

## Determinação dos teores de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná utilizando métodos convencionais e análise térmica

Adriano Antunes de Souza Araújo<sup>1</sup>, Lucildes Pita Mercuri<sup>2</sup>, Sérgio Ricardo Stuckert Seixas<sup>3</sup>, Sílvia Storpirtis<sup>1</sup>, Jivaldo do Rosário Matos<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Farmácia, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, <sup>2</sup>Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, <sup>3</sup>Departamento de Fisiologia, Universidade Federal de Sergipe

*Paullinia cupana Kunth, vegetal popularmente conhecido como guaraná, é uma planta da família Sapindaceae predominante na região amazônica. A baixa qualidade deste produto pode ser atribuída a espécies e variedades menos nobres, técnicas de colheita e/ou de processamento inadequado ou, ainda, devido à adição de substâncias que não fazem parte de sua composição natural. Neste trabalho objetivou-se avaliar, a partir da termogravimetria (TG)/ termogravimetria derivada (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), o comportamento térmico de amostras comerciais de guaraná em pó existentes no Brasil e estabelecer um estudo comparativo entre os métodos convencionais e termogravimétrico para determinação dos teores de umidade e cinzas. A similaridade entre os perfis das curvas TG/DTG e DSC indicam que não há diferenças entre as amostras. A utilização da TG mostrou que é possível reduzir o tempo de análise, utilizar menor quantidade de amostra, assim como, fazer a determinação simultânea dos teores de umidade e cinzas. Em relação ao método convencional, erros de análise inerentes à manipulação das amostras são minimizados. As técnicas termoanalíticas mostram-se como ferramentas potenciais para a obtenção de parâmetros tecnológicos, em controle de qualidade, torrefação e condições adequadas de armazenamento.*

### Unitermos

- Paullinia cupana
- Guaraná
- Análise térmica
- Química analítica

### \*Correspondence:

J. R. Matos  
Instituto de Química da Universidade  
de São Paulo  
Av. Lineu Prestes, 748, Sala 0801,  
Cidade Universitária,  
05508-900 - São Paulo, SP - Brasil  
E-mail: jdmatos@usp.br

## INTRODUÇÃO

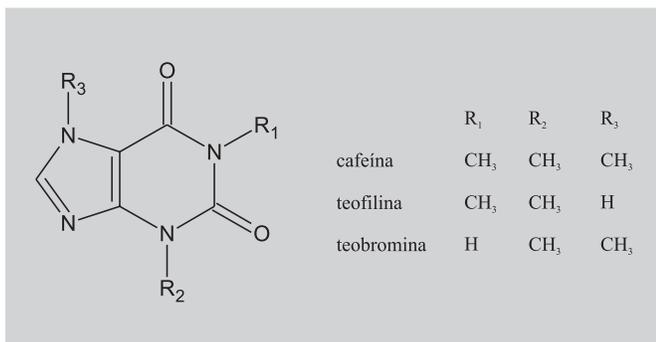
O consumo de plantas medicinais e de produtos fitoterápicos vem sendo algo surpreendente nos últimos anos, constituindo, assim, segmento farmacêutico bastan-

te promissor (Brevoort, 1998; Eisenberg *et al.*, 1998; Pereira *et al.*, 2000; Conceição *et al.*, 1998; Silva *et al.*, 2001). Este fato é denotado principalmente em consequência da facilidade ao acesso, baixo custo de aquisição e sua compatibilidade cultural ou popular (Robbers *et al.*,

1997; Claus, Tyler, 1986). Os produtos envolvendo plantas medicinais são comumente denominados fitoterápicos e podem apresentar-se sob diversas formas, entre elas as mais simples, como por exemplo, os chás preparados de plantas frescas ou secas, ou através de formas mais elaboradas como os elixires, gotas e as cápsulas (Robbers *et al.*, 1997; Claus, Tyler, 1986; Costa, 1978).

*Paullinia cupana* Kunth, vegetal popularmente conhecido como guaraná, é uma espécie da família das *Sapindaceas*. Arbusto trepador ou sub-ereto, pode atingir altura de 10 m, apresentando casca de coloração escura e ramos tisóides de 4-8 mm de diâmetro (Correia, 1984). Ducke, um dos primeiros botânicos a estudar o guaraná, classificou a *Paullinia cupana* em duas sub-espécies ou variedades geográficas: *Paullinia cupana* Kunth var. *typica* (existente principalmente na Venezuela e Colômbia) e a *Paullinia cupana* Kunth var. *sorbilis* (oriunda da flora brasileira) (Correia, 1984).

O guaraná é uma das bebidas mais receptivas do mundo, não só em consequência do seu sabor agradável, mas também devido às suas propriedades terapêuticas (Kennedy *et al.*, 2004). A sua composição química, rica em derivados de xantina, como a teofilina, a cafeína e a teobromina (Figura 1), faz do guaraná uma das bebidas mais consumidas do mundo (Sousa, 1991). Na América do Sul, as principais bebidas antigas que contêm cafeína incluem o guaraná (de sementes de *Paullinia cupana typica* ou *Paullinia cupana sorbilis*), o yoco (da casca de *Paullinia yoco* R.E. Schult., Killip), o mate (de *Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) e o café (*Coffea arabica* L. e espécies relacionadas). Deve-se realçar que bebidas com sabor de cola normalmente apresentam quantidades consideráveis de cafeína, em parte devido aos seus conteúdos de extratos de nozes de *Cola acuminata* P. Beauv. e, também, devido ao acréscimo de cafeína durante sua produção (Graham, 1978; Roberts, Barone, 1983; Correia, 1984).



**FIGURA 1** - Representação da estrutura química geral das metilxantinas.

Em 1866, Peckolt realizou série de experimentos com a semente do guaraná, determinando como principais componentes a celulose (47,12%), o amido (9,35%), a resina vermelha (7,80%), a água (7,65%), a pectina (7,40%), o ácido guaraná-tânico (5,90%), os materiais albuminóides (1,75%), a matéria corante vermelha (1,52%), a glicose (0,77%), e a saponina (0,66%), entre outras substâncias em baixos teores, tais como: ácido málico e dextrina (Correia, 1984). Em estudo posteriores, Berredo verificou que o peso médio da semente é 0,67 g, correspondendo, respectivamente, a 0,56 e 0,11 g de amêndoa e do tegumento. Observou, também, que em 100 g de sementes havia 83,6% de amêndoas e 16,4% de tegumentos. Nas amêndoas foram encontradas 11,02% de umidade, 2,68% de matéria graxa e 2,07% de cinzas (em que 1,66% são solúveis e 0,41% insolúveis) (Correia, 1984).

Nos últimos anos, diversos estudos, na área de farmacologia, vêm sendo realizados com a finalidade de desvendar o mecanismo de ação e os efeitos provocados pelos derivados de xantina (Espínola *et al.*, 1997; Mattei *et al.*, 1998; Bempomg *et al.*, 1993). Foram observadas várias ações farmacológicas de interesse terapêutico e entre elas destacam-se ações sobre o sistema nervoso central e circulatório (Henman, 1982, 1986; Nicoletti, 1997). Tradicionalmente, a cafeína é considerada a mais potente das metilxantinas. Contudo, a teofilina produz uma estimulação sobre o sistema nervoso central (SNC) mais profunda e potencialmente mais perigosa que a cafeína. Indivíduos que ingerem cafeína ou bebidas que a contenham apresentam, em geral, menos sonolência, menos fadiga e capacidade de raciocínio mais rápida e clara. Embora a cafeína aumente a capacidade para sustentar esforço intelectual e diminua o tempo de reação, tarefas que envolvem delicada coordenação muscular e perfeito sincronismo podem ser afetadas de maneira adversas (Goodman, Gilman, 1978; Henman, 1982; Nicoletti, 1997).

A baixa qualidade do pó de guaraná pode ser atribuída: às espécies e variedades menos nobres, às técnicas de colheita e/ou de processamento inadequados ou, ainda, à adição de substâncias que não fazem parte de sua composição natural. Em vista disso, este trabalho tem como objetivo avaliar o perfil termoanalítico de amostras comerciais de guaraná em pó, assim como determinar o teor de umidade e cinzas através de métodos convencionais e termogravimétricos. O método convencional é preconizado pela Farmacopéia Brasileira 4ª edição (1988), e avalia o teor de umidade e cinzas através da perda por dessecação em estufa e pela calcinação em mufla, respectivamente.

A análise térmica abrange um grupo de técnicas através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função

da temperatura e/ou do tempo, enquanto a substância é submetida a programação controlada de temperatura. As técnicas mais frequentemente utilizadas são a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimetria (TG)/termogravimetria derivada (DTG) (Wendlant, 1986; Giolito, 1988; Giolito, Ionashiro, 1988). A técnica DTA registra a diferença de temperatura entre a substância e um material referência (estável termicamente) em função da temperatura sob condições determinadas. Por intermédio da curva DSC é possível medir a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência em função da temperatura, tanto em condições de aquecimento quanto de resfriamento. Conseqüentemente, a temperatura e energia associada aos eventos, tais como: fusão, calor específico, transição vítrea, cristalização, sublimação, decomposição e transições cristal líquido, podem ser avaliadas por essas técnicas. A técnica TG permite medir a variação de massa de uma substância em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A partir da derivada primeira da curva TG obtém-se a curva termogravimétrica derivada ou DTG. Na DTG, a derivada da curva de variação de massa em relação ao tempo ou temperatura,  $dm/dt$  ou  $dm/dT$ , respectivamente, é registrada em função do tempo ou temperatura. Neste caso, série de picos é obtida de acordo com as etapas de perda ou ganho de massa. Patamar horizontal na curva TG corresponde a patamar similar na curva DTG, uma vez que  $dm/dt = 0$ . Ponto de máximo na curva DTG (temperatura de pico) é obtido quando a curva TG apresenta inflexão no estágio em que a variação de massa ocorre mais rapidamente (Wendlant, 1986; Ford, Timmins, 1989).

A escolha da análise térmica para o desenvolvimento deste trabalho reside no fato de este grupo de técnicas ter despertado, nos últimos anos, o grande interesse dos pesquisadores e tecnólogos para estudos que envolvam a caracterização de alimentos. É importante ressaltar que os resultados gerados conduzem a parâmetros relevantes no processamento industrial de substâncias alimentícias (Felsner, Matos, 1998). Por exemplo, uma das potencialidades analíticas da TG/DTG é determinar os teores de umidade de amostras de alimentos e, por isso, é utilizada no controle biológico para o armazenamento (Wendlant, 1986; Ford, Timmins, 1989; Keatch, Dollimore, 1975). Além disso, podem ser utilizadas para a determinação do teor de cinzas como indicador da quantidade de sais minerais e possíveis adulterações do material com compostos inorgânicos, assim como, a obtenção de parâmetros cinéticos através de métodos de cálculo adequados.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Amostras

Foram selecionadas aleatoriamente 11 amostras comerciais de guaraná em pó, seis para preparação extemporânea (amostras 1a, 2a, 3a, 4a, 5a e 6a) e cinco sob a forma de cápsulas (amostras 1b, 2b, 3b, 4b e 5b). Essas amostras foram procedentes de diferentes locais de comercialização, os quais englobam farmácias, drogarias, mercados e feiras livres. Todas as amostras analisadas foram procedentes de empresas registradas junto ao Ministério da Saúde do Brasil. Para a realização de estudo comparativo e avaliação do perfil termoanalítico do guaraná em pó, foi adotado como produto de referência (P) a amostra doada pelo Centro de Pesquisa Agroflorestal da Amazônia Ocidental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

### Determinação dos teores de umidade e cinzas pelos métodos convencionais

O teor de umidade foi determinado de acordo com o método descrito na Farmacopéia Brasileira (1988). Esse método baseia-se na perda por dessecação em estufa e visa determinar a quantidade de substância(s) volátil(eis) de qualquer natureza eliminada(s) nas condições especificadas na monografia. As amostras foram trituradas até a formação de um pó fino. Em seguida, suas massas (~2 g) foram pesadas em papel de filtro chato, previamente dessecado durante 30 minutos, utilizando balança analítica modelo H54AR da marca Mettler. Esse procedimento foi realizado distribuindo o material de maneira uniformemente sobre o papel, a altura de cerca de 5 mm. Após a pesagem o mesmo foi colocado em estufa à temperatura de 105 °C por 5 horas. Depois de arrefecidas à temperatura ambiente em dessecador, foram submetidas a nova pesagem até a obtenção do peso constante. Essas medidas foram realizadas em três repetições para cada amostra. A percentagem de perda por dessecação foi obtida pela Equação 1:

$$P(\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_a} \quad (1)$$

em que  $P_1$  representa o peso do papel de filtro contendo a amostra antes da dessecação,  $P_2$  o peso do papel de filtro contendo a amostra após a dessecação em estufa, e  $P_a$  o peso da amostra.

A determinação quantitativa das cinzas totais foi realizada também de acordo com o método descrito na

Farmacopéia Brasileira (1988). Para isso, foram pesados ~ 3 g do pó de guaraná pulverizado e em seguida, transferidos para cadinhos de porcelana previamente calcinados, arrefecidos e pesados. Após a distribuição uniforme das amostras nos cadinhos, as mesmas foram incineradas na temperatura de 600 °C. Após esta etapa foram calculadas as percentagens de cinzas em relação ao pó que foi submetido ao processo de secagem. Essas medidas, também, foram realizadas em três repetições para cada amostra.

### Estudo termoanalítico

O estudo termoanalítico do pó de guaraná foi realizado por calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG). As curvas DSC foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 550 °C, em célula calorimétrica modelo DSC 50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>), razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e utilizando cápsulas de alumínio parcialmente fechadas contendo aproximadamente 2 mg de amostra. A célula DSC foi calibrada antes dos ensaios no eixo de temperatura, utilizando padrões de índio ( $T_{\text{fusão}} = 156,6$  °C) e zinco ( $T_{\text{fusão}} = 419,5$  °C) metálicos com pureza de 99,99%. Para o fluxo de calor empregou-se o  $\Delta H_{\text{fusão}}$  do índio metálico (28,7 J g<sup>-1</sup>). As curvas DSC foram obtidas em atmosfera de nitrogênio devido à sensibilidade do sensor calorimétrico a atmosfera oxidante.

As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura entre 25 e 800 °C, utilizando termobalança modelo TGA 50 da marca Shimadzu, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min<sup>-1</sup>), razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>, utilizando cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 3 mg. Para avaliar a influência da razão de aquecimento sobre a decomposição térmica das amostras, foram utilizadas razões de aquecimento de 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10 e 30 °C min<sup>-1</sup>. A calibração do instrumento foi verificada antes dos ensaios e empregando-se um padrão de oxalato de cálcio monoidratado, conforme norma ASTM (The American Society for Testing and Materials, 1993).

No método termogravimétrico, as percentagens de umidade e cinzas foram determinadas a partir de três ensaios distintos para cada amostra, considerando o valor médio das determinações, com os valores percentuais extraídos diretamente das curvas termogravimétricas. O teor de umidade foi obtido a partir da primeira etapa de perda de massa melhor visualizada pela curva DTG entre 25 e 150 °C. Os teores de cinzas foram obtidos diretamente da percentagem do produto de decomposição térmica na temperatura de 600 °C.

Para a comparação entre as médias e desvios-padrão obtidos pelos métodos convencionais e termoanalíticos foi aplicado o teste t-Student (Equação 2) (Conceição *et al.*, 1998):

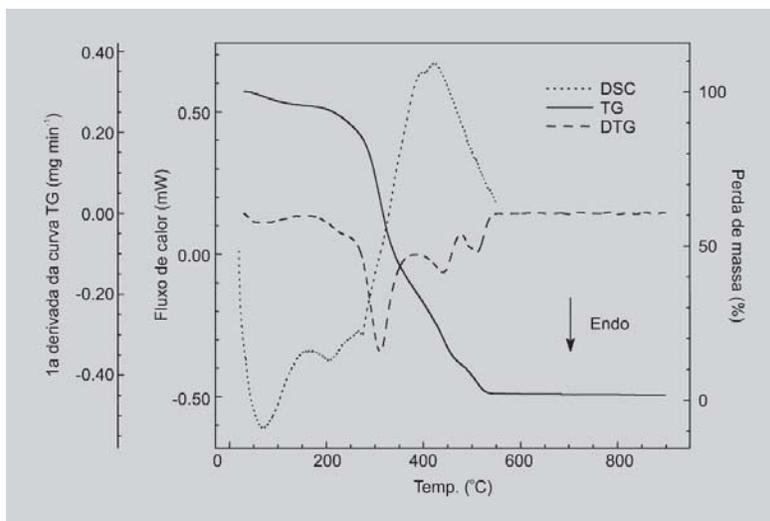
$$t = \frac{X_a - X_b}{\sqrt{S_o^2 (1/n_a + 1/n_b)}} \quad (2)$$

em que  $X_a$  e  $X_b$  são as médias obtidas pelos diferentes métodos,  $S_o^2$  é a variância média,  $n_a$  e  $n_b$  o número de amostras de cada grupo. O teste foi empregado para um nível de significância de 95% de confiança.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra as curvas DSC, TG e DTG do pó de guaraná considerado como produto de referência. Os eventos térmicos evidenciados correspondem às perdas de massa indicadas nas curvas TG/DTG e estão de acordo com aqueles apresentados na curva DSC. Na curva DSC pode ser observado um evento endotérmico, entre 25 e 150 °C, que corresponde à liberação de água de umidade. Entre 150 e 250 °C observa-se um evento endotérmico devido ao início da decomposição térmica da amostra. A partir de 250 °C, observaram-se eventos caracteristicamente exotérmicos, que estão associados à decomposição térmica do material. As curvas TG/DTG, obtidas em atmosfera de ar, evidenciaram que a perda de água superficial ou de umidade ocorre entre 25 e 150 °C ( $\Delta m = 9,5\%$ ). Após a desidratação, a curva DTG mostrou três eventos térmicos distintos. O primeiro ocorreu entre 150 e 390 °C com  $\Delta m = 59,6\%$ , que está associada à decomposição térmica dos carboidratos e demais compostos orgânicos (caféina, teofilina, ácido málico, entre outros). A segunda etapa de decomposição térmica, entre 390 e 480 °C, envolveu perda de massa de 22,9% com a formação do material carbonáceo. Contudo, o último evento de perda de massa ( $\Delta m = 9,8\%$ ) correspondeu à queima do material carbonáceo formado na etapa anterior. Acima de 600 °C pode-se encontrar o teor de cinzas que corresponde aos sais minerais ou impurezas contidas na amostra.

No caso das amostras comerciais de guaraná em pó consideradas neste trabalho, tanto aquelas em forma de pó (utilizadas para preparação extemporânea) quanto às de cápsulas farmacêuticas, apresentaram perfis termoanalíticos semelhantes entre si e em relação ao produto de referência (Figuras 3 a 6). Essa similaridade sugere que todas as amostras apresentam caracteristicamente à mesma composição. Pequenas diferenças observadas nos perfis das curvas podem ser relacionadas com a origem das amostras



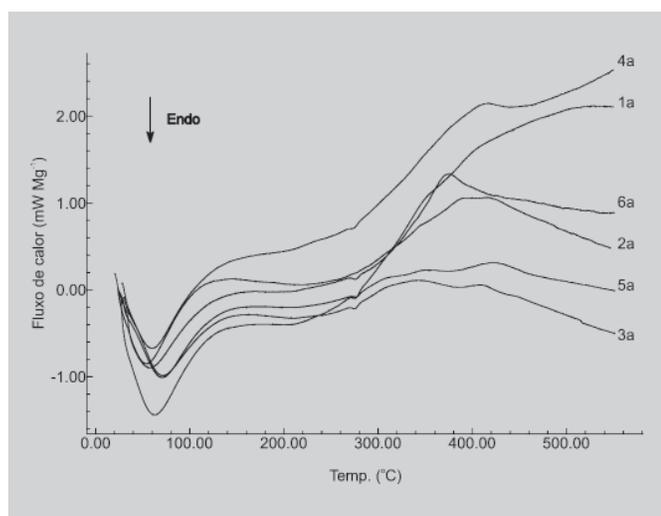
**FIGURA 2** - Curvas DSC e TG/DTG da amostra de guaraná adotada como produto de referência, obtidas com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> e ar (50 mL min<sup>-1</sup>), respectivamente.

e manipulação durante a preparação, como por exemplo, os teores de umidade e cinzas, que serão discutidos a seguir.

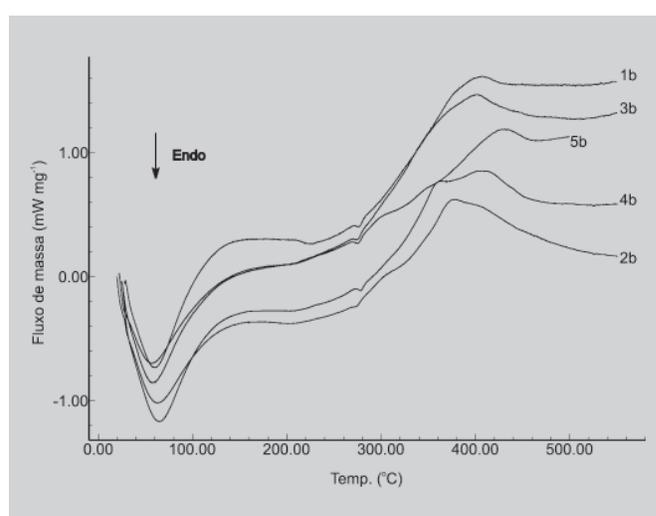
Para as determinações dos teores de umidade e cinzas das amostras comerciais de pó de guaraná a partir da TG/DTG, inicialmente foram executados alguns ensaios preliminares para otimizar as condições experimentais mais adequadas, para que os métodos convencionais e termogravimétricos pudessem ser comparados. Por isso, o produto de referência foi avaliado termogravimetricamente nas razões de aquecimento de 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10 e 30 °C min<sup>-1</sup>. As curvas TG ilustradas na Figu-

ra 7 não evidenciaram qualquer modificação quanto ao perfil termoanalítico, observando-se apenas o deslocamento dos eventos para temperaturas mais altas com o aumento da razão de aquecimento. Portanto, qualquer razão de aquecimento entre 5 e 30 °C min<sup>-1</sup> poderá ser utilizada para tais determinações; porém, a razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> foi escolhida por ser mais usual e não envolver um excessivo tempo de medida nos trabalhos de termogravimetria.

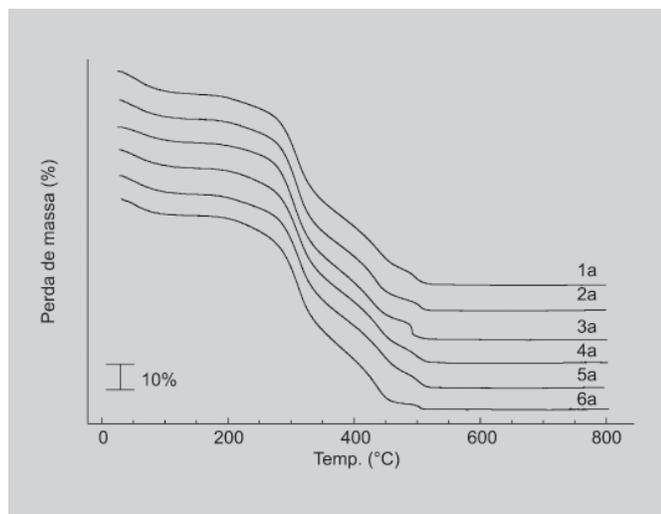
O teor de umidade e cinzas das amostras comerciais do pó de guaraná determinados pelos métodos con-



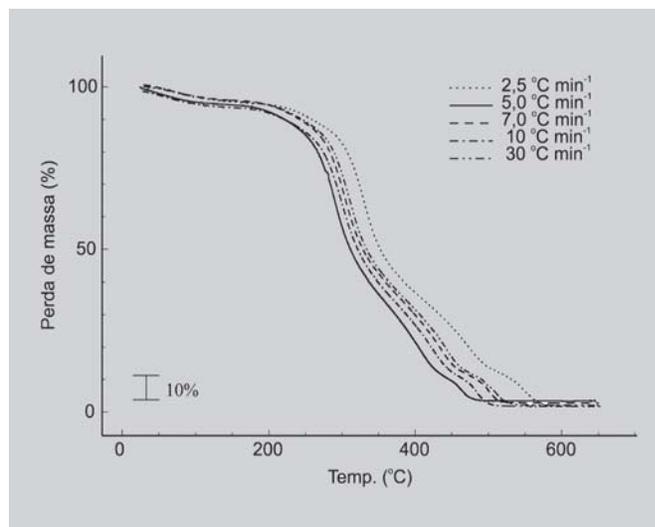
**FIGURA 3** - Curvas DSC de amostras de guaraná comercializadas no Brasil, sob a forma de pó, obtidas com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>).



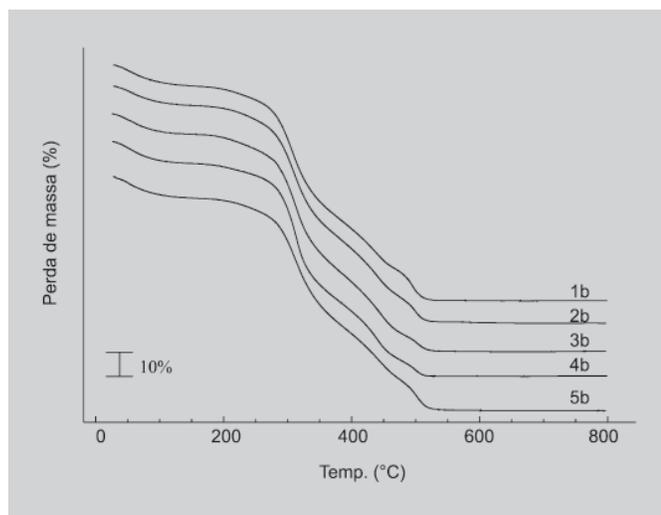
**FIGURA 4** - Curvas DSC de amostras de pó de guaraná comercializadas no Brasil sob a forma de cápsulas, obtidas na razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>).



**FIGURA 5** - Curvas TG de diferentes amostras de guaraná comercializadas no Brasil, sob a forma de pó, obtidas com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera dinâmica de ar ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ).



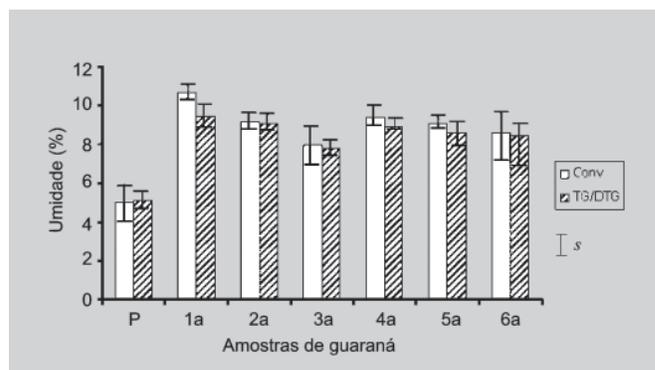
**FIGURA 7** - Curvas TG da amostra de guaraná adotada como referência, obtidas em razões de aquecimento de 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10 e  $30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera dinâmica de ar ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ), respectivamente.



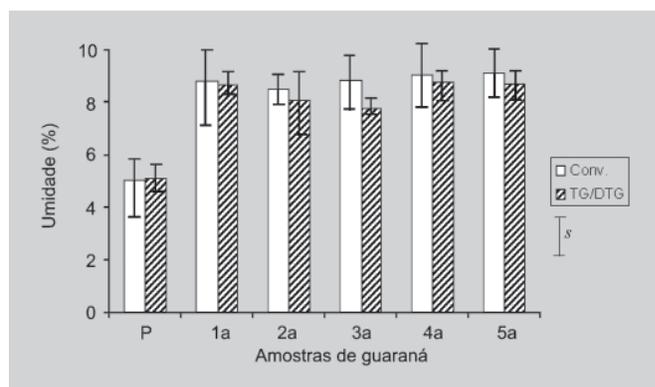
**FIGURA 6** - Curvas TG de algumas amostras de guaraná comercializadas no Brasil, sob a forma de pó, obtidas com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera dinâmica de ar ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ).

vencionais (método de dessecação em estufa e calcinação em mufla) e termogravimétrico estão listados na Tabela I. As Figuras 8 e 9 (comparação entre os teores de umidade) e Figuras 10 e 11 (comparação entre os teores de cinzas) mostram boa aproximação entre os resultados.

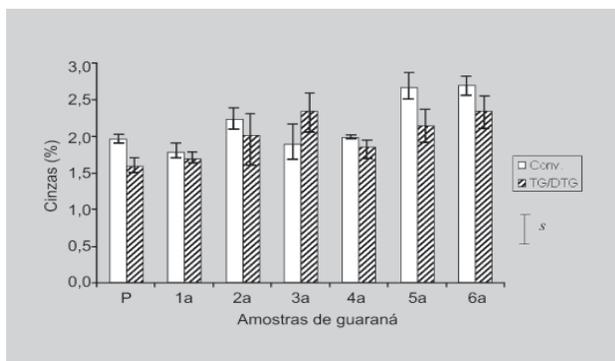
Comparando-se os resultados obtidos pelos métodos, convencional e termogravimétrico, foi observado de acordo com o teste *t*, que não existe diferença signifi-



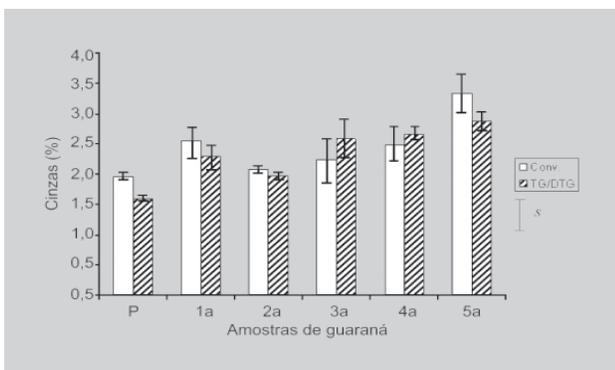
**FIGURA 8** - Teores de umidade das amostras de guaraná, sob a forma de pó, determinados pelo método convencional e por termogravimetria.



**FIGURA 9** - Teores de umidade das amostras de guaraná, sob a forma de cápsulas, determinados pelo método convencional e por termogravimetria.



**FIGURA 10** - Teores de cinzas das amostras de guaraná, sob a forma de pó para preparação de solução, determinados pelo método convencional e por termogravimetria.



**FIGURA 11.** Teores de cinzas das amostras de guaraná, sob a forma de pó para preparação de solução, determinados pelo método convencional e por termogravimetria.

va entre os percentuais para o teor de umidade e para o teor de cinzas determinados pelos dois métodos. Os valores dos testes *t* para a comparação entre a umidade e para o teor de cinzas foram, respectivamente, igual a 0,76579 e 0,72171. Como esses valores são menores que o valor crítico tabelado igual a 2,201 (grau de liberdade = 11 e  $\alpha=0,05\%$ ), afirma-se que, para as amostras estudadas, não existe diferença significativa em relação aos resultados de umidade e cinzas obtidos pelos dois métodos para um nível de confiança de 95%.

De acordo com os valores estabelecidos pela Farmacopéia Brasileira (1988), foi observado que os teores de umidade encontrados para todas as amostras (obtidos por ambos os métodos) são inferiores ao limite máximo de 14%. Por outro lado, em relação aos teores de cinzas, também obtidos por ambos os métodos, pôde-se observar que oito das amostras analisadas apresentaram valores acima do limite máximo de 2,0%. Estes resultados podem sugerir possível adulteração com substâncias inorgânicas.

### CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nas determinações dos teores de umidade e cinzas do pó de guaraná por TG/DTG mostraram-se satisfatórios, quando comparados aos métodos convencionais. Num estudo exploratório pôde-se verificar que as curvas termogravimétricas apresentaram deslocamento dos eventos para temperaturas mais

**TABELA I** - Percentuais de umidade e cinzas de amostras comerciais de guaraná em pó, obtidos pelo método convencional (estufa e mufla) e por termogravimetria, com seus respectivos desvios-padrão

|           | Umidade (%)  |              | Cinzas (%)   |             |
|-----------|--------------|--------------|--------------|-------------|
|           | Convencional | TG/DTG       | Convencional | TG          |
| <b>P</b>  | 5,02 ± 0,77  | 5,135 ± 0,33 | 1,96 ± 0,12  | 1,60 ± 0,13 |
| <b>1a</b> | 10,65 ± 0,06 | 9,45 ± 0,47  | 1,79 ± 0,23  | 1,70 ± 0,18 |
| <b>2a</b> | 9,15 ± 0,31  | 9,06 ± 0,10  | 2,24 ± 0,33  | 2,02 ± 0,98 |
| <b>3a</b> | 7,93 ± 0,78  | 7,75 ± 0,58  | 1,90 ± 0,56  | 2,36 ± 0,69 |
| <b>4a</b> | 9,40 ± 0,41  | 8,94 ± 0,19  | 1,99 ± 0,02  | 1,86 ± 0,27 |
| <b>5a</b> | 9,05 ± 0,22  | 8,58 ± 0,48  | 2,67 ± 0,45  | 2,16 ± 0,56 |
| <b>6a</b> | 8,58 ± 0,99  | 8,47 ± 0,85  | 2,70 ± 0,33  | 2,36 ± 0,56 |
| <b>1b</b> | 8,79 ± 0,94  | 8,71 ± 0,30  | 2,56 ± 0,56  | 2,30 ± 0,43 |
| <b>2b</b> | 8,51 ± 0,36  | 8,11 ± 0,85  | 2,09 ± 0,08  | 1,98 ± 0,11 |
| <b>3b</b> | 8,83 ± 0,79  | 7,79 ± 0,22  | 2,24 ± 0,85  | 2,59 ± 0,70 |
| <b>4b</b> | 9,04 ± 0,84  | 8,77 ± 0,36  | 2,48 ± 0,65  | 2,67 ± 0,22 |
| <b>5b</b> | 9,12 ± 0,60  | 8,73 ± 0,36  | 3,34 ± 0,71  | 2,88 ± 0,32 |

P= padrão; 1a – 6a = amostras de guaraná comercializadas no Brasil sob a forma de pó. 1b – 5b = amostras de guaraná comercializadas no Brasil sob a forma de cápsulas.

altas com o aumento das razões de aquecimento. Com isso, evidencia-se, claramente, que  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  traz melhores resultados, uma vez que trabalhando com maiores razões de aquecimento ocorre aumento das temperaturas de decomposição do material.

O método termogravimétrico demonstrou menor tempo de medidas, menor consumo de amostra, a obtenção simultânea do teor de umidade e cinzas, a diminuição dos erros cometidos com a manipulação das amostras, além de possibilitar a visualização do seu perfil termoanalítico. Apesar do custo mais elevado de uma análise, quando comparado a um método convencional, este método apresenta maior eficácia, apreciável potencial na obtenção de parâmetros tecnológicos e controle de qualidade, além de fornecer as condições ideais de torrefação e armazenagem. Os resultados obtidos até o momento estimulam a ampliar os estudos, objetivando a detecção e análise dos voláteis libertados empregando-se técnicas simultâneas e acopladas, assim como, a relação entre o comportamento térmico do pó de guaraná e os seus princípios ativos.

## ABSTRACT

### Determination of humidity and ash content of guarana commercial samples using conventional method and thermal analysis

*Paullinia cupana Kunth a vegetable popularly known as guarana, belongs to the Sapindaceas plant family and is predominant in the Amazon region. The low quality of this product can be attributed to the species and less noble varieties, harvest techniques and/or inadequate processing or, yet due to addition of substances that are not included in its natural composition. The main goal of this work was to evaluate from thermogravimetry (TG)/derivative thermogravimetry (DTG) and differential scanning calorimetry (DSC), the thermal behavior of powdered guarana samples in the Brazilian market in order to evaluate the thermal behavior of guaraná powder samples commercialized in Brazil and to establish a comparative study between conventional and TG methods for humidity contents determination and ashes. In general, the samples did not present significant differences in the DSC curves profiles and TG/DTG. The thermogravimetry showed that it is possible to decrease the time of the analysis using less amount of sample and allowed to determine humidity and ashes contents. In relation to conventional method the errors of analysis inherent of the samples manipulation were decreased. The thermoanalytical techniques have shown potential applications in the determination of technological parameters, such as: quality control, toasting and adequate stock conditions.*

*UNITERMS: Paullinia cupana. Guarana. Thermal analysis. Analytical chemistry.*

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) pelo auxílio técnico, e às instituições financiadoras do projeto, FAPESP e CNPq.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEMPOMG, D.K.; HOUGHTON, P.J.; STEADMAN, P.J. Dissolution and absorption of caffeine from guarana. *J Pharm Pharmacol.*, v. 44, n.9, p. 769-771, 1992.
- BREVOORT, P. The Booming U.S. Botanical Market. A New Overview. Ed.; HerbalGram, v. 44, p. 33-48, 1998.
- CLAUS, E. P.; TYLER, V.E. *Farmacognosia*, p. 311, 1986.
- CONCEIÇÃO, M.M.; MACEDO, R.O.; SOUZA, A.G. Determinação do teor de umidade e cinzas e análise cinética do milho e derivados. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 47, n.4, p. 361-367, 1998.
- CORREIA, P. *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil*, Ed. Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, v. 3, p. 545, 1984.
- COSTA, A. F. *Farmacognosia*. Ed. Fundação Calouste-Gulbenkian, Lisboa, p. 748, 1978.
- EISENBERG, D.M.; DAVIS, R.B.; ETTNER, S.; APPEL, S.; WILKEY, S.; ROMPAY, M.V.; KESSLER, R.C. Trends in alternative medicine use in the United States, 1990-1997: results of a follow-up national survey. *JAMA*, v. 280, n. 18, p. 1569-75, 1998.
- ESPINOLA, E.B.; DIAS, R.F.; MATTEI, R.; CARLINI, E.A. Pharmacological activity of Guarana (*Paullinia cupana* Mart.) in laboratory animals. *J. Ethnopharmacol.*, v. 55, n. 3, p. 223-9, 1997.
- FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4 ed., Ed.; Atheneu, São Paulo, 1988.
- FELSNER, M.L.; MATOS, J.R. Análise da Estabilidade Térmica e Temperatura de Oxidação de Óleos Comestíveis Comerciais por Termogravimetria. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 47, n. 4, p.308-318, 1998.

- FORD, J.L.; TIMMINS, P. *Pharmaceutical Thermal Analysis: Techniques and applications*. John Wiley & Sons, New York, p. 108-309, 1989.
- GIOLITO, I. *Revista de Química Industrial*, 663, 12 (1988).
- GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A Nomenclatura em Análise Térmica. *Cerâmica*, v. 34, p. 163-164, 1988.
- GOODMAM, L.S.; GILMAN, A. As bases farmacológicas da Terapêutica. Ed. Guanabara-Koogan, Rio de Janeiro, 332, 1978.
- GRAHAM, D.M. Caffeine - its identity, dietary sources, intake and biological effects. *Nutr. Rev.*, v. 36, n. 4, p. 97-102, 1978.
- HENMAN, A.R. Guarana (*Paullinia cupana* var. *sorbilis*): ecological and social perspectives on an economic plant of the central Amazon basin. *J. Ethnopharmacol.*, v. 6, n. 3, p. 311-338, 1982.
- HENMAN, A.R. *Vida Natural - O Guaraná: Sua cultura, propriedades, formas de preparação e uso*, 2a ed. São Paulo: Global/Ground, p. 77, 1986.
- KEATTCH, C.J.; DOLLIMORE, D. An introduction to thermogravimetry. London, Ed.; Heyden, 1975, p. 164.
- KENNEDY, D.O.; HASKELL, C.F.; WESNES, K.A.; SCHOLEY, A.B. Improved cognitive performance in human volunteers following administration of guarana (*Paullinia cupana*) extract: comparison and interaction with *Panax ginseng*. *Pharmacol., Biochem. Behavior*, v. 79, p. 401-411, 2004.

Recebido para publicação em 23 de maio de 2005.  
Aceito para publicação em 25 de setembro de 2005.