SOBRE ALGUNS ASPÉCTOS IMPORTANTES DO GUARANÁ (*PAULLINIA CUPANA*) (*)

(Estudo e caracterização do seu alcalóide)

NELSON CAGNO
Técnico de laboratório do Instituto Adolfo Lutz

INTRODUÇÃO

O Guaraná, vegetal nativo tipicamente americano, é característico da zona Norte da América do Sul. Medra particularmente em zonas de terras húmidas, da região do Vale do Orenoco, Venezuela, do Baixo Amazonas e nas margens do Madeira inferior.

Foi quasi que simultaneamente estudado por Humboldt e L. Martius. Entretanto, a denominação dada por Humboldt tem atualmente preferência sobre a *Paullinia sorbilis*.

O Guaraná é uma Dicotiledônea da família das Sapindáceas, estudada com o nome de *Cupana* no gênero das *Paullinias*.

Segundo umas notas obtidas com A. Cownlay Slater (E. E. M.) o vegetal atinge muitas vezes 10-12 metros de altura. Esta é a razão pela qual o referido autor apresenta a sugestão de que as culturas orientadas do Guaraná devem ser feitas em lugar descampado para que haja maior eficiência.

A planta, desenvolvida da semente, necessita em média de 4-5 anos para produzir o fruto. No entanto, uma muda tirada diretamente de outra árvore, tendo um tratamento adequado, pode produzir a primeira colheita em dois anos.

O solo propício para o cultivo do Guaraná deve ser húmido e argiloso, tal como é nas regiões dos Maués.

O fruto acha-se localizado dentro de um tegumento, do qual pode ser retirado facilmente.

(*) Recebido para publicação em 14-2-1942.

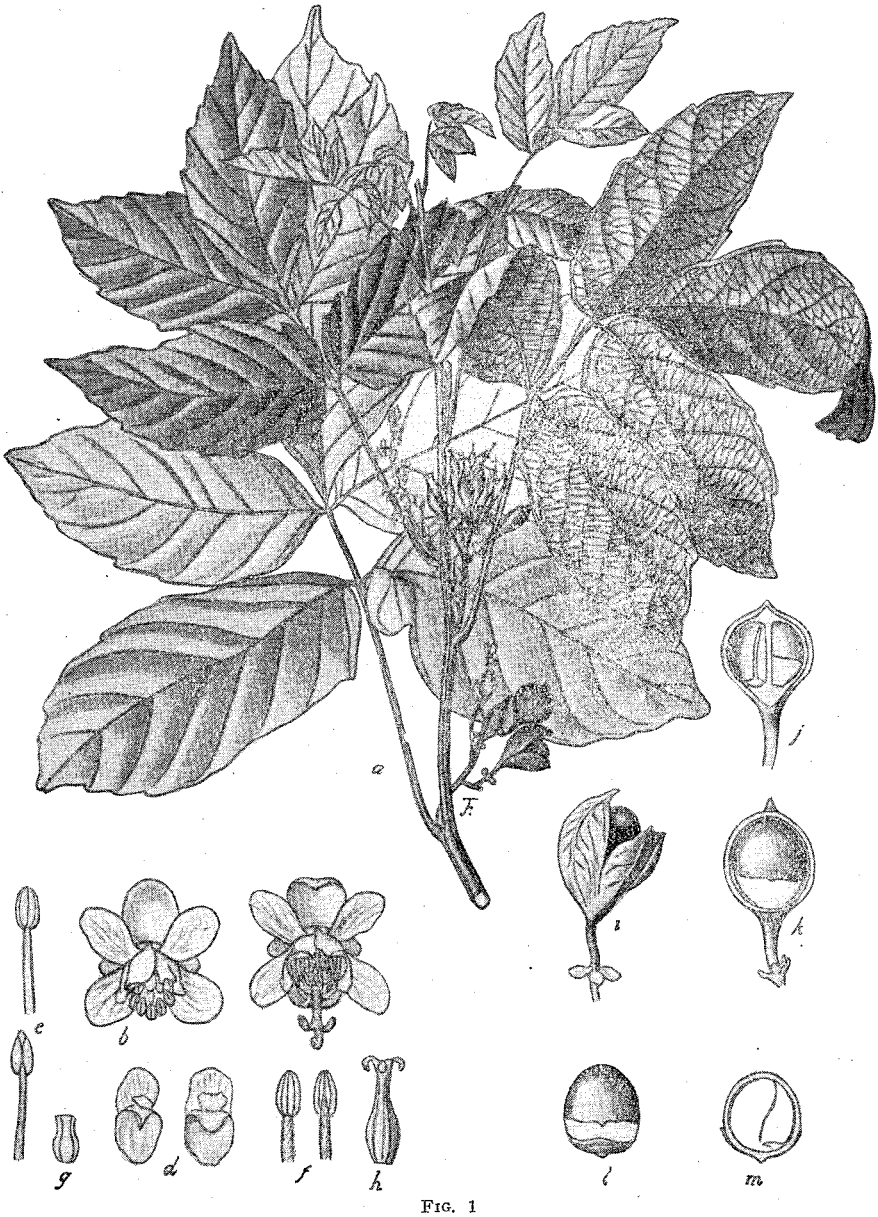


FIG. 1
"Paullinia cupana"

Planta do guaraná com detalhes botânicos.

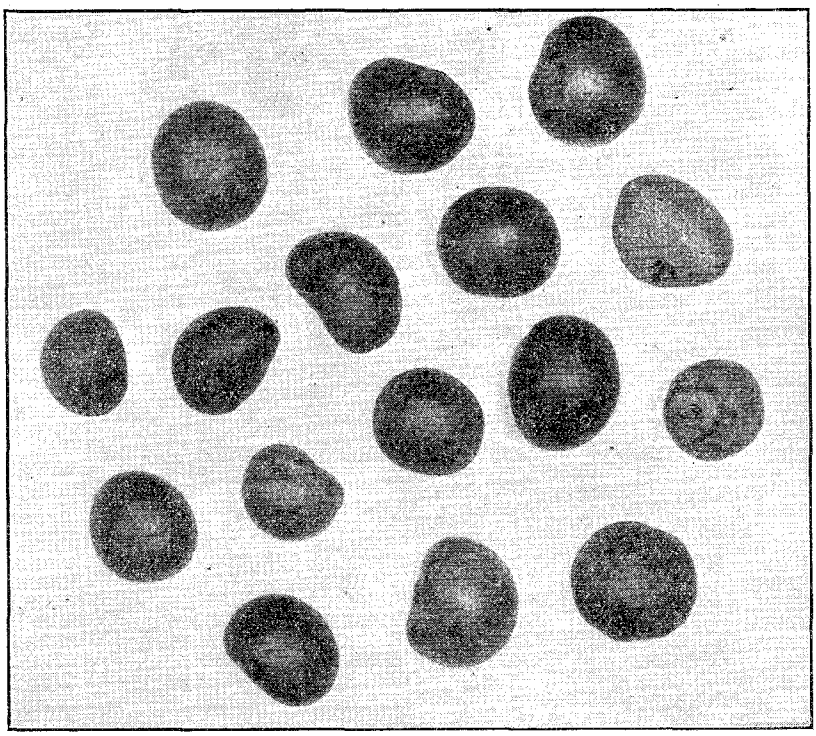


FIGURA 1
Fruto do Guaraná.
1:1,5.

As primeiras notícias do exame químico do Guaraná foram dadas por Théodor Martius, o qual retirou uma substância branca, amarga, cristalizada em agulhas e que possuia notavel ação fisiológica. A este composto ele deu a denominação de Guaranina.

Posteriormente, Berthemot e Deschastelus estudaram a Guaranina de Martius. Após uma série de experiências, concluiram os referidos autores, que a Guaranina nada mais era que a Cafeina, visto os referidos alcalóides apresentarem as mesmas características.

Martius, entretanto, continuando suas experiências, procedeu a análise elementar. Os resultados obtidos foram comparados com a Cafeina e observou Martius que eles eram idênticos. Este fato o levou a supor que os referidos alcalóides eram isomeros.

As primeiras dosagens do alcalóide foram feitas por Stenhouse (1857), Peckolt (1865), Greene (1877), Feemster (1883)...

Schär, em 1890, assinalou um alcalóide que se assemelhava à morfina. Nierestein, em 1910, noticiou a presença de um alcalóide diferente da Cafeina, Teobromina, etc., o qual denominou β Guaranina.

Neste trabalho estudaremos com algum detalhe a parte físico-química e química do fruto do Guaraná, porem analisaremos mais detidamente a parte referente ao alcalóide presente.

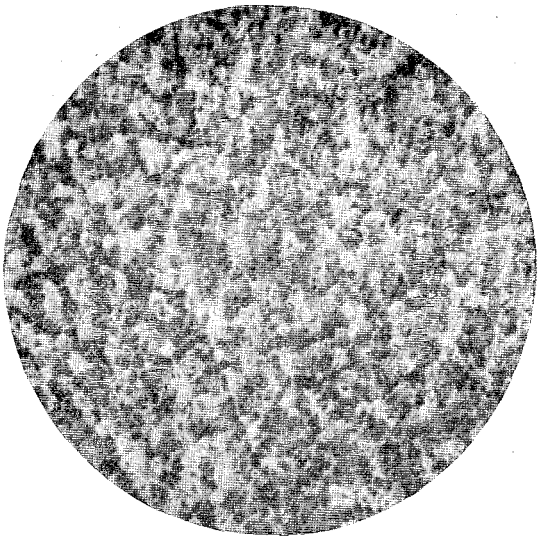


FIGURA 2
Corte longitudinal do fruto do guaraná com 200 aumentos obtido no banco metalográfico de Reichert.

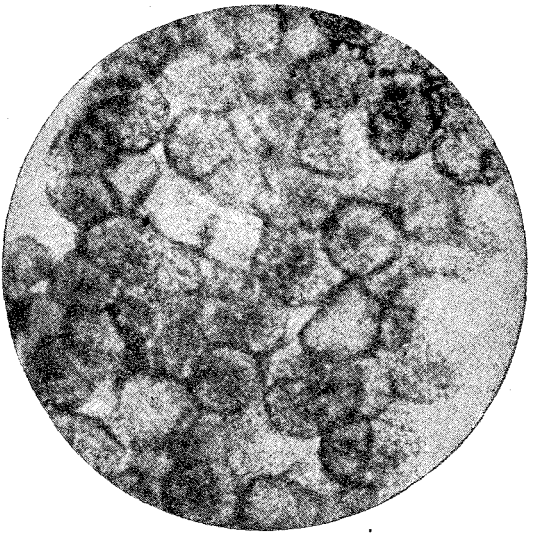


FIGURA 3
Corte transversal do fruto, fotografado por transparencia. aumento 1:200.

CORANTE DO GUARANÁ

Nas partes vegetais da planta do Cacau, Nós de Cola e do Guaraná, foi assinalada há algum tempo a presença de um corante vermelho, que se apresenta na forma de uma substância amorfa, de sabor adstringente, muito pouco soluvel no éter etílico, insoluvel no éter de petróleo e clorofórmio, porem bastante soluvel nos alcoóis.

O corante do Guaraná deriva de uma substância mãe incolor, que se transforma facilmente no corante vermelho, quando se aquece com ácido clorídrico em solução alcoólica.

Isto se verifica, possivelmente devido a um fenômeno de hidrólise. Os corantes encontrados no Cacau, na Nós de Cola e no Guaraná são bastante semelhantes e, possivelmente, possuem a mesma constituição química.

Hilge e Lazzarus atribuem ao corante do cacau a fórmula $C^{17}H^{40}(OH)^{10}$. De maneira análoga ao Guaraná, forma-se no Cacau e na Nós de Cola uma substância marron.

Enquanto que o corante é muito soluvel no álcool produzindo uma coloração vermelho escuro em meio ácido, violeta em meio nêutro, e esverdeado em meio alcalino, a substância marron é pouco soluvel no álcool, sendo porem bastante soluvel em meio aquoso ligeiramente alcalino.

E' importante assinalar que as partes mais ricas em cafeina são justamente as que fornecem maior quantidade do corante.

Berredo Carneiro indica várias técnicas para a extração do referido corante, sendo que todas elas se processam a frio, pelo sistema de percolação. Nós, extraimos o corante baseados no mesmo princípio físico, porem a quente. A técnica por nós usada foi a seguinte:

Num aparelho de Soxhlet, carregámos um cartucho com Guaraná em pó e procedemos a extração com éter etílico das substâncias resinosas, clorofila, etc., durante 6 horas. Retirámos o solvente, secamos o aparelho e procedemos nova extração com clorofórmio durante 6 horas, afim de eliminar o alcalóide. Finalmente, usámos como solvente do corante uma solução de ácido clorídrico a 3% em álcool etílico absoluto.

Procedemos a extração e obtivemos como produto final um belo corante vermelho carregado, precipitavel pela água e redissoluvel pelo álcool.

Supõe-se que o corante forma-se concomitantemente com o alcalóide e, nestas condições, será importante estudar a relação existente entre a porcentagem do alcalóide e a do corante.

As pesquisas microscópicas referentes a essa questão estão sendo feitas pelo ilustrado colega J. B. Menezes Júnior.

Traçámos no Fotômetro de Pulfrich Zeiss uma curva de transparência, usando cubetas de 2-, 1-, 0,5 cms., operando em todos os filtros, conforme indica figura infra.

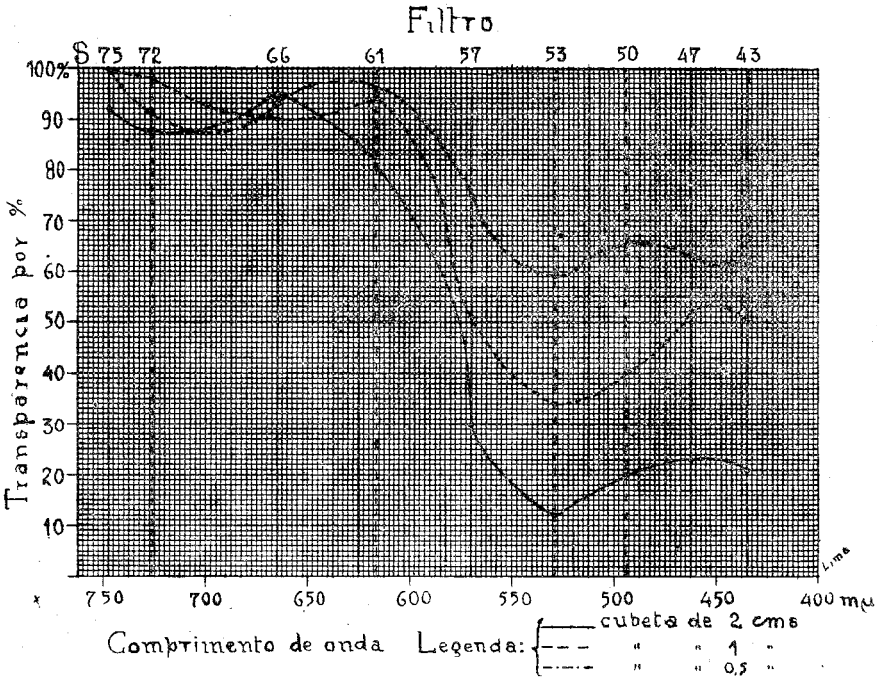


FIGURA 4

PESO MÉDIO DAS SEMENTES

Para determinação do peso médio, usámos a seguinte técnica:

— Tomámos 1.000 gramas da semente e fizemos um monte circular tão uniforme quanto possivel; em seguida, separámos o monte em duas partes e cada parte pela sua metade. Tomámos as quartas partes opostas pelo vértice e fizemos um monte único. Repetimos a operação acima descrita por mais quatro vezes.

Procedemos, em seguida, a pesagem das sementes em grupos de cinco. Obtivemos os seguintes resultados:

Pesagem	1a.	2a.	3a.	4a.	5a.	6a.	7a.	3a.	9a.	10a.	11a.	12a.	13a,	14a.	15a.
Relação $\frac{\text{Peso}}{5}$ gr.	0,3313	0,4584	0,4067	0,4081	0,4269	0,4964	0,5298	0.4801	0,3804	0,5032	0,4843	0'5014	0,3913	0,4813	0,5000

Peso Médio 0,457 grs. *Peso Máximo 0529 grs.*
Peso Mínimo 0,331 grs.

Diferença entre: $P_{MA} - P_{MI} = 0,198$

DENSIDADE MÉDIA

A densidade do fruto foi feita pelo método do Picnômetro.

O processo para a preparação da amostra obedece ao mesmo critério que a usada para o cálculo do peso médio.

Calculamos a densidade com relação à água a 20°C..

RESULTADO

Densidade $\frac{\quad}{H20}$ 1,24

MARCHA DAS OPERAÇÕES

Todas as determinações Físico-químicas e Químicas foram realizadas com guaraná oriundo do Amazonas, maduro, descascado e em forma de pó bastante fino, obtido em moinho de aço.

ÁGUA E SUBSTÂNCIAS VOLÁTEIS A 100°C. — CINZAS

10 grs. de guaraná foram pesadas numa cápsula de porcelana, seca e previamente tarada e colocada numa estufa a +100°C., durante 8 horas. Findo esse lápso de tempo, a cápsula foi transferida para um secador, a Cl^2ca onde permaneceu 6 horas e, em seguida, pesada. Obtivemos então o resultado correspondente à água e substâncias voláteis a +100°C..

A cápsula contendo o guaraná seco foi calcinada, primeiramente num Bico de Mécher, e, posteriormente, levada para o forno elétrico na temperatura de 550 — 600°C..

Pesámos e determinámos as cinzas totais.

Verificámos tambem a alcalinidade das cinzas solúveis.

RESULTADOS

Água e substâncias voláteis a +100°C.	10,56%
Cinzas totais	1,80%
Cinzas insolúveis na água	0,88%
Cinzas insolúveis na água e por diferença	0,92%
Alcalinidade das cinzas avaliada em C03K2	0,48%

COMPOSIÇÃO DAS CINZAS

Procedemos nas cinzas do guaraná as pesquisas referentes aos elementos metálicos e metalóidicos por via espectrométrica.

Operando debaixo das mesmas condições procedemos a obtenção de cinzas do café, mate e chá preto, imprimimos os respectivos espectogramas numa mesma chapa e comparámos os resultados.

O Espectógrafo usado é marca Zeiss, modelo III para químicos, com objetiva de foco 60 cms., para radiações que atinge a parte média da chapa — 2.500 U. A., o feixe emergente cobre uma extensão de 16 cms. aproximadamente, abrangendo a região espectral que vai de 2.000 até 5.000 Å. O sistema dispersivo é constituido por 2 prismas de 30° um de quartzo direito e outro esquerdo, colados, por uma face (Prisma de Cornu).

A objetiva do colimador tem uma distância focal de 403 mms., e a fenda é constituida de duas lâminas móveis, permitindo uma abertura da ordem de alguns microns.

Junto da fenda foi adaptado o diafrágma de Hartman para dividir o feixe luminoso.

Procedemos os espectogramas por duas maneiras:

A) Espéctro de Faisca;

B) Espéctro de Arco.

No primeiro processo operámos debaixo das seguintes condições:

Voltagem	12.000 kV
Capacidade	5.700 cm.
Tempo de exposição	5 segs.
Tempo na revelação	5 minutos

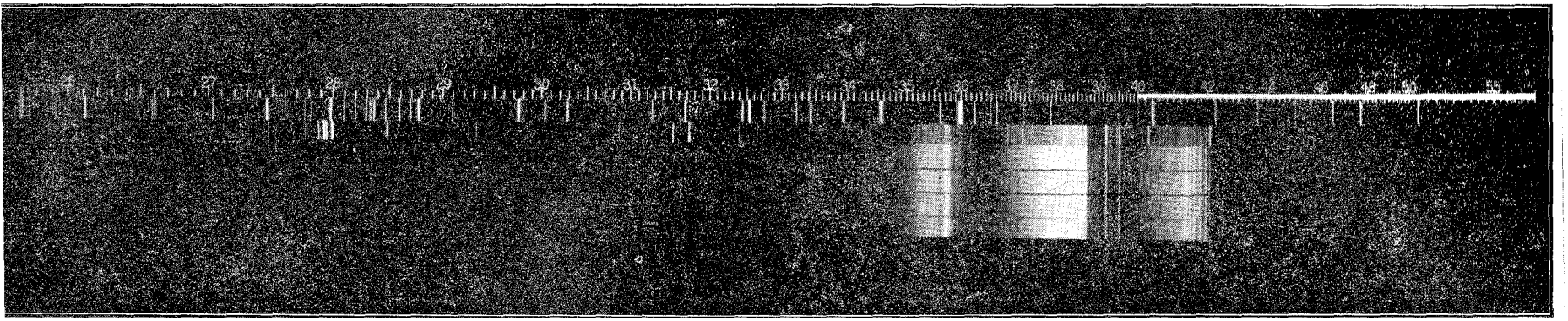


FIGURA 5

Espectograma de faisca.

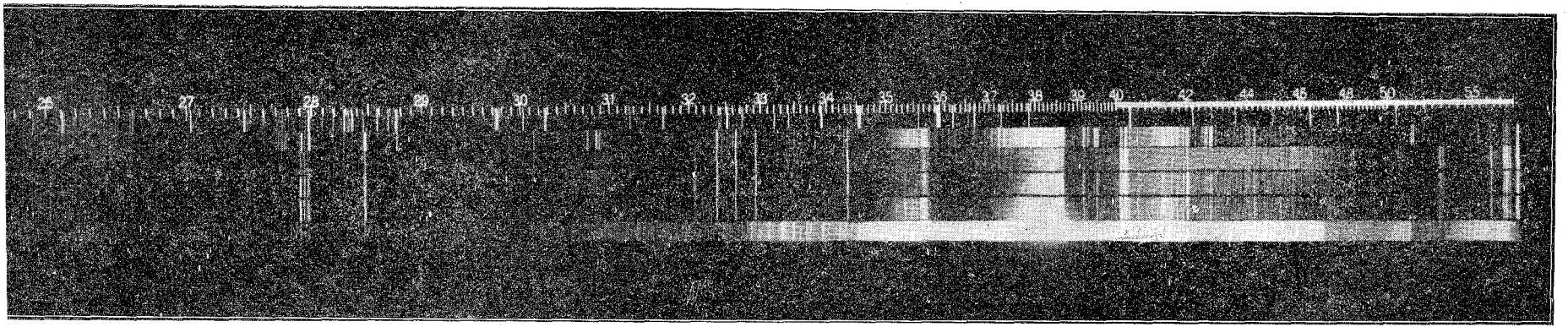


FIGURA 6

Espectograma de arco.

Serviram de electrodos, carvões especiais para exame espectográfico. Esse processo, entretanto, não nos satisfez, visto notarmos ausência de grande número de ráias.

Procedemos posteriormente o espectograma de arco, operando debaixo das seguintes condições:

Espectro — Nº	*Material do Electrodo*	*Tempo*
1	Liga de referência	5 segs.
2	Guaraná	" "
3	Café	" "
4	Chá preto	" "
5	Mate	" "
6	Carvão	" "

Abertura da fenda { Liga .. 0,02 mms. Chapa — Iso Crom
Ensáios. 0,015 mms. Tempo de revelação = 5 minutos

ELEMENTOS ENCONTRADOS

Produto	*Em apreciavel quantidade*	*Em quantidade regular*	*Vestígios*
Guaraná .	Al — Ca — Cu — Mg		
	K — Na — Si — P — Ti	B — Mn — Sr	Fe
Café ...	Cu — K — Na	P — B — Ca	Si — Fe
Chá preto	Cu — K — Na	B — Sr — Ca — Ti	Mg — Mn — P
			Fe — Al
Mate ...	Cu — K — Na	B — Sr — Ca — Mg	Fe — P — Si

Para a caracterização dos elementos, usamos a técnica de Oscar Bergstrom Lourenço do I. P. T..

Dos quatro compostos, o guaraná é o que qualitativa e quantitativamente apresenta resíduo mineral mais rico, sendo interessante notar o elevado teor de Fósforo e Titânio presentes.

ACIDEZ TOTAL

Técnica Sampaio Mello

Para a determinação da acidez total, usámos a seguinte técnica: Num balão volumétrico de 200 cc., colocámos 10 grs. de guaraná e completámos o volume com álcool nêutro a 90°, agitámos o frasco durante 15 minutos e deixámos em repouso durante 24 horas. Após a filtração, pipetámos 10 cc., colocámos 3 gotas de solução alcoólica de fenolftalina a 1% e titulámos com OH Na N 1/100.

RESULTADO

Acidez total em soluto normal por cento 21,0

NITROGÊNIO TOTAL

A dosagem do nitrogênio total foi feita pelo processo de Kjeldahl, operando-se sobre 1 grama do produto.

Procedemos uma série de 5 determinações e obtivemos os seguintes resultados:

Dosagens	1.ª	2.ª	3.ª	4.ª	5.ª
Resultados ...	2.76	2.74	2.75	2.73	2.74

Média aritmética ..... 2,74% *Resultado máximo* 2,76%
Resultado mínimo ..... 2,74% *Diferença* Rma — Rmi . 0,02%

LIPIDIOS

Observámos quando tentámos a separação do corante do guaraná, pelo éter de petróleo, um depósito gorduroso, amarelo-esverdeado, emulsionavel pela água quente.

Igualmente, quando procediamos a dosagem do alcalóide do guaraná, usando como solvente o clorofórmio, observámos novamente que, juntamente com o alcalóide, aparecia entre outras substâncias, um corpo graxo que a impurificava.

Para a separação e a dosagem dessa substância graxa, usámos a seguinte técnica: "20 grs. de guaraná foram submetidas à extração com éter de petróleo no aparelho de Soxhlet, durante 12 horas em baixa temperatura. Terminada a operação, evaporou-se o éter de petróleo. O resíduo era composto de cafeina e substâncias graxas.

Tratou-se por água quatro vezes, para separar por solubilidade a cafeina das substâncias graxas. Em seguida, filtrou se em filtro molhado. Lavou-se rapidamente o balão do aparelho com um pouco de éter de petróleo para retirar os restos de matérias graxas, e passou-se para o filtro. Em seguida, lavou-se o filtro com 50 cc. de éter de petróleo, recolhendo-se os extratos etéreos numa cápsula tarada. Eliminaram-se os últimos traços de água e éter por uma corrente de CO_2 previamente seca. Em seguida, secou-se e pesou-se.

Procedemos posteriormente a determinação da densidade e índice de refração.

RESULTADO

Substâncias graxas	2,75 grs.%
Índice de refração a 25°C. ..	1,475
Densidade	0,832

DOSAGEM DO ÁCIDO PAULINO TÂNICO

Técnica de TAYLOR'S — A duas gramas de guaraná finamente pulverizado, adicionámos dez cc. de água e homogeneisámos durante uma hora.

Adicionámos 25 cc. de álcool a 90° e homogeneisámos por mais 30 minutos. Filtrámos e lavámos com álcool a 90°. Levámos o filtrado com o lavado (± 50 cc.) à ebulição e adicionámos 6 cc. de uma solução saturada de acetato de chumbo.

Separámos o precipitado de Paulino-tanato de chumbo por uma centrifugação, decantando o líquido atravez de um filtro tarado.

Repetimos o tratamento da centrifugação duas vezes com álcool a 90°, decantando cada vez, atravez do filtro. Transferimos o precipitado para o filtro e lavámos de modo a eliminar o excesso de sal de chumbo. Lavámos com éter, secámos a 100°C e pesámos.

O peso multiplicado pelo fator de transformação do Paulino-tanato de chumbo em ácido Paulino tânico que é 0,516 nos deu o teor por cento do ácido Paulino-tânico.

RESULTADO

Ácido Paulino tânico	8,72 grs.%

ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DO ALCALÓIDE DO GUARANÁ

Isolámos o alcalóide do Guaraná por quatro processos diferentes, processos esses que serão posteriormente descritos.

O estudo comparativo das cristalizações de vários compostos, embora não apresente isoladamente uma condição "sine qua non", para a conclusão definitiva, no estabelecimento da identidade química de uma substância, possue entretanto grande valor, desde que esteja associado a outros métodos específicos.

A cristalização se efetua, quando as moléculas do corpo se reunem em ordem regular, formando sólidos que afetam diferentes formas geométricas.

A teoria matemática da cristalização é uma das ciências físicas mais bem fundamentadas.

Partindo do princípio que a estrutura cristalina reside no agrupamento molecular, foi possivel estabelecer uma perfeita classificação cristalográfica, bem como tambem, as propriedades comuns a cada grupo de cristais.

As direções das faces dependem da disposição molecular.

É por esse fato que apenas os corpos simples ou compostos perfeitamente definidos formam cristais.

A estrutura externa que condicionam as formas cristalinas não se supõe ser a da molécula química, mas sim a de um grupamento molecular, abrangendo um certo número de moléculas químicas.

Aplicámos em nosso trabalho o estudo comparativo das cristalizações do alcalóide do Guaraná com Cafeina.

Para isto, empregámos técnicas diferentes, para a obtenção de um mesmo composto.

É justamente debaixo desse prisma que encarámos nossos trabalhos.

Si, por caminhos diferentes, chegámos a um mesmo ponto, é portanto evidente que esse ponto é comum a todas as trajetórias.

Isto é a corroboração do nosso trabalho.

Usámos para a preparação das lâminas dois processos:

1.º) Por sublimação.

2.º) Por solubilização e evaporação lenta do solvente.

Os dois processos ofereceram bons resultados e tivemos oportunidade de bater micro-fotografias por ambos os métodos.

Usámos um microscópio Reichert modelo grande com iluminação elétrica e, em todas as operações usámos filtros verdes e amarelos, visto oferecerem estes maior relevo.

Primeiramente sublimámos diretamente numa lâmina uma cafeina químicamente pura.

A operação foi conduzida o mais lentamente possivel, afim de fornecer cristais maiores.

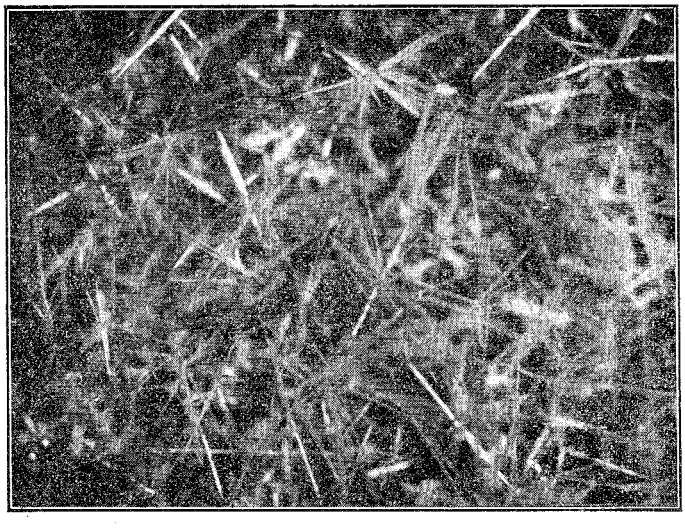


FIGURA 7

Obtivemos assim um belo aglomerado de cristais.

Com aumento de 10 diâmetros obtivemos os cristais que mostram a forma seguinte: (Fig. 7).

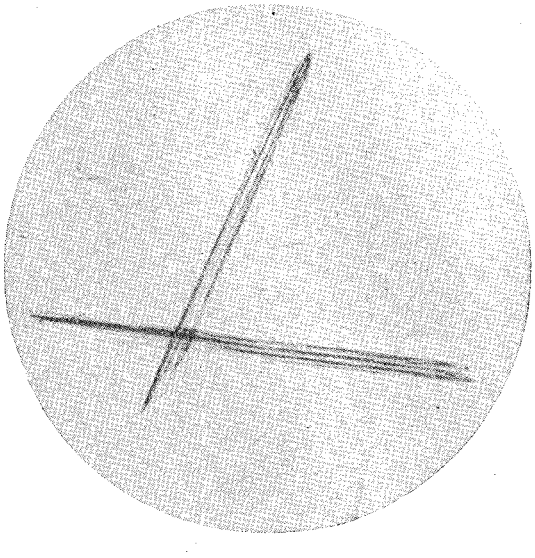


FIGURA 8

Do aglomerado de cristais de cafeina, obtido por sublimação, separámos cuidadosamente dois cristais, colocámos no Bálsamo de Canadá e, com um aumento de 75 vezes, obtivemos o seguinte aspécto: (Fig. 8).

Posteriormente, sublimámos numa lâmina uma pequena quantidade do alcalóide do Guaraná. Examinámos cuidadosamente, usando luz amarela e, com 75 aumentos, obtivemos o que se vê no cliché seguinte: (Fig. 9).

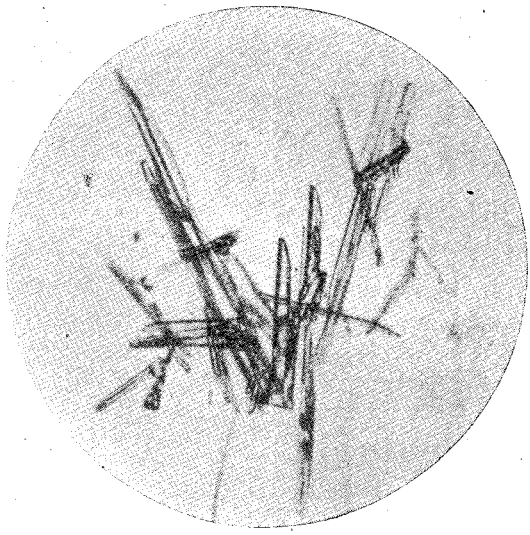


FIGURA 9

Procedemos em seguida à preparação de uma nova série de lâminas, obtendo entretanto a cristalização por meio de solventes e consequente evaporação lenta.

Usámos como solvente o clorofórmio.

Afim de que a evaporação fosse bastante lenta, colocámos as lâminas com as soluções saturadas de alcalóide, numa atmosfera saturada de vapores de clorofórmio.

Tivemos assim uma cristalização bastante satisfatória.

Examinámos ao microscópio com luz amarela, com 75 aumentos, para o alcalóide do Guaraná, a 50 aumentos para a cafeina, como se vê abaixo:

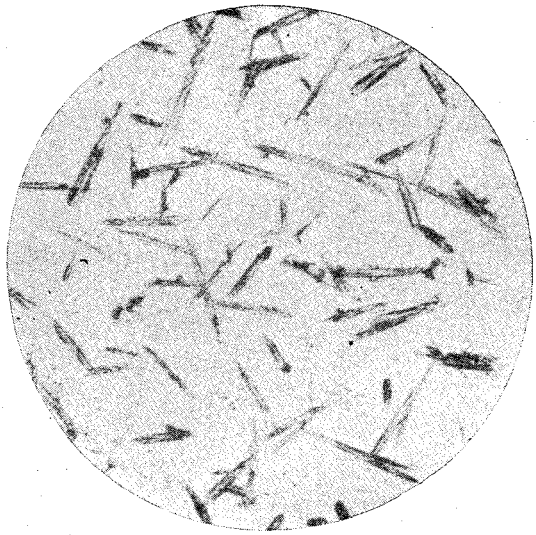


FIGURA 10

Alcalóide do guaraná.

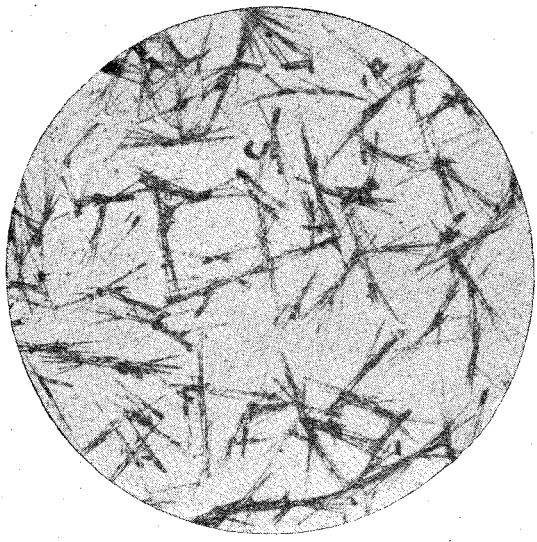


FIGURA 11

Cafeina.

Examinámos cuidadosamente ao microscópio os cristais de ambos os alcalóides, variando as condições, tais como: com e sem luz polarizada, variação de filtros, etc..

O exame cristalográfico comparativo, entre a cafeina e o alcalóide extraido do Guaraná, não revela como vimos diferença entre os cristais.

Pelo exame cristalográfico, verificou-se quer tratando-se do alcalóide-cafeina, ou daquele extraido do Guaraná, ser a mesma substância ou, na hipótese de se estar em presença de substâncias diferentes, elas se comportam de maneira absolutamente idêntica.

Mais adiante, mostraremos que outras propriedades coincidem tambem, e de tal modo, que estamos inclinados a supor tratar-se de substâncias idênticas.

CONFRONTO ESPECTRO-ABSORÇÃO ENTRE O ALCALÓIDE POR NÓS EXTRAIDO DO GUARANÁ E CAFEINA QUIMICAMENTE PURA

Operámos em solução aquosa a 0.010 grs. por cento. Verificámos que soluções mais concentradas não se prestavam a determinações espectrográficas, trabalhando com espéctros de absorção na zona ultra-violeta, compreendida entre 2.200 a 4.000 Å.

Usámos como fonte excitadora, luz de tungsteno.

Os espectros foram imprimidos em chapa 13x18, Anti-Halo, ortocromática Kokak. Imprimimos o espectro de Tungsteno durante 6 segs..

Operámos em ambos os casos, nas mesmas condições, isto é: em uma mesma chapa imprimimos 23 espéctros, sendo o 1° e o último tão somente de tungsteno.

Os outros 21 espéctros foram obtidos com a mesma fonte de excitação, porem intercalados de cubetas de 0,2 até 10 cms. usando as respectivas cubetas de compensação.

Em todos os casos os elementos usados foram os seguintes:

Voltagem	12.000 kv
Capacidade	6.000 cms.
Fenda	0,02 mms.

Tempo de exposição	Para as soluções	60 segs.
	Para o Tu	6 segs.

Setor rotativo — 120 revoluções por minuto, com 10% de absorção.
Tempo de revelação — 5 minutos.

Os espectrogramas obtidos foram os que se seguem:

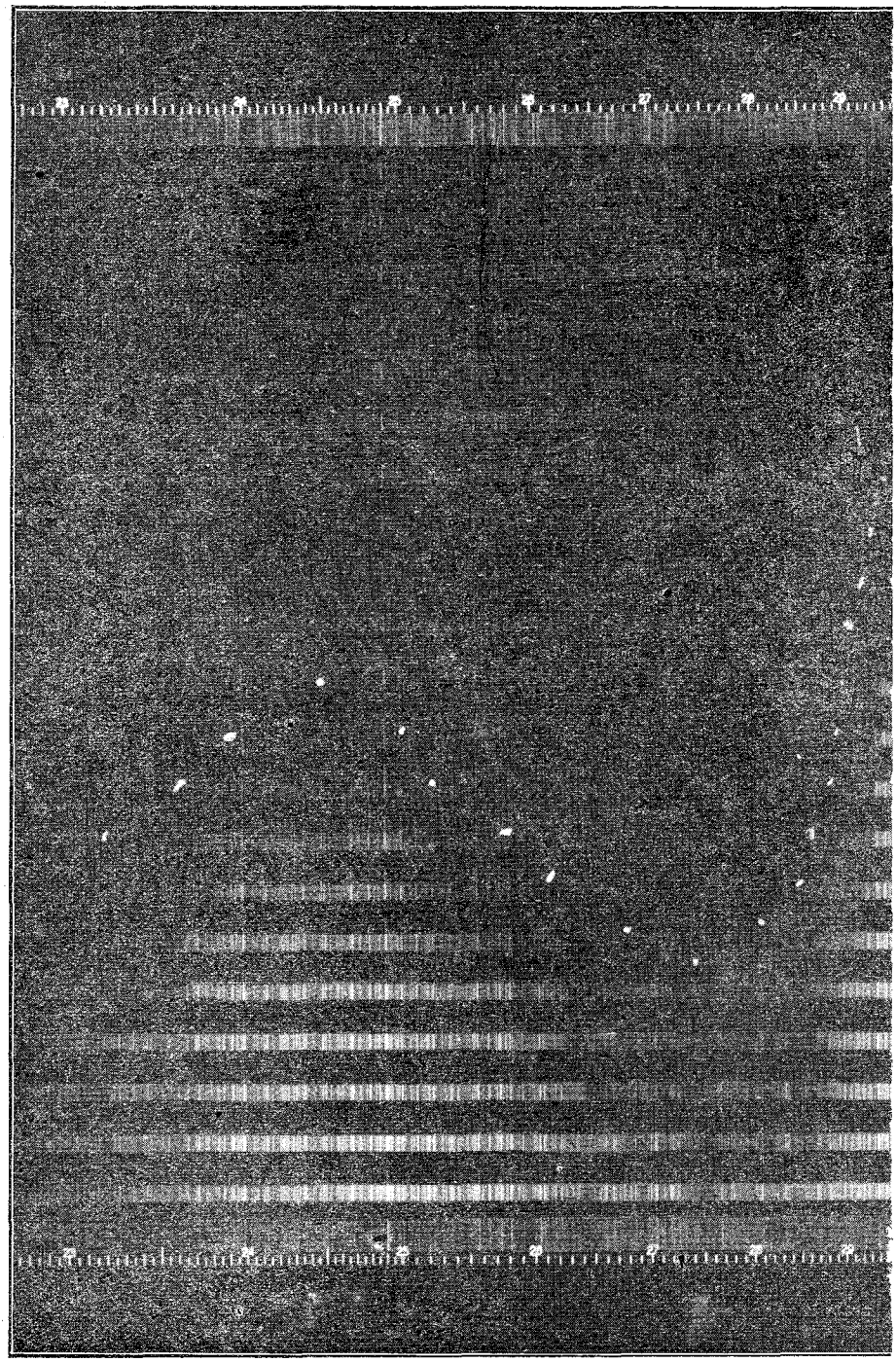
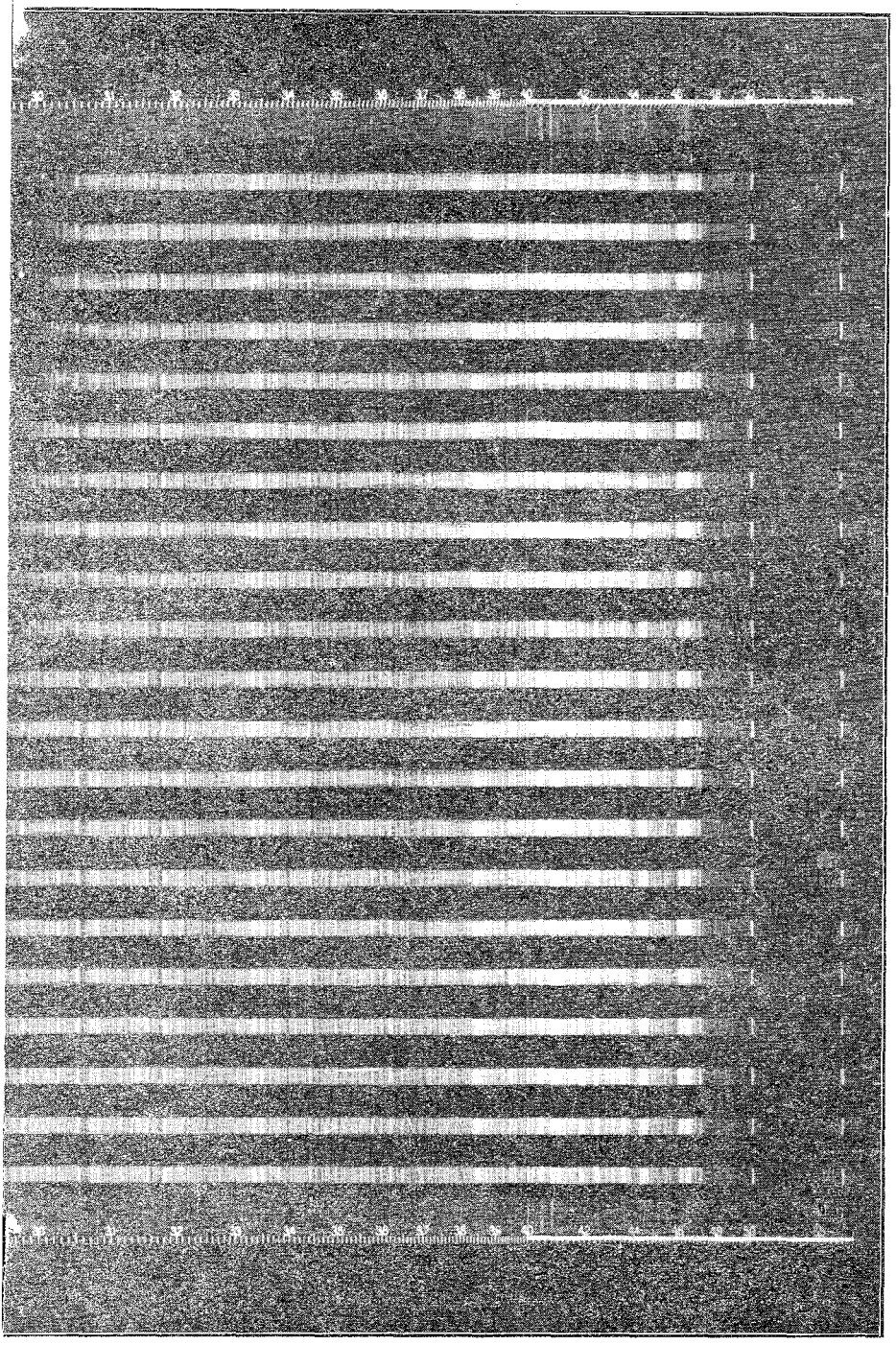


FIGURA 12
Guaraná



A simples observação das fotografias acima nos mostra claramente que há absoluta semelhança entre o espéctro obtido com a cafeina pura e o extraido do Guaraná, senão vejamos:

Em ambos os casos e conformação das curvas é idêntica e, o que é mais importante, em ambos os casos o máximo das curvas estão colocadas sobre a ordenada de 2.450 Å, e o mínimo na ordenada de 2.730 Å. Esses valores correspondem a um máximo e um mínimo de absorção, segundo os elementos fornecidos pelas chapas.

É sabido que pequenas modificações na constituição de um corpo acarretam grandes modificações na curva espectrográfica, quando examinado sob o aspécto da absorção.

Ora, no caso presente, deparamos com dois espectrogramas absolutamente semelhantes.

SOBRE UM ALCALÓIDE ASSINALADO POR NIERESTEIN

Nierestein, procedendo algumas experiências, sobre o Guaraná, assinalou a presença de um alcalóide que, pelas suas propriedades gerais, diferia da cafeina.

Este fato o levou a supor que se tratava de um outro tipo de alcalóide, que se formava concomitantemente com a cafeina.

Posteriomente, Berredo Carneiro procedeu, na Faculdade de Ciências de Paris, experiência referentes ao citado alcalóide. Operando sobre o mesmo método, chegou a um produto final cujo ponto de fusão acusou 222° — 223° C..

Nierestein obteve este composto cristalizavel em agulhas e com um ponto de fusão igual a 217° — 219° C..

Entretanto, observando e procedendo o método por ele empregado, deduzimos que o mesmo não se preocupou em levar a cabo uma purificação mais cuidadosa e um maior número de determinações das constantes físicas.

Essa alcalóide foi descrito por Nierestein com o nome de β - Guaranina.

Berredo levou a cabo a purificação do composto obtido pelo método de Nierestein, determinou o ponto de fusão, procedeu a reação de murexida e comparou com a cafeina.

	Ponto de fusão	*Reação de Murexida*
Cafeina	235° — 236°C.	positiva
β - Guaranina ..	235° — 236°C.	positiva

O referido autor concluiu muito bem, supondo que Nierestein tivesse operado em presença de impurezas.

Nós, igualmente, empregamos a técnica de Nierestein, que era a seguinte:

20 gramas de Guaraná finamente pulverizados são digeridos por três vezes sucessivas ao banho-maria, com 50 cc. de álcool a 95°, contendo 1/2 cc. de ácido clorídrico concentrado.

Os extratos fortemente coloridos de um belo vermelho são reunidos e neutralizados cuidadosamente, após o resfriamento, por amoníaco.

Finda essa neutralização, observa-se que um produto marron-avermelhado se deposita. Separa-se por centrifugação e redissolve-se em álcool fervente. A essa solução colorida adiciona-se carvão animal. Deixa-se ferver durante 15 minutos, filtra-se e evapora-se até um terço do volume inicial.

Nota-se a deposição de cristais em forma de agulhas. Eles são amarelados, com gosto amargo, solúveis em água e precipitáveis pelos reativos gerais dos alcalóides. Ao chegarmos a esse ponto, separámos os cristais, secámos cuidadosamente, determinámos o seu ponto de fusão.

Ponto de fusão ..... 224° — 225° C..

Posteriormente, purificamo-lo sucessivamente com clorofórmio e por sublimação e determinámos os ensaios para a comparação com uma cafeina quimicamente pura.

Ensaios	*Ponto de fusão*	*Fluorescência*	*Reação de Murexida*	*Exame micro-cristalográfico*
β - Guaraina	234° — 236°C.	Característica da cafeina	Positiva	Igual ao da cafeina
Cafeina	235° — 236°C.	Característica	Positiva	Característico

Como Berredo, concluimos que realmente a β - Guaranina de Nierestein nada mais é que a Cafeina.

DOSAGEM DO ALCALÓIDE

Técnica de Grandval Lajoux, modificada por Mário S. B. Penteado.

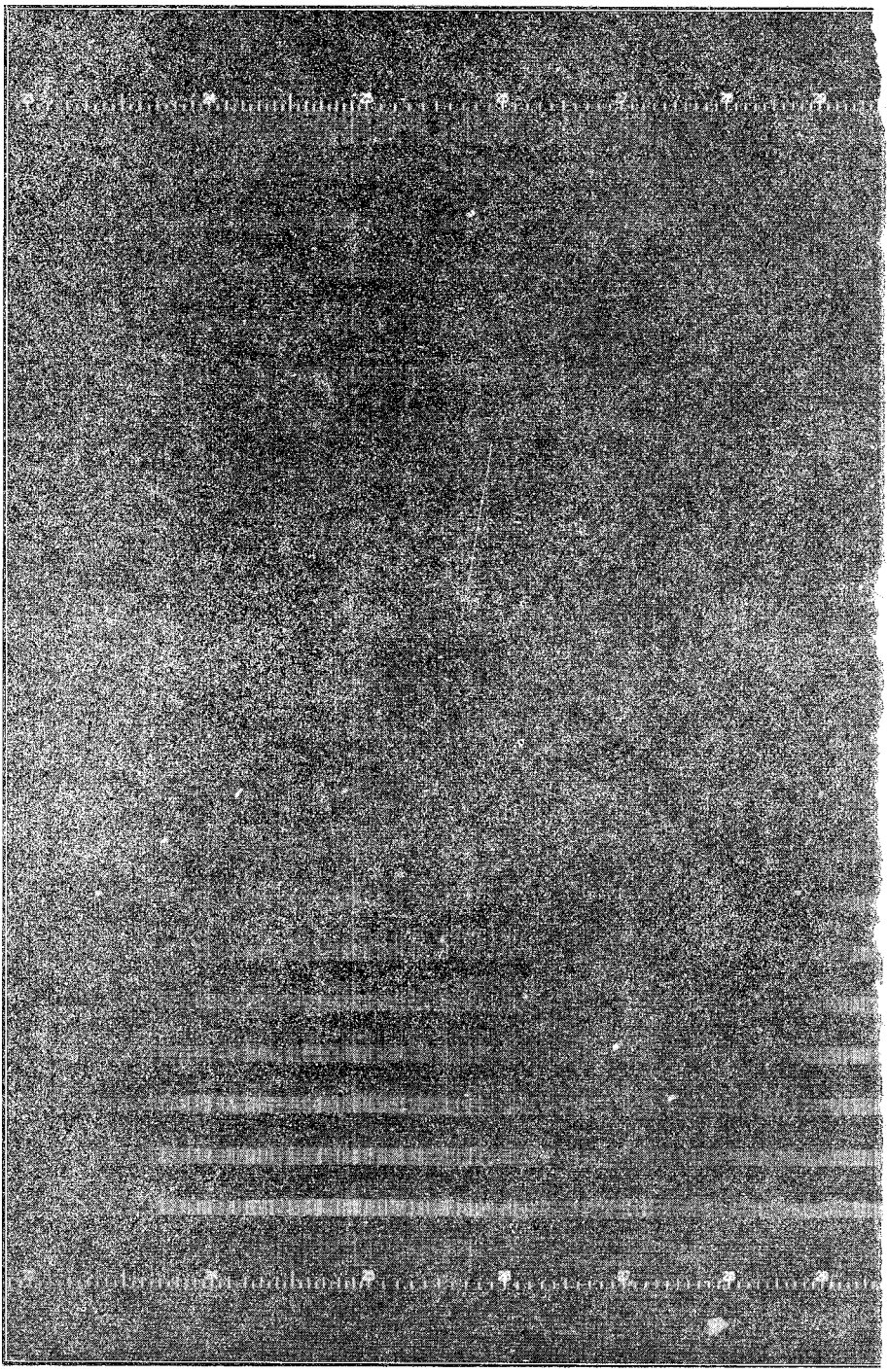


FIGURA 13

Pesam-se 5 grs. de Guaraná seco em pó, juntam-se 6 cc. de uma mistura constituida de 5 cc. de éter sulfúrico e 1 cc. de amoníaco a 24° Bé. Impregna-se completamente o pó e passa-se para o cartucho do aparelho de Soxhlet. Esgota-se com clorofórmio durante 6 horas em baixa temperatura. Terminada a operação, evapora-se o clorofórmio até resíduo seco, junta-se 1 cc. de ácido sulfúrico a 10% e lava-se várias vezes com água quente e filtra-se.

A esse líquido aquoso o ácido, junta-se amoníaco em pequeno excesso, e numa cápsula de porcelana evapora-se no banho-maria a 60-70° C..

O resíduo é lavado várias vezes com clorofórmio, evaporado e pesado.

NOTA — No processo supra-citado, procedemos o ensaio por duas maneiras: primeiramente, nos orientámos seguindo o processo à risca; posteriormente, antes de levarmos o pó para o cartucho do aparelho de Soxhlet, misturámos com 1,5 vezes o seu peso, com carvão animal.

Finda a operação, constatámos os seguinte resultados:

Sem carvão:	CAFEINA	4.12%
Com carvão:	CAFEINA	3.80%

As cápsulas contendo alcalóide foram submetidas à prova de fluorescência numa lâmpada de quartzo (Filtro Wood).

Observámos que quasi toda a superfície das cápsulas apresentava a fluorescência característica, porem nas últimas camadas periféricas notava-se a ausência absoluta do fenômeno.

A cápsula que continha o alcalóide separado com carvão apresentava nos bordos, analogamentee, uma ausência de fluorescência porem em menor gráu que a anterior.

Isto nos levou a concluir que estavamos operando com impurezas (substâncias Resinosas, principalmente), junto da cafeina.

Tentámos a purificação, baseando-nos no princípio da solubilidade da cafeina e insolubilidade das substâncias resinosas na água.

Obtivemos:

Sem carvão:	CAFEINA	3.65%
Com carvão:	CAFEINA	3.55%

O exame de fluorescência ainda acusou presença de substâncias extranhas.

Procedemos ainda mais duas purificações.

Obtivemos:

Sem carvão: CAFEINA 3.50%
Com carvão: CAFEINA 3.49%

Para nós, esse resultado constituiu o término das operações, visto acharmos o alcalóide com suficiente gráu de pureza.

Técnica de S. COBERT — "5 gramas de Guaraná são pesadas num tubo de centrifugação de vidro. Juntam-se 5 cc. de hidróxido de amônea a 22 Bé e deixam-se durante 15 minutos em contácto remexendo sempre.

Procedendo a extrações com éter acético, homogeneisando sempre e empregando cada vez 25 cc. de líquido.

Após a centrifugação e decantação do líquido, num pequeno erlenmayer, distila-se o éter acético, tendo-se o cuidado de juntar 1/2 grama de parafina. Este resíduo é submetido três vezes a extração com água fervente (50 cc.), deixando digerir alguns minutos sobre o banho-maria. Remexem-se os líquidos de extração num beckér de 400 cc. e aquece-se à ebulição com tela de amianto.

Após o resfriamento, o filtrado é tratado com 20 cc. de uma solução de permanganato a 1%. Deixa-se 20 minutos em contácto e separa-se o manganês com ajuda de uma solução de água oxigenada a 12 volumes, tendo 1% de ácido acético glacial.

Aquece-se durante 15 minutos no banho-maria e filtra-se, tendo-se porem o cuidado de lavar o precipitado com água fervente. Após a evaporação, o resíduo é dessecado 15 minutos a 100°C.. Esgotar três vezes com 75 cc. de clorofórmio, cobrindo o beckér e colocando sobre a placa do banho-maria.

Filtra-se num recipiente tarado, lavando-se cada vez com 15 cc. de clorofórmio. O clorofórmio é distilado com muito cuidado e o resíduo posto a secar durante 30 minutos numa estufa a 100°C.. Passa-se para um dessecador onde permanece durante 6 horas, sendo então pesado".

Por esse processo não tivemos inicialmente um alcalóide puro. Os cristais apresentavam-se algo amarelados, denotando presença de impureza. Procedemos a purificação do resíduo quatro vezes, fizemos o exame de fluorescência para constatar as impurezas e posteriormente pesámos.

RESULTADO

Cafeina	3,98%

Após esta operação determinámos o seu ponto de fusão.

Técnica de UGLOW — SCHAPIRO — O princípio deste método é baseado no fenômeno da precipitação das matérias albuminóides, pigmento, resinas e outras substâncias, pelo hidróxido de cobre ao estado nascente, seguido da agitação do líquido em clorofórmio.

A marcha da operação é a seguinte:

"10 gramas de Guaraná em pó fino são aquecidas à ebulição durante 30 minutos, em 400 cc. de uma solução de carbonato de sódio a 4%.

O volume é mantido constante na ebulição pela adição de água.

Após o resfriamento do líquido a 60-70°C., as matérias tânicas, albuminóides, etc., são precipitadas por uma solução saturada de sulfato de cobre.

O resfriamento a 60-70°C. tem por finalidade tornar mais branda a reação de precipitação. A uma temperatura mais elevada o desenvolvimento de C02 é muito vivo e o líquido é projetado.

Continua-se a precipitação até o aparecimento de uma reação fracamente ácida ao turnesol.

Após um ensaio à parte, pode-se verificar si a reação de precipitação foi completa. Em seguida a massa total é transvasada para um balão de boca esmerilhada. O vaso onde foi feita a precipitação é lavado com água e introduzido num balão até 500 cc..

Após a agitação de maneira a deixar a solução homogênea, deixa-se o balão em repouso durante 20 minutos.

Retiram-se 300 cc. do líquido e agitam-se com 80 cc. de clorofórmio numa bola de decantação. Realizam-se 4 operações. Reunem-se as soluções clorofórmicas num balão tarado e distilam-se a uma temperatura que não passe de 60°C.. Secam-se à temperatura de 80°-90°C. e pesam-se. O peso multiplicado por 16,6 dá a porcentagem de Cafeina.

Esse processo nos satisfaz bastante. Primeiro, devido à rapidez e velocidade do trabalho. Segundo, por fornecer um alcalóide mais ou menos puro.

Como no processo anterior, procedemos o exame de fluorescência e observámos que o alcalóide não se apresentava totalmente

puro. Procedemos a purificação por duas vezes consecutivas. Após os ensaios de purificação, fizemos a verificação pela sua fluorescência, sendo esta satisfatória. Pesámos e calculámos.

RESULTADO

Cafeina	4,18%

Em seguida determinámos o seu ponto de fusão.

PROCESSO DO BENZOATO DE SÓDIO

"5 gramas do Guaraná foram misturadas a um décimo de seu peso de cal recentemente extinta. Juntam-se aos poucos 250 cc. de solução a 5% de benzoato de sódio, homogeneisando-se muito bem. Filtra-se, e o filtrado é alcalinizado com uma solução de carbonato de sódio.

Passa-se a solução para uma bola de bromo e extrae-se o alcalóide durante 4 vezes, com 50-60 cc. de clorofórmio. Passam-se as soluções clorofórmicas por uma cápsula tarada, evapora-se o clorofórmio, seca-se e pesa-se o alcalóide.

RESULTADO

Cafeina	3,74%

Determinámos o ponto de fusão e procedemos o exame de fluorescência e o cristalográfico.

Processo	*Ponto de fusão*	*Polarização rotatória*	*Cafeina em Grs. %*
Grandval-Lajouse, modificado por M. S. B. Penteado	235 — 236°C.	Oticamente inativo	3,50
Unglow-Schapiro	234 — 236°C.	Oticamente inativo	4,18
S. Gobert	232 — 233°C.	Oticamente inativo	3,98
Benzoato de sódio	236 — 237°C.	Oticamente inativo	3,74

De todos os processos, o que mais nos satisfaz, quer pelo tempo gasto na operação, quer seja por oferecer inicialmente um alcalóide mais puro e, ainda mais, por fornecer o alcalóide em teor mais elevado, foi o processo de Uglow-Sehapiro.

Pelo exame cristalográfico, pelo ponto de fusão, pelo comportamento polarimétrico, pelo exame espectro-absorção e outras verificações já podemos afirmar que o alcalóide encontrado no Guaraná é a Cafeina, ou seja Trimetil 1-3-7, dioxi 2-6 Purina.

— Os exames espectrográficos foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas e Instituto de Higiene de São Paulo.

Deixamos aquí os nossos agradecimentos pela acolhida carinhosa que nos foi dispensada pelos Drs. Adriano Marchini e Oscar Bergstron Lourenço, respectivamente, Diretor e Químico chefe do Departamento de Espectrografia, e aos Drs Geraldo Paula Souza, Borges Vieira e Alexandre Wancolle, Diretores e Químico chefe do Instituto de Higiene.

Em particular, consignamos os nossos agradecimentos aos Drs. Oscar Bergstron Lourenço e Alexandre Wancolle, pela orientação técnica que recebemos a propósito.

CONCLUSÕES

Do exposto, é lícito concluir:

1.º) Que o alcalóide existente no Guaraná *(Paullinia cupana)* é a propria Cafeina.

2.º) Que é notavel o teor em elementos contido no Guaraná, notadamente o Titânio e Fósforo.

Comparado o Guaraná ao Café, Mate e Chá, constata-se que é o Guaraná muito mais rico de elementos minerais do que aqueles.

3.º) Dos métodos empregados, o mais recomendável para a extração quantitativa da cafeina do Guaraná é o de Uglow-Schapiro.

SUMÁRIO

O autor começa por mostrar que a classificação botânica mais usada para a planta do guaraná é a *Paullinia cupana*.

Em seguida, faz um ligeiro histórico dos estudos realizados em algumas das substâncias químicas encontradas no guaraná,

principalmente sobre o corante em confronto com outros vegetais, e o alcalóide.

Mostra o autor a composição das cinzas, cuja análise foi feita pelo método espetrográfico, salientando a riqueza em elementos minerais, principalmente em Titânio e Fósforo. Estuda depois o guaraná com relação ao teor de Lípicos, Ácido Paulino-tânico, Nitrogênio total, etc..

Passa depois a estudar o alcalóide extraido do guaraná, sob o aspécto cristalográfico. Mostra ainda o referido autor que os espéctros de absorção, obtidos com o alcalóide extraido do guaraná e com cafeina quimicamente pura, são idênticos.

Estuda o alcalóide extraido do guaraná e cafeina quimicamente pura, sob o aspécto do ponto de fusão e fluorescência, verificando a coincidência de ambos.

Passa em seguida a dosar o alcalóide por vários métodos.

Conclue o Autor que o alcalóide do guaraná é a cafeina, e que o teor médio encontrado é 4,18 gr.%.

SUMMARY

The author begins by explaining that the botanic classification most commonly used for the "guaraná plant" is the *Paullinia cupana.*

Then he gives a historic outline of the studies about that specie and a few of the chemical substances found in it as well as the coloring materials in comparison with the other plants, and its alcaloides.

The analisis of the asher was made by the spectrographical process wich showed great richness in mineral substances, especially Titanius and Fosforus. The following studies were made as to the quantity of Lipides, Paulino tanic acid, the total quantity of nitrogen, etc..

He then studied the alcaloid extracted from the guaraná under a spectrographical view.

He also shows that the absorption specturm, obtained with the alcaloid extracted from the guaraná and with chemicaly pure cafein are indentical.

He studies the alcaloid extracted from the guaraná in comparison with chemicaly pure cafein noting the coincidence of fluorescence and melting point.

Next he doses the alcaloid by various methods.

The author concludes that the alcaloid from the guaraná is cafein and that the average quantity found is 4,18 gr.%.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Verfasser beginnt, indem er zeigt dass in der Botanik die guaraná-Pfanze als "*Paullinia cupana*" bezeichnet wird.

Darauf folgend macht er eine kleine, Beschreibung der Studien die germacht wurden, un die charactere der vers chiedenen chemischen Zysammensetzungen, die un guaraná gefundem werder zu bestimmen; haupsaechlich Studien des Farbstoffes und des Alcaloiden.

Der Verfasser zeigt die Zusammensetzung der Asche, deren analyse durch spectrografische methoden germacht wurde den Reichtun in mineralien, hauptsaechlich Titan und Phosphor, hervohebend.

Er beschreibt spaeter die guaraná-Pflanze in verhaeltniss zu den Fettstoffen, der Paulin-tanische Soeure, und im verhaeltniss Zum stickstoff.

Weiter studiert er das alcaloid das aus seiner christalografischen form.

Nach diesem abschnitt folgt eine Bechreibung des Absortions — Spectrums des guaraná-Alcaloiden, das dem Spectrum des Kafeins gleicht.

Der Verfasser zeigt das Verhaeltniss wzichen den alcaloiden des guaraná un Kafein in ihren Fusionspunkten und ihrer fluorescenz.

Dan folgt em Studium der verschiedenen Dosier-Methoden.

Er schliers indem er zeigt dass das Alcaloid der guaraná-Pflanze ist und im durschmiitt 4,18 gr.% des Gewchtes der Pflanze betraegt.

BIBLIOGRAFIA

Actos y trabajos de la Quarta Reunion de las Sesiones Químicas Argentinas, 1939,

Accepted foods and their Nutritional significance. American Medical Association.

BALLION, H. — Dictionnaire de Botanique, 3 vols.

CARNEIRO, PAULO E. DE BERREDO — Le Guaraná et *Paullinia cupana.*

CALVET, E. — Química General Aplicada, 4 vols.

GRIGNARD, V. — Traité de Chimie Organique.

HOEHNE — Plantas Medicamentosas e Venenosas do Brasil.

LEACH, A. and WINTON, A. — Food Inspection and Analysis, 1 vol.

ODDO, BERNARDO — Química Farmacêutica e Toxicológica, 2 vols.

RONDONI, P. — 1939, Compêndio de Bioquímica.

SAEZ, P. E. VITORIA — La Catalisis Química, 1 vol.

SHERMAN, HENRY C. — 1941 — Food Products, 1 vol.

THORPE, EDWARD — Enciclopédia de Química Industrial, 6 vols.

TERRA, BARROS, 1936, Química Orgânica Teórica.

ULLMANN, FRITZ — Enciclopédia de Química Industrial, 14 vols.

Boletim do I. P. T.