

Uso potencial de la goma de *Enterolobium cyclocarpum*

GLADYS LEÓN DE PINTO, MARITZA MARTÍNEZ, CARMEN CLAMENS Y A VERA

Centro de Investigaciones en Química de los Productos Naturales, Facultad de Humanidades y Educación, Universidad del Zulia. Apartado 526, Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

Enterolobium cyclocarpum (Jacq.) Griseb, conocido como "carocaró" en Venezuela, exuda goma copiosamente. La productividad gomosa es relativamente alta (11-13 g/mes/ espécimen) en árboles con riego. Esta goma contiene galactosa (40%), arabinosa (20%), ramnosa (10%) y ácidos urónicos (21%). El valor de la viscosidad límite intrínseca (100 ml/g), mucho mayor que la exhibida por la goma de *Acacia senegal* ("goma arábiga") (22 ml/g) y su solubilidad en agua son propiedades interesantes desde el punto de vista industrial. El estudio comparativo de los datos analíticos de este hidrocoloide en condiciones diferentes (cruda, pura, almacenada por seis meses y calentada a 100° C) no muestra diferencias analíticas significativas. La composición catiónica de la ceniza de la goma mostró altos contenidos de calcio, magnesio y sodio. No se detectó la presencia de plomo, cadmio y cobalto. Las propiedades descritas pueden conferirle aplicación industrial a la goma estudiada.

Palabras clave. *Enterolobium cyclocarpum*, Leguminosae, exudado, gomoso, hidrocoloide, heteropolisacárido ácido.

Potential use of *Enterolobium cyclocarpum* gum exudate

SUMMARY

Enterolobium cyclocarpum (Jacq.) Griseb., known as "caro-caró" in Venezuela, exudates gum copiously. The production of the gum of two watered specimens was relatively high (11-13 g/month/specimen). This gum contains galactose (40%), arabinose (20%), rhamnose (10%) and uronic acids (21%). The high viscosity limit (100 ml/g), higher than that reported for *Acacia senegal* gum ("gum arabic") (20 ml/g) and its solubility in water, are interesting properties. Comparison of analytical data of the hydrocolloid in different conditions (crude, pure, stored for six months and heated at 100° C) does not show any significant difference. The cationic composition of the ash from the gum shows high contents of calcium, magnesium and sodium. The presence of lead, cadmium and cobalt metals was not evidenced. The above properties may confer industrial application to the gum studied.

Key words. *Enterolobium cyclocarpum*, Leguminosae, gum exudate, hydrocolloid, acidic heteropolysaccharide.

Recibido el 17 de Agosto de 1995. Aceptado el 11 de Marzo de 1996

INTRODUCCIÓN

El género *Enterolobium* Mart. (Leguminosae-Mimosoideae), comprende alrededor de 10 especies del trópico y subtrópico americano. En Venezuela está representado por dos especies: *E. contortisiliquum* (Vell.) Morong y *E. cyclocarpum* (Jacq.) Griseb. ("caro-caro", "caro"). Este es un árbol grande, forrajero, de crecimiento rápido y con capacidad de sobrevivir en sitios muy secos, que produce goma fácilmente.

Las gomas o exudados gomosos son hidrocoloides que tienen amplia aplicación industrial (Klose and Glicksman, 1975; León de Pinto, 1979). Se han publicado las características fisicoquímicas de la goma producida por cinco especímenes venezolanos (León de Pinto y Ludovic de Corredor, 1986) y de una muestra colectada en Costa Rica (Anderson *et al.*, 1990). Recientemente se publicaron los rasgos estructurales de este polímero (León de Pinto *et al.*, 1994a).

Este trabajo compara las propiedades físico-químicas de la goma de *E. cyclocarpum* con las reportadas para la goma de *Acacia senegai*. Esta comparación puede servir como incentivo para la aplicación industrial de la goma estudiada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Origen. Colección y purificación de la muestra

La goma en estudio provino de 5 especímenes del Sector "Los Olivos" y 1 espécimen del Sector "La Limpia", Municipio Maracaibo, Zulia, Venezuela. La goma se colectó durante el primer trimestre de 1990 (período no lluvioso). La especie fue debidamente clasificada por el Dr. George S. Buntin, Instituto del Jardín Botánico, Maracaibo, Venezuela.

Se practicaron heridas a nivel del tronco y el material exudado se colectó semanalmente. Las heridas iniciales se removieron periódicamente, en el momento de la colección de la goma. El material exudado se separó manualmente de los pedazos de madera, se mantuvo a 35°C durante 3 días y se molió en un molino tipo martillo y cuchillo (Retch Muhle LB1-27). La goma se calienta a 35°C a fin de facilitar su molienda. La purificación de la goma se hizo por suspensión de la muestra (100,3 g) en agua destilada (3343 ml) durante 24 h. Se filtró a través de gasa y papel Whatman N° 41; se dializó en tubos de celofán SPECTRA/POR molecularporous membrane, Fisher Scientific) contra agua de chorro circulante por 48 h para eliminar impurezas de bajo peso molecular y finalmente, se obtuvo el polisacárido puro (29,4 g) por liofilización.

Métodos generales

Los métodos analíticos usados en el estudio de los exudados gomosos se han publicado previamente (Martínez *et al.*, 1992). El exudado gomoso de cada espécimen se analizó separadamente. La determinación de nitrógeno se llevó a cabo en un analizador elemental Perkin-Elmer. La rotación específica, en medio acuoso, se determinó en un polarímetro ATAGO POLAX-D. La medida de la viscosidad intrínseca (ml/g) se llevó a cabo por el método isoiónico en un viscosímetro Ubbelohde (Uribe y Mehrenberguer, 1980). La composición catiónica de la ceniza de la goma se determinó por espectroscopia de AA.

La composición de azúcares se determinó, posterior a la hidrólisis con H₂SO₄ 0.5M. El hidrolizado se neutralizó con carbonato de bario, filtró y se redujo a pequeño volumen. La separación cromatográfica se hizo en papel Whatman (N° 1 y 3MM) con la ayuda de los sistemas apropiados de solventes (v/v): a) ácido acético, acetato de etilo, ácido fórmico, agua (3:18:1:4); b) benceno, 1-butanol, piridina, agua (1:5:3:3, capa superior); c)

etanol, ácido clorhídrico (0.1 M), 1-butanol (10:5:1). Antes de usar el solvente (c), los papeles se sumergieron en una solución 0.3 M de ortofosfato dibásico de sodio y se secaron al aire. Se comparó el comportamiento de los monosacáridos con patrones auténticos. Se usó como revelador clorhidrato de anilina en una mezcla de 2-propanol-agua (1:1). La cuantificación de los azúcares se hizo por el método del fenol-sulfúrico (Dubois *et al.*, 1956).

La identificación de los taninos condensados se hizo por adición directa de los reactivos de Porters (Porter, 1989).

Productividad de la goma

La productividad de la goma se evaluó en dos especímenes ubicados en el Sector "Los Olivos", Maracaibo, Venezuela. Se determinó el rendimiento de la goma (g/mes/espécimen) en un período no lluvioso (Mayo, Junio, Julio y Septiembre de 1994) y se estimuló su producción mediante la práctica de una herida por árbol a nivel del tronco, la cual se removió semanalmente. La goma exudada se colectó cada semana; se pesó y almacenó, a temperatura ambiente, en un recipiente seco y cerrado herméticamente.

Solubilidad

Se prepararon soluciones acuosas de goma cruda (1-6%), previamente molida, a temperatura ambiente y con agitación mecánica y se midió el tiempo requerido para la

disolución. Este parámetro se evaluó en gomas colectadas una semana después de la práctica de la herida y en goma expuesta al sol por un tiempo superior a los 15 días.

Preparación del polímero de autohidrólisis

La goma original (1,0 g), muestra 2, colectada en el Sector La Limpia, se disolvió en agua destilada (87,5 ml) y se colocó en baño de María durante 120 h. Se dializó en agua destilada (24 h), para colectar e identificar los monosacáridos removidos durante el proceso, y luego contra agua de chorro circulante (48 h) para asegurar la eliminación de los compuestos de bajo peso molecular. El dializado en agua destilada de alícuotas tomadas durante el proceso de la preparación se redujo en volumen y se analizó por cromatografía de papel. El polímero resultante del proceso de autohidrólisis se obtuvo por liofilización (0,73 g).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Enterolobium cyclocarpum, especie autóctona, produce goma en cantidades apreciables; el rendimiento promedio para dos especímenes, ubicados en un área cercana, que recibían riego regularmente, fue relativamente elevado (11-14 g/mes/espécimen, Tabla 1). La productividad de goma observada para esta especie es alta si se considera que la exudación se estimuló por la práctica de

Tabla 1. Rendimiento de la goma de *Enterolobium cyclocarpum*.

Yield of *Enterolobium cyclocarpum* gum.

Especímen	Mes				
	1	2	3	4	X
A	12,47	13,87	8,10	10,74	11,30
B	13,20	15,26	12,80	11,32	13,14

una herida en especímenes que no tenían las condiciones adversas (limitación de riego, elevación de terreno, múltiples heridas y suelos pobres) que coadyuvan a la producción de la goma. Se ha reportado para la *Acacia senegal* una productividad de 2 kg/año, pero en condiciones adecuadas y por la estimulación múltiple de varias heridas por árbol.

La goma contiene galactosa, arabinosa, ramnosa, ácido glucurónico y su 4-O-metil derivado, (Tabla 2). El estudio comparativo de los datos analíticos de la goma pura, obtenida del polímero sin almacenar, muestras 1 y 2, no mostró diferencias analíticas significativas, como se esperaba, porque provienen de árboles que han crecido en áreas cercanas que tienen el mismo tipo de suelo. Por otra parte, la goma cruda (sin purificar), almacenada por seis meses, (muestra 3), exhibe parámetros analíticos comparables a los anteriores, a excepción del mayor contenido de ceniza y la presencia de taninos. El alto con-

tenido de ceniza podría atribuirse a los óxidos de los metales que neutralizan los ácidos urónicos constituyentes del polisacárido y a otras impurezas capaces de formar óxidos. La muestra 4, obtenida por purificación de la goma cruda almacenada por 6 meses, presenta parámetros analíticos comparables a las otras también puras, obtenidas de gomas crudas sin almacenar, es decir, de los polímeros recién exudados. La poca variación observada en los parámetros analíticos de las muestras cruda y purificada sugiere que la especie exuda un polímero básicamente constituido por el polisacárido, el cual experimenta pocas variaciones en sus propiedades si se almacena en un recipiente seco, hermético y a temperatura ambiente (25°C).

La estabilidad de la estructura del polímero se corroboró con la preparación del polímero de autohidrólisis (73%) a partir de la muestra 2. La composición de azúcares de este polímero y de la goma original no tiene variación.

Tabla 2. Datos analíticos de las gomas de *Enterolobium cyclocarpum* y *Acacia senegal*.

Analytical data of Enterolobium cyclocarpum and Acacia senegal.

Parámetros	<i>E. cycloporum</i>					<i>A. senegal</i>
	1	2	3	4	5	
Humedad (%)	11,1	11,4	15,2	16,3	11,6	—
Cenizas (%)	3,9	4,0	9,0	4,3	6,9	4,1
Nitrógeno (%)	0,18	0,19	0,28	0,24	0,26	0,33
Proteína derivada (%)	1,13	1,19	1,72	1,52	1,60	2,20
Taninos (%)	0	0	0,25	0	0	0
Rotación específicas (grados)	-70	-70	-73	-75	+40	-30
Viscosidad intrínseca (ml/g)	99	100	100	100	67	17
Peso equivalente (g)	832	840	902	840	950	1040
Ácidos urónicos (%)	23	21	20	21	19	17
Azúcares neutros después de la hidrólisis (%)						
Galactosa	46	46	49	54	49	37
Arabinosa	20	17	12	20	22	24
Ramnosa	11	13	14	10	12	14

Los datos analíticos, corregidos por humedad, corresponden a las gomas puras obtenidas de gomas crudas sin almacenar (1,2); goma cruda (3) almacenada por seis meses, goma pura (4) obtenida de (3) y el polímero de autohidrólisis (5) obtenido de (2). Los datos de la muestra (1) son valores promedio de cinco especímenes.

nes significativas desde el punto de vista analítico, (Tabla 2). Esta poca variación es un indicador de la estabilidad del polímero, como se evidenció por la presencia, como trazas, de ramnosa y arabinosa, en el análisis del dializado en agua destilada de alícuotas tomadas durante el proceso de preparación del mismo.

La mayoría de los parámetros analíticos de las muestras venezolanas de *E. cyclocarpum* no difieren apreciablemente de los valores publicados de la goma de *Acacia senegal* ("goma arábica") (Anderson and Weiping, 1990). La viscosidad límite de la goma en estudio es mayor que la exhibida por la "goma arábica". El estudio reológico de las dispersiones acuosas de las gomas de *E. cyclocarpum* y *A. senegal* indica que su comportamiento se hace equivalente a concentraciones de 0,75% y 20%, respectivamente (Avila de Avila *et al.*, 1994).

Los estudios de solubilidad en agua demostraron que se pueden preparar solucio-

nes (1-6%) con agitación mecánica en un tiempo relativamente corto (40 min). Se observó que la solubilidad disminuye apreciablemente, si la goma, después de exudada, se expone al sol por un tiempo superior a los 15 días. Este hecho podría estar asociado a procesos de postpolimerización, los cuales se favorecen en las condiciones drásticas (alta temperatura y ambientes secos).

La goma arábica, hidrocoloide de gran aplicación industrial, es más soluble que la goma de *E. cyclocarpum*, pero la alta viscosidad de ésta permite lograr el efecto deseado, en una industria determinada, con un peso mínimo de muestra.

La composición catiónica de la ceniza de la goma de *E. cyclocarpum*, Tabla 3, muestra altos contenidos de calcio, magnesio y sodio, como se ha reportado para la "goma arábica" (Anderson and Weiping, 1990) y para otros polímeros afines (Anderson *et al.*, 1990; León de Pinto *et al.*, 1994b). El bajo contenido de taninos y la ausencia de plomo son interesan-

Tabla 3. Composición catiónica de la ceniza de las gomas de *Enterolobium cyclocarpum* y *Acacia senegal*.

Cationic composition of the ash from *Enterolobium cyclocarpum* and *Acacia senegal* gum exudates.

	µg/g ceniza (550 °C)		
	<i>E. cycloporum</i>		<i>A. senegal</i>
	1	2	
Aluminio	1,74	—	—
Calcio	377,1	8,8	235,37
Cadmio	0	0	0
Cobalto	0	<5	0
Cromo	0,034	<5	0,049
Cobre	0,144	0,021	0,029
Hierro	0,679	0,225	0,105
Magnesio	43,3	10,170	482,5
Níquel	0,165	0,002	0,005
Potasio	6,6	468,75	193,7
Plomo	0	0	0,003
Sodio	17,5	3,230	0,781
Silicio	7,97	0	0

1 = Especimen de Venezuela (Anderson and Weiping, 1990); 2 = Especimen de Costa Rica (Anderson *et al.*, 1990)

tes para su uso en la industria alimentaria y en la tecnología farmacéutica. Recientemente, se han obtenido resultados halagadores con la goma en estudio relativos a su capacidad estabilizadora de emulsiones en sistemas heterogéneos (Avila de Avila *et al.*, 1994). Las investigaciones realizadas en otras gomas de fácil obtención (Martínez *et al.*, 1992; León de Pinto *et al.*, 1993a; León de Pinto *et al.*, 1993b; León de Pinto *et al.*, 1993c; León de Pinto *et al.*, 1994b) y la demanda industrial de estos hidrocoloides justifican el aprovechamiento racional de estos recursos naturales.

CONCLUSIONES

Las características discutidas de *E. cyclocarpum* son interesantes para ensayar su aplicación en industrias que consumen goma como materia prima. La facilidad de propagación de la especie estudiada en sitios muy secos (Aristeguieta, 1973) y su capacidad productora de goma son factores importantes para que se desarrollen estrategias que faciliten su uso. Por otra parte, esta especie se podría aprovechar para propósitos de reforestación y como fijadora de nitrógeno del suelo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humánico (CONDES), Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela, por el financiamiento recibido para el desarrollo de las investigaciones sobre exudados gomosos de especies autóctonas y/o altamente diseminadas en Venezuela.

BIBLIOGRAFÍA

- Anderson DMW and W Welpling (1990) *Acacia* gum exudates from Somalia and Tanzania: the *Acacia senegal* complex. *Biochemical Systematics and Ecology* 18: 413-418.
- Anderson DMW, W Welpling and GP Lewis (1990) The composition and properties of eight gum exudates (Leguminosae) of American origin. *Biochemical Systematics and Ecology* 18: 39-42.
- Aristeguieta L (1973) Familias y géneros de los árboles de Venezuela. Instituto Botánico, Ministerio de Agricultura y Cría, 384 pp.
- Avila de Avila G, D Attias de Galindez y G León de Pinto (1994) Propiedades físicas del exudado gomoso de *Enterolobium cyclocarpum* y su aplicación en la industria farmacéutica. *Acta Científica Venezolana* 45: 71-74.
- Dubois M, KA Gilles, PA Hamilton, PA Rebers and F Smith (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substance. *Analytical Chemistry* 28: 350-356.
- Klose R and M Glucksmann (1975) Gums. *Handbook of Food Additives*. DE Academic Press, 2nd. De. 295-358.
- León de Pinto G (1979) Analytical and structural studies of plant polysaccharides. *PhD Thesis*, Edinburgh University. 133 pp.
- León de Pinto G y A Ludovic de Corredor (1986) "Estudio analítico de los exudados gomosos provenientes de la especie *Enterolobium cyclocarpum*" *Acta Científica Venezolana* 37: 92-93.
- León de Pinto G, M Martínez, A Ludovic de Corredor, C Rivas and E Ocando (1994a) Chemical and ¹³C-NMR studies of *Enterolobium cyclocarpum* gum and its degradation products. *Phytochemistry* 37: 1311-1315.
- León de Pinto G, M Martínez, S Ortega, N Villavieja and L Borjas (1993a) Comparison of gum specimens from *Acacia tortuosa* and other Gummiferae species. *Biochemical Systematics and Ecology* 21: 795-797.
- León de Pinto G, M Nava, M Martínez and C Rivas (1993b) Gum polysaccharides of nine specimens *Laguncularia racemosa*. *Biochemical Systematics and Ecology* 21: 463-466.
- León de Pinto G, N Paz de Moncada, M Martínez, O Gutiérrez de Gotera, C Rivas and E Ocando (1994b) Composition of *Pereskia guamacho* gum exudates. *Biochemical Systematics and Ecology* 22: 291-295.
- León de Pinto G, O Rodríguez, M Martínez and C Rivas (1993c) Composition of *Cercidium praecox* gum exudates. *Biochemical Systematics and Ecology* 21: 297-300.
- Martínez M, G León de Pinto and C Rivas (1992) Composition of *Acacia macracantha* gum exudates. *Phytochemistry* 31: 535-536.
- Porter LJ (1989) Tannins in: *Methods in Plant Biochemistry: Volume I Plant Phenols*. ED Academic Press, London, U.K. 389-420.
- Uribe M y PY Mehrenberenguer (1980) Los polímeros: síntesis y caracterización. ED Limusa, Méjico. 213 pp.