

## **AVALIAÇÃO DA AUTENTICIDADE DO GUARANÁ PELAS TÉCNICAS DE CLAE-DAD E FT-NIR**

Henrique Alves da SILVA<sup>1</sup>; Sergio Massayoshi NUNOMURA<sup>2</sup>;  
Maria de Jesus Coutinho VAREJÃO<sup>3</sup>; Rita de Cássia Saraiva NUNOMURA<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Bolsista PAIC/FAPEAM/INPA; <sup>2</sup>Orientador CPPN/INPA; <sup>3</sup>Colaborado CPPF/INPA;  
<sup>4</sup>Colaborador DQ/UFAM.

### **1. Introdução**

O guaraná, *Paullinia cupana* H.B.K. var. *sorbilis* (Mart.) Ducke, é fruto nativo da Amazônia brasileira. É um dos frutos típicos mais conhecidos no país e no exterior. Possui propriedades estimulantes, fortificantes e antidiarreica. Tem grande importância econômica na região por ser matéria-prima na indústria de refrigerantes gaseificados à base de guaraná e também utilizado na fabricação de cosméticos e na indústria farmacêutica. O Brasil é praticamente o único produtor de guaraná do mundo, excetuando-se algumas pequenas áreas plantadas na Amazônia venezuelana e peruana para fins comerciais. No Brasil, a produção, concentrou-se durante muito tempo, no estado do Amazonas, com principal centro produtor na cidade de Maués, a terra natal da espécie. Entretanto, o estado atualmente compete com Pará, Acre, Rondônia, Mato Grosso e, principalmente, com o estado do Bahia, hoje o maior produtor de guaraná do país (SUFRAMA, 2003). No exterior, há um constante aumento no número de consumidores de produtos que tenha identificação de sua procedência, por isso, é de grande importância para a economia do estado dispor de técnicas que certifiquem a origem do guaraná. As técnicas existentes para identificação da procedência do guaraná baseiam-se na quantificação dos seus marcadores químicos, sendo o principal destes a cafeína, que pode ser facilmente adulterada. Ainda não existe um método que comprove tratar-se de um produto natural sem qualquer adulteração e pelo o qual se possa determinar a sua origem. Esse trabalho tem como objetivo comparar os métodos de CLAE-DAD e FT-NIR.

### **2. Materiais e métodos**

Foram utilizadas onze amostras de guaraná de origem autêntica e vinte e sete amostras industriais de guaraná de diversas empresas. As amostras autênticas têm procedência das cidades de Maués, Manaus, Tabatinga, Itacoatiara, Terra nova do norte e Uruará. Separou-se pericarpo, semente, arilo e casquilho das amostras que foram então pesadas e, posteriormente, levadas à estufa de ventilação forçada à temperatura de 50 °C para desidratação. As amostras desidratadas foram moídas em moinho de lâminas separadamente. Foi realizada extração sequencial em aparelho soxhlet de 1 g do pó da amêndoa e casquilho das sementes autênticas, utilizando primeiramente DCM por um período de quatro horas e, posteriormente, MeOH para a torta gerada, por um período de quatro horas. Os extratos obtidos foram concentrados e armazenados em freezer.

A análise em CLAE-DAD foi realizada apenas com os extratos metanólicos, isso porque os extratos obtidos em diclorometano têm uma elevada concentração de cafeína, o que atrapalha a identificação de outras substâncias de menor concentração. Preparou-se, para todos os extratos metanólicos, 2 mL de solução com concentração de 1 mg/mL do extrato em MeOH/ TFA pH 2. As soluções foram então centrifugadas e o sobrenadante, analisado em CLAE-DAD.

### **3. Resultados e Discussão**

A tabela 1 mostra o rendimento médio das extrações com DCM e MeOH para pericarpo, casquilho e amêndoa do guaraná. Na tabela 2, são apresentados os resultados das extrações com DCM e MeOH para o pó de guaraná das amostras industriais.

**Tabela 1** - Rendimento das extrações com DCM e MeOH para as amostras autênticas de guaraná.

Número da Amostra	Cidade de origem	Tipo de amostra	Rendimento % Extrato DCM	Rendimento % Extrato MeOH
1	Maués	Pericarpo	4,4	36,7
		Casquilho	1,4	14,9
		Amêndoa	5,1	*
2	Boa Vista do Ramos	Pericarpo	6,6	33,3
		Casquilho	1,0	12,1
		Amêndoa	3,5	16,4
3	Boa Vista do Ramos	Pericarpo	8,2	0,3
		Casquilho	1,2	*
		Amêndoa	2,8	17,4
4	Boa Vista do Ramos	Pericarpo	12,1	37,3
		Casquilho	2,9	14,7
		Amêndoa	*	*
5	Maués	Pericarpo	9,8	27,9
		Casquilho	*	*
		Amêndoa	*	*
6	Maués	Pericarpo	9,2	29,3
		Casquilho	1,1	10,4
		Amêndoa	*	*
7	Maués	Pericarpo	5,2	36,5
		Casquilho	*	*
		Amêndoa	*	*
8	Maués	Pericarpo	7,1	24,8
		Casquilho	0,8	10,2
		Amêndoa	3,9	14,1
10	Manaus	Pericarpo	8,9	23,5
		Casquilho	1,3	5,0
		Amêndoa	6,1	14,9
11	Maués	Pericarpo	5,0	36,0
		Casquilho	0,7	6,6
		Amêndoa	3,3	18,6

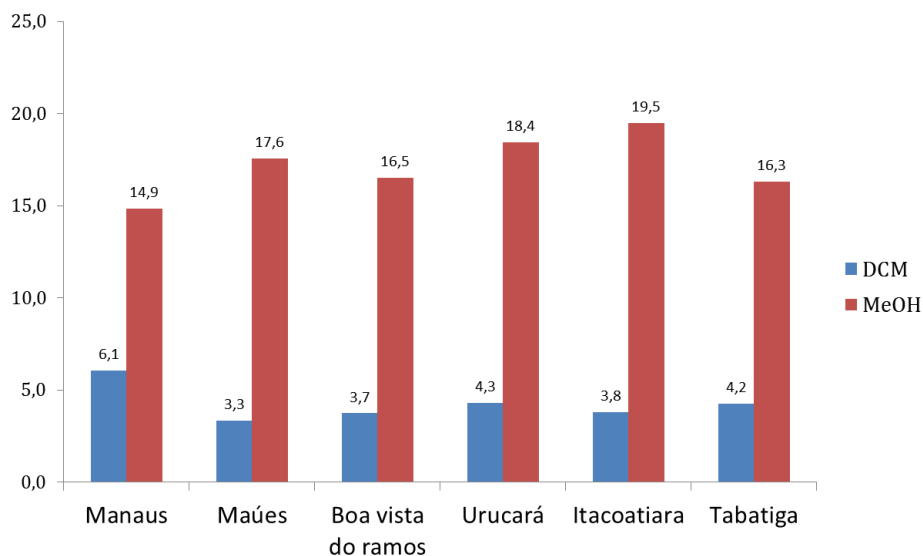
\*Amostra degradada ou fungada

**Tabela 2** - Rendimento das extrações com DCM e MeOH para o pó de guaraná das amostras industriais

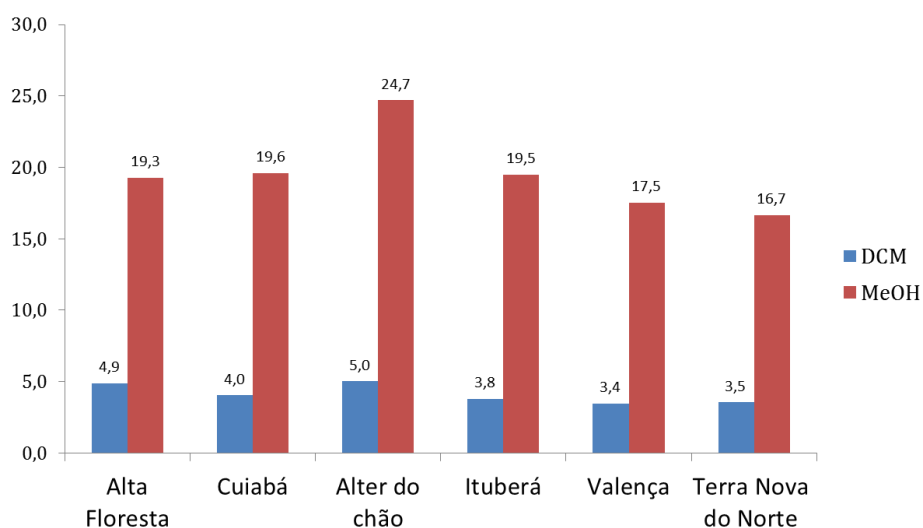
Número da Amostra	Empresa produtora	Tipo de amostra	Rendimento % Extrato DCM	Rendimento % Extrato Metanol
12	Agrofrut	Guaraná em pó	4,6	17,0
13	Embrapa	Guaraná em pó	4,4	22,2
14	Embrapa	Guaraná em pó	3,5	20,4
15	Embrapa	Guaraná em pó	10,1	29,4
16	Embrapa	Guaraná em pó	2,7	16,7
17	Embrapa	Guaraná em pó	3,6	22,6
18	Embrapa	Guaraná em pó	3,9	22,5
19	Santa Maria	Guaraná em pó	3,8	19,6
20	Guarauna	Guaraná em pó	3,5	17,9
22	Embrapa	Guaraná em pó	3,5	17,6
23	Grupo Caiabi	Guaraná em pó	4,8	19,6
24	Grupo Caiabi	Casquilho de guaraná	0,8	16,9
25	Guaraná Pantanal	Guaraná em pó	4,5	16,4
26	Uaranã	Guaraná em pó	4,9	25,2
27	Guaranapis	Guaraná em pó	4,6	17,6
28	Super Polpa	Guaraná em pó	4,8	24,2
29	Guaranapis	Guaraná em pó	4,5	11,9
30	Guaraná Tíbirica	Guaraná em pó	4,4	20,8
31	Guaraná GN	Guaraná em pó	3,9	17,1
32	Frutyba	Guaraná em pó	4,5	18,1
33	Grupo Caiabi	Guaraná em pó	4,8	18,9
34	Cooperagrepa	Guaraná em pó	3,5	17,0
35		Guaraná em pó	4,1	20,3
36		Casquilho de guaraná	1,7	15,9
37	Guaranapis	Guaraná em pó	2,8	23,9
38	Guaranapis	Guaraná em pó	4,4	21,3

Analisando o rendimento das extrações com as amostras autênticas e comerciais é possível nota que as amostras da cidade de Alter do chão apresentaram maior rendimento na extração com MeOH e as amostras da cidade de Manaus maior rendimento na extração com DCM. A seguir os gráficos 1 e 2 mostram a comparação entre os rendimentos das extração das amostras autênticas e comerciais.

A extração com diclorometano foi capaz de retirar boa parte da cafeína presente nas amostras de guaraná. Por isso, a análise do rendimento da extração com diclorometano pode ser utilizada na obtenção de uma boa estimativa da quantidade de cafeína presente nas amostras. A diferença entre os rendimentos dos extratos diclorometânicos não foi muito significativa exceto para as amostras da cidade de Manaus que mostraram média dos rendimentos de 6,3 % o que esta acima da média que é de 4,0 %.

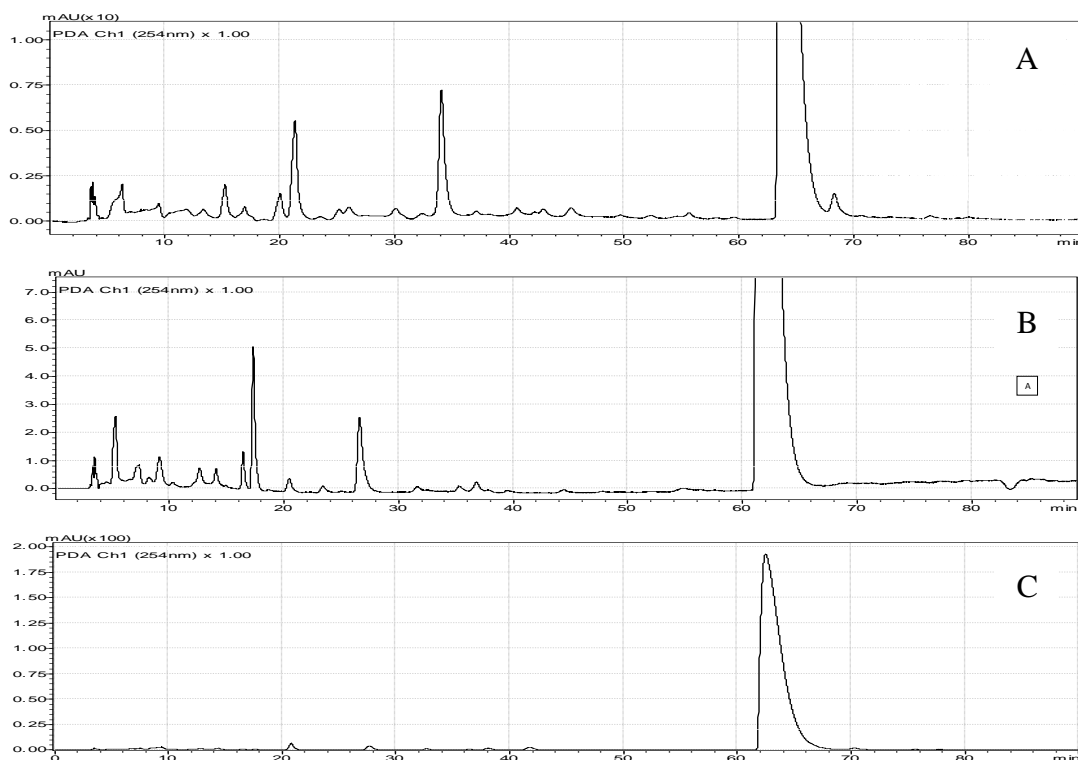


**Gráfico 1** - Comparação entre os rendimentos das extrações com as amostras autênticas



**Gráfico 2** - Comparação entre os rendimentos das extrações com as amostras comerciais

Na etapa de análise dos extratos metanólicos em CLAE-DAD houve diversos problemas com a obtenção dos cromatogramas que até a elaboração desse resumo está sendo resolvido. Contudo, alguns dos perfis cromatográficos obtidos apresentaram-se bastante satisfatório usando como base o estudo realizado por STARK. A figura 1 mostra alguns dos perfis cromatográficos obtidos à 254 nm dos extratos metanólicos das cidades de Maués, Boa vista do Ramos e Manaus.



**Figura 1** - A: Perfil cromatográfico do extrato MeOH da amêndoa do guaraná da cidade de Maués; B: perfil do extrato MeOH da amêndoa da cidade de Boa Vista do Ramos; C: perfil do extrato MeOH da amêndoa da cidade de Manaus.

#### 4. Conclusão

Ainda não é possível fazer a comparação da técnica CLAE-DAD com FT-NIR para identificação da origem geográfica do guaraná. Isto porque ainda não foi concluída todas as análises dos extratos MeOH em CLAE-DAD devido a problemas com o equipamento que a até a convecção desse resumo estão sendo solucionados.

#### 5. Referências

- Anderson, K.A., Smith, B.W. 2002. Chemical profiling to differentiate geographic growing origins of coffee. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50: 2068-2075.
- Charlton, A.J., Farrington, W.H.H., Brereton, P. 2002. Application of  $^1\text{H}$ NMR and Multivariate Statistics for Screening complex mixtures: quality control and authenticity of Instant Coffee. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50: 3098-3103.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Oliveira, L.F.C., Alia, J.M. Hyaric, M., Almeida, M.V. 2005. FT-Raman spectroscopic studies of guaraná and some extracts. *Analytica Chimica Acta*, 532:177-186.
- Erickson, H.T.; Corrêa, M.P.F.; Escobar, J. R. 1984. Guaraná (*Paullinia cupana*) as a Commercial Crop in Brazilian Amazônia. *Economic Botany*, 38: 273-286.
- Ikeda, T., Kanaya, S., Yonetani, T., Kobayashi, A., Fukusaki, E. 2007. Prediction of japanese green tea ranking by fourier transform near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55: 9908-9912.
- Kurz, C., Leitenberger, M., Carle, R., Schieber, A. 2010. Evaluation of fruit authenticity and determination of the fruit content of fruit products using FT-NIR spectroscopy of cell wall components. *Food Chemistry*, 119: 806-812.

MMA/SUFRAMA/SEBRAE/GTA. 1998. *Produtos Potenciais da Amazônia*. volume 6, Brasília.

Schaneberg, B. 2003. The role of chemical fingerprinting: application to *Ephedra*.

*Phytochemistry*, 62: 911-918.

Stark, G. 2007. Estudo de marcadores químicos de guaraná (*Paullinia Cupana*) por CLAE.

Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, Amazonas. 105 pp.

Suframa. 2005. *Produtos regionais conquistam mercado internacional*. Manaus: Editora da

Suframa, Disponível em: <[http://www.suframa.gov.br/suf\\_suframahoje.cfm](http://www.suframa.gov.br/suf_suframahoje.cfm)>. Acesso em: 18 fev. 2006.

Tfouniet al. 2007. Contribuição do guaraná em pó (*Paullinia cupana*) como fonte de cafeína na dieta. *Revista de Nutrição* 20: 63-68.

Zhao, L., Huang, C., Shan, Z., Xiang, B., Mei, L. 2005. Fingerprint analysis of

*Psoraleacorylifolia* L. by HPLC and LC-MS. *Journal of Chromatography B*, 821: 67-74.