

**POLISSACARÍDEOS DE FRUTOS DO CAMBUÍ  
(MYRCIARIA TENELLA, BERG)**

**POLYSACCHARIDES OF CAMBUÍ FRUITS  
(MYRCIARIA TENELLA, BERG)**

**Lúcia Cristina Vriesmann<sup>1</sup>, Carmen Lúcia de Oliveira Petkowski<sup>2</sup>,  
Paulo Irajara Borba Carneiro<sup>3</sup>, Eliana Beleski Borba Carneiro<sup>4</sup>**

- <sup>1</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Farmácia, Campus em Uvaranas, Ponta Grossa, PR
- <sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná - UFPR, Centro Politécnico, Curitiba, PR
- <sup>3</sup> Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Química, Campus em Uvaranas, Ponta Grossa, PR
- <sup>4</sup> Autor para contato: Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Departamento de Química, Campus em Uvaranas, Ponta Grossa, PR, Brasil; (42) 3220-3063; e-mail: ebeleski@uol.com.br

*Recebido para publicação em 04/10/2004*

*Aceito para publicação em 25/11/2004*

**RESUMO**

Após inativação enzimática e remoção de lipídeos (33 %), os frutos triturados de cambuí (*Myrciaria tenella*) foram submetidos a extrações seqüenciais com água (25 °C), EDTA 2 % (25 °C), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 mmol.L<sup>-1</sup> (6 °C e 25 °C) e KOH 2 mol.L<sup>-1</sup> (25 °C). Os polissacarídeos provenientes das diferentes extrações foram caracterizados quanto à composição de açúcares neutros e teor de açúcares ácidos. Os altos teores de ácidos urônicos, arabinose e galactose observados para as frações extraídas com água, EDTA e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, indicam que estas são constituídas por pectinas, sendo a fração aquosa a de maior rendimento. Os extratores EDTA e água solubilizaram principalmente substâncias pécticas da lamela média, pois o alto teor de ácidos urônicos em ambas as frações é consistente com a presença de polissacarídeos essencialmente lineares. Porém, as pectinas extraídas com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentam alta razão de açúcares neutros para ácido galacturônico, indicando tratar-se de polissacarídeos altamente ramificados, usualmente em ligações covalentes cruzadas com a parede celular. Os resultados indicam que o método de extração utilizado foi eficiente no fracionamento das pectinas de diferentes domínios da parede celular. A extração alcalina removeu hemicelulose, cuja composição monossacarídica sugere a presença de arabinoxilana.

Palavras-chave: cambuí, *Myrciaria tenella*, pectinas, polissacarídeos

## ABSTRACT

After enzymatic inactivation and removal of lipids (33 %), the milled fruits of cambuí (*Myrciaria tenella*) were submitted to sequential extractions with water (25 °C), 2 % EDTA (25 °C), 50 mmol.L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6 °C e 25 °C) and then 2 mol.L<sup>-1</sup> KOH (25 °C). The monosaccharide composition of neutral sugar and the content of uronic acids were determined for each polysaccharide fraction. The high contents of uronic acids, arabinose and galactose obtained for fractions extracted with water, EDTA and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, suggest the presence of pectins. The highest yield was obtained with water extraction. EDTA and water solubilize mainly pectic substances from the middle lamellae, since the high content of galacturonic acid in both fractions is in accordance with the fact of the polysaccharide being essentially linear. Nevertheless, the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> soluble pectin presented a higher level of neutral sugars in relation to the ratio of galacturonic acid, indicating that it was more highly branched, usually covalently cross-linked to the cell wall. The results show that the extraction method was able to separate pectins from different cell-wall domains. The alkaline extraction removed hemicelluloses from the cell wall, and its monosaccharide composition suggests the presence of an arabinoxylan.

Key words: cambuí, *Myrciaria tenella*, pectins, polysaccharides

## 1. Introdução

A textura de frutos e outros vegetais durante o crescimento, amadurecimento e armazenamento é fortemente influenciada pela quantidade e natureza das pectinas presentes. Alterações importantes, desejáveis ou não das propriedades de frutas e produtos vegetais durante estocagem e processamento (tratamentos térmicos, moagem, extração, filtração, clarificação, etc) estão relacionados a alterações dos componentes pécnicos. Enzimas endógenas e exógenas podem apresentar importantes funções neste fenômeno (Pilnik, 1990).

As pectinas, além de estarem envolvidas em muitos aspectos da fisiologia e patologia vegetal, são importantes comercialmente devido às suas propriedades geleificantes, sendo muito utilizadas em alimentos ácidos por apresentarem estabilidade a baixos valores de pH (May, 1990; Rolin, 1993).

Dados experimentais sugerem que as pectinas podem ter propriedades terapêuticas, uma vez que o seu consumo poderia reduzir os níveis de colesterol total e LDL, além de modelar a resposta glicêmica (Baker, 1994).

Os polissacarídeos da parede celular podem ser

obtidos através de uma série de extrações de severidade crescente. As pectinas da lamela média apresentam ramificações curtas e maior solubilidade, podendo ser extraídas com água ou agentes quelantes. Pectinas da parede celular primária são mais ramificadas do que as anteriores e apresentam cadeias laterais longas, necessitando de um sistema extrator mais severo para sua liberação da parede celular, onde estabelecem ligações covalentes (McCann e Roberts, 1991).

No Brasil existe abundância de frutos, muitos dos quais não são coletados, e se perdem nos campos. Neste trabalho investigou-se os polissacarídeos presentes nos frutos do cambuí (*Myrciaria tenella*, Berg.), espécie nativa do Sul do Brasil. O cambuí é uma árvore pertencente à família Myrtaceae. Ocorre desde Minas Gerais até ao Rio Grande do Sul, apresentando de 4 a 6 metros de altura. Seus frutos são bagas globosas, glabras e brilhantes, de cor vermelha ou violácea escura quando maduras, contendo uma ou duas sementes. Floresce nos meses de novembro-dezembro, produzindo frutos que amadurecem de janeiro a março. A árvore é ornamental, servindo para o paisagismo. Sua madeira é empregada para moirões, cabos de ferramentas, caibros para barracões e tam-

bém como lenha (Lorenzi, 2000).

Os objetivos deste estudo foram a caracterização dos frutos do cambuí e a utilização destes como fontes de polissacarídeos.

## 2. Materiais e métodos

Os frutos foram coletados em fase inicial de maturação (dezembro e janeiro) na cidade de Carambeí (PR). Para minimizar o tempo de exposição à temperatura ambiente, os frutos foram processados logo a seguir à coleta.

Determinou-se o diâmetro e a massa média dos frutos, além do pH da polpa. O teor de lipídeos foi determinado após extração com hexano, em aparelho de Soxhlet, seguido de pesagem após remoção do solvente. O teor de proteínas foi determinado por titulação indireta pelo Método de Kjeldahl.

Os frutos foram triturados com etanol e mantidos por 20 minutos sob refluxo, para inativação das enzimas endógenas. Após resfriamento, o material foi centrifugado, obtendo-se o extrato (E-I) (composto por monossacarídeos e oligossacarídeos) e o resíduo insolúvel em álcool (R-I). Ambos foram deslipidificados com solução extratora apolar (tolueno:etanol, 2:1 v/v).

O resíduo R-I foi submetido a extrações sequenciais com diferentes soluções, para a extração dos polissacarídeos. Utilizou-se H<sub>2</sub>O (25° C, 4h), solução de EDTA 2% (25° C, 6 h), soluções de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50 mmol.L<sup>-1</sup> contendo NaBH<sub>4</sub> 10 mmol.L<sup>-1</sup> (6° C, 4 h) e à temperatura ambiente (25° C, 4 h) para extração de pectinas. As hemiceluloses foram extraídas com solução de KOH 2 mol.L<sup>-1</sup> (10° C, 2,5 h) em presença de NaBH<sub>4</sub>.

Os extratos obtidos foram neutralizados, dialisados, concentrados, precipitados com dois volumes de etanol, centrifugados e secos a vácuo.

Determinou-se o rendimento das frações em relação ao R-I, bem como os teores de açúcar total pelo método do fenol-ácido sulfúrico (Dubois *et al.*, 1956) e de ácidos urônicos pelo método do *meta*-hidroxibifenil (Blumenkrantz e Asboe-Hansen, 1973).

Os polissacarídeos foram hidrolisados com áci-

do trifluoroacético 1 M (5h, 100° C); os hidrolisados foram evaporados, os resíduos foram reduzidos com NaBH<sub>4</sub> e os produtos foram acetilados com piridina:anidrido acético (1:1 v/v, 16 h a 25° C). Os acetatos de alditóis resultantes foram analisados por GLC (cromatografia líquido-gasosa), utilizando-se um Cromatógrafo Gasoso HP modelo 5890 S II (FID injetor à temperatura de 250° C), coluna capilar DB-210 (0,25 mm d.i. x 30 m) e nitrogênio como gás de arraste.

## 3. Resultados e discussão

Os frutos do cambuí (*Myrciaria tenella*) apresentaram diâmetro médio de 0,6 cm, massa média de 0,137 g e polpa ácida (pH 4,8). Apresentam quantidades significativas de lipídeos (33%) e de proteínas (7,6%) em base de fruto seco.

Os polissacarídeos dos frutos foram solubilizados por extrações sequenciais com água, EDTA, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e KOH aquoso. Os três primeiros reagentes foram escolhidos por sua eficiência em solubilizar polímeros em condições que minimizam degradações e porque permitem distinguir frações da parede celular ligada de modo covalente e não covalente. Deste modo, os polissacarídeos aniônicos, com poucas ramificações, em ligação não covalente com a parede celular, foram extraídos pela água e enquanto que os ligados com Ca<sup>+2</sup> e por interações estéricas, foram extraídos com EDTA. Ambas as extrações solubilizam pectinas de lamela média. Pectinas de parede celular primária, que são mais ramificadas que as de lamela média e apresentam longas cadeias laterais, foram extraídas com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 10° C e a 25° C, sistema extrator mais severo, que permite a liberação das pectinas ligadas covalentemente à parede celular. As hemiceluloses, que estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio com as fibras de celulose (Raven *et al.*, 2001), foram extraídas com KOH 2 mol.L<sup>-1</sup>.

O rendimento das frações, em relação ao R-I, conforme a Tabela 1, variou de 0,3 a 4,1 % e a fração extraída com água foi a que apresentou maior rendimento.

De modo geral, as frações apresentaram quan-

tidades significativas de açúcar total, cujo teor ficou compreendido entre 43,7 e 78,8%, e de ácidos urônicos, cujos valores situaram-se entre 25,7 e 56,2%. Esses valores são condizentes com a presença de pectinas. Merece destaque a fração E-III, extraída com EDTA,

que apresentou 78,8% de açúcar total e 56,2% de ácidos urônicos.

A análise em GLC permitiu identificar e quantificar os monossacarídeos neutros presentes em todas as frações, conforme a Tabela 2.

**Tabela 1 -** Rendimento e composição das frações obtidas por extrações sequenciais a partir dos frutos do cambuí (*M. tenella*).

Frações	Rendimento <sup>1</sup>	Açúcar total <sup>2</sup>	Ác. Urônicos <sup>3</sup>
	%		
E-II (H <sub>2</sub> O)	4,1	44,4	45,5
E-III (EDTA)	2,3	78,8	56,2
E-IV (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 6° C)	0,3	68,1	25,7
E-V (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 25° C)	0,8	70,0	35,2
E-VI (KOH)	1,6	43,7	27,5

(1): em relação ao R-I.

(2): determinado pelo método do fenol-ácido-sulfúrico (Dubois *et. al.*, 1956).

(3): determinado pelo método de Blumenkrantz e Asboe-Hansen, 1973.

**Tabela 2 -** Composição monossacarídica<sup>1</sup> das frações obtidas pelas extrações sequenciais dos frutos do cambuí (*M. tenella*).

Frações	Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Ác. Urônicos <sup>2</sup>
E-II	3.6	0.2	26.7	8.7	1.0	12.0	2.3	45.5
E-III	1.9	0.3	10.5	5.5	nd	8.4	17.2	56.2
E-IV*	4.8	0.5	40.7	8.7	1.1	15.3	3.2	25.7
E-V*	2.3	0.2	41.2	3.5	0.6	12.1	4.9	35.2
E-VI*	3.5	1.8	23.8	19.3	0.4	12.1	11.6	27.5

(1): determinada por GLC, mol%.

(2): determinado pelo método de Blumenkrantz e Asboe-Hansen, 1973.

(\*): extrações alcalinas.

A análise da Tabela 2 permite observar que os componentes qualitativos são os mesmos em todas as frações. A fração hidrossolúvel (E-II) apresenta 45,5% de ácidos urônicos. As frações E-II a E-V são consti-

tuidas por pectinas, o que pode ser evidenciado pelas quantidades consideráveis de ácidos urônicos, arabinose e galactose. A fração E-VI, obtida por extrator mais agressivo, é uma fração hemicelulósica, o que pode

ser constatado pelas quantidades significativas de arabinose e xilose presentes.

Pectinas em ligações não covalentes com a parede celular, ligadas por  $\text{Ca}^{2+}$ , foram solubilizadas com EDTA e apresentaram 56,2% de ácidos urônicos. O alto teor de ácidos urônicos em ambas as frações é consistente com polissacarídeos que apresentam extensas regiões não ramificadas, típicas da lamela média (McCann e Roberts, 1991). As pectinas em ligação covalente com a parede celular foram extraídas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , reagente que cliva as ligações éster interpoliméricas, e apresentaram cerca de 30% de ácidos urônicos. As pectinas extraídas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  apresentaram elevados teores de açúcares neutros, especialmente arabinose e galactose, indicativo da presença de arabinanas e galactanas como cadeias laterais. Apresentaram também elevadas razões ramnose: ácidos urônicos, indicando que estas frações são extensamente ramificadas, uma vez que a ramnose se constitui em pontos de ramificação das pectinas. As hemiceluloses, que estabelecem múltiplas ligações de hidrogênio com as fibras de celulose, necessitam de um agente extrator mais agressivo (Redgwell e Selvendran, 1986). Neste trabalho utilizou-se solução de KOH para a extração de uma arabinoxilana ácida.

#### 4. Conclusões

As pectinas da parede celular do cambuí foram extraídas seqüencialmente com água, EDTA e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Os dois primeiros reagentes solubilizaram polissacarídeos da parede celular, ligadas de modo não covalente. As frações assim obtidas apresentaram teores de ácidos urônicos superiores às demais. As pecti-

nas que estabelecem ligações covalentes com a parede celular foram extraídas com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , correspondendo a polímeros altamente ramificados, o que foi constatado por menores teores de ácidos urônicos e elevados teores de açúcares neutros. A utilização de extrações seqüenciais de severidade crescente permitiu obter subfamílias de pectinas.

#### REFERÊNCIAS

- 1 BAKER, R.A. Potential dietary benefits of citrus pectin and fiber. **Food Technol.**, v. 11, p.133-138, 1994.
- 2 BLUMENKRANTZ, N.; ASBOE-HANSEN, G. New method for quantitative determination of uronic acids. **Anal. Biochem.**, v. 54, p. 484-489, 1973.
- 3 DUBOIS, M; GILLES, K. A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Anal. Chem.**, v. 28, p. 350-356, 1956.
- 4 LORENZI, H. Árvores Brasileiras. 3. ed. São Paulo: **Plantarum**, v.1, p.264, 2000.
- 5 MAY, C. D; Industrial pectins: sources, production and applications. **Carhydr. Polym.**, v.12, p.79-99, 1990.
- 6 McCANN, M. C; ROBERTS, K. in: **The cytoskeletal basis of plant growth and form**, Academic Press, p. 109-129, 1991.
- 7 PILNIK, W. **Pectins: a many splendoured thing**. Gums and Stabilizers for the Food Industry, Oxford: IRL Press, Oxford, 1990.
- 8 RAVEN, P. H.; EVERT, R. F; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**, 6. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, p. 61-71, 2001.
- 9 REDGWELL, R. J; SELVENDRAN, R. R., Structural features of cell-wall. Polysaccharides of onion *Allium cepa*. **Carbohydr. Res.**, v. 157, p.183- 199, 1986.
- 10 ROLIN, C. In: Whistler, R. L.; BeMiller, J. N. **Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivates**. 3<sup>rd</sup> ed. San Diego: Academic Press, p.257-293, 1993.