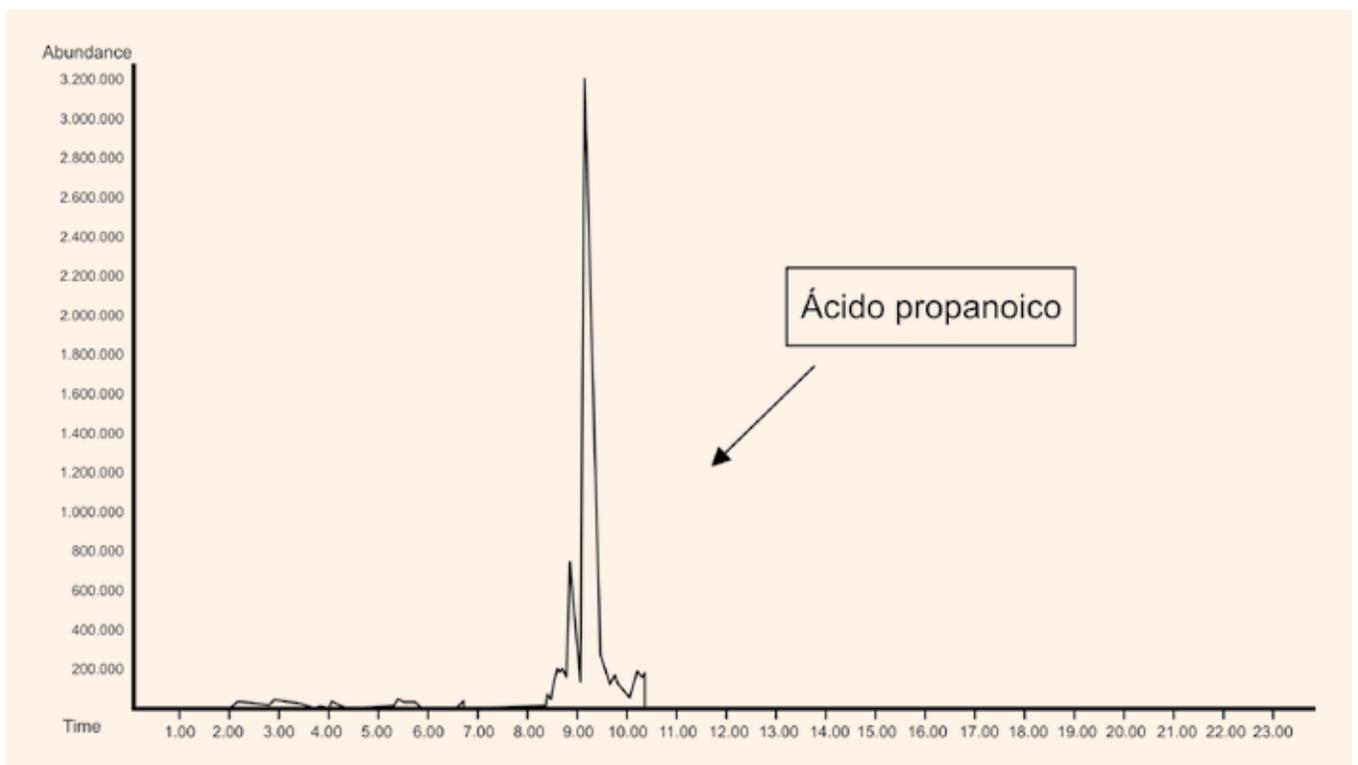


Figura 2. Cromatograma no modo SIM

1). Essa variação pode ser associada a diversos fatores, como local de origem da planta, condições climáticas e práticas de cultivo, e condições de secagem da planta.

Deve-se também salientar que a amostra da erva-mate comercial – tipo 5 – que apresentou a maior concentração de ácido propiônico em sua composição trata-se de erva-mate orgânica. A amostra de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) regular industrial avaliada – tipo 6 – apresentou concentração de ácido propiônico muito similar à das outras amostras de erva-mate comercial.

Os extratos de mate verde em pó são normalmente utilizados como aromatizantes nas indústrias de alimentos e bebidas, e a maioria deles passa por processo de concentração. Os lotes de extrato de erva-mate analisados, além da concentração a vácuo do extrato hidroalcoólico, passaram pelo processo de secagem por atomização. Essa concentração e processo de secagem justifica o fato de o conteúdo de ácido propiônico ser maior no extrato de erva-mate em pó quando comparado com os resultados previamente descritos para a erva-mate (folhas e talos), uma vez que aproximadamente 5kg de erva-mate regular industrial foram usados para produzir 1kg de extrato de erva-mate em pó (Tabela 2).

A concentração de ácido propiônico

encontrada nas folhas do mate verde regular comercial e industrial fica entre 10 e 35mg kg⁻¹. Nas folhas de mate verde industrial foram encontrados valores superiores. Nos extratos de mate verde em pó analisados neste estudo, a concentração de ácido propiônico variou entre 50 e 180mg kg⁻¹. A quantidade de compostos voláteis, como o ácido propiônico, pode variar na planta e em seus derivados, dependendo de diversos fatores externos, como a região da colheita, as práticas de cultivo, o clima, o solo, e as técnicas de processamento.

Considerações finais

Considerando-se o fato de que o ácido propanoico é um componente naturalmente presente nas folhas do mate e que neste estudo esse componente foi encontrado em todas as amostras avaliadas, sugerimos a possibilidade de usar ácido propanoico como marcador químico de qualidade para compostos voláteis nessa espécie.

Em alguns países asiáticos, a presença de ácido propanoico em alimentos é caracterizada como aditivo intencional e adulteração. Para as folhas de mate, podemos afirmar que essa caracterização não é válida, visto que ácido propanoico é componente naturalmente presente na fração volátil de suas folhas.

Referências

BASTOS, D.H.M.; ISHIMOTO, E.; MARQUES, M.O.M. et al. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis**, v.19, n.6-7, p.538-543, 2006.

BRACESCO, N.; SANCHEZ, A.G.; CONTRERAS, V. et al. Recent advances on *Ilex paraguariensis* research: minireview. **Journal of Ethnopharmacology**, v.136, n.3, p.378-374, 2011.

HECK, C.I.; MEJIA, E.G. Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): a comprehensive review on chemistry, health implications and technological considerations. **Journal of Food Science**, v.72, n.9, p.138-151, 2007.

KAWAKAMI, M.; KOBAYASHI, A. Volatile Constituents of Green Mate and Roasted Mate. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.39, n.7, p.1275-1279, 1991.

KRAEMER K., H.; TAKETA A.T.C.; SCHENKEL, E.P. et al. Matesaponin 5, a highly polar saponin from *Ilex paraguariensis*. **Phytochemistry**, v.42, n.4, p.1119-1122, 1996.

MEJIA, E.G.; SONG, Y.S.; RAMIREZ-MARES, M.V. et al. Effect of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) tea on topoisomerase inhibition and oral carcinoma cell proliferation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.53, v.6, p.1966-1973, 2005.

MELO, S.S.; NUNES, N.S.I.; BAUMGARTEN, C. et al. Efeito da erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St. Hil.) sobre o perfil metabólico em ratos alimentados com dietas hiperlipídicas. **Alimentos e Nutrição: Araraquara**, v.18, n.4, p.439-447, 2007.

PUNCARO, G.; TRANCHIDA, P.Q.; JACQUES, R.A. Characterization of the yerba mate (*Ilex paraguariensis*) volatile fraction using solid phase microextraction-comprehensive 2-D GC-MS. **Journal of Separation Science**, v.32, n21, p.3755-3763, 2009. ■

Tabela 2. Concentração de ácido propanoico em diferentes amostras de extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em pó, obtido na Duas Rodas Industrial Ltda⁽¹⁾

Extrato de erva-mate em pó	Concentração de ácido propanoico (mg kg ⁻¹)
Lote 1	149,83
Lote 2	177,00
Lote 3	51,61
Lote 4	100,95
Lote 5	132,33

⁽¹⁾ Os extratos foram obtidos por extração hidroalcoólica com posterior concentração e secagem por atomização, usando maltodextrina como veículo. A concentração de ácido propanoico nas amostras de extrato de mate avaliadas foi determinada por cromatografia gasosa.