

01

Circular
TécnicaBrasília, DF
Novembro, 2009

Autores

Sílvia Belém Gonçalves
Eng. Química, Dra.,
Pesquisadora, Embrapa
Agroenergia, silvia.
belem@embrapa.br.

Simone Mendonça
Farmácia, Dra.,
Pesquisadora, Embrapa
Agroenergia,
simone.mendonca@
embrapa.br.

Bruno Galvéas Laviola
Agrônomo, Dr.,
Pesquisador, Embrapa
Agroenergia, bruno.
laviola@embrapa.br.

Substâncias Tóxicas, Alergênicas e Antinutricionais Presentes no Pinhão-manso e seus Derivados e Procedimentos Adequados ao Manuseio.

Resumo

A procura de fontes alternativas para a produção de biodiesel encontra como alternativa o pinhão-manso, que apresenta um teor elevado de óleo de excelente qualidade para a produção desse bicomcombustível. Estudos demonstram que o grão de pinhão-manso é tóxico, e por sua vez os seus derivados, torta e óleo, também apresentam substâncias que causam danos à saúde, tanto de seres humanos quanto de animais de interesse zootécnico (bovinos, caprinos, ovinos, peixes, etc...). O aproveitamento da torta de pinhão-manso para arração animal, da mesma forma como ocorre com o farelo de soja, geraria importante renda e contribuiria para viabilizar economicamente a cultura. Contudo para se conduzir pesquisas envolvendo o pinhão-manso são necessários conhecimentos a respeito de como manipular tanto o pinhão-manso quanto seus derivados. O presente trabalho apresenta os cuidados especiais que devem ser tomados ao se manusear os frutos do pinhão-manso e seus derivados (torta e óleo), demonstrando que a utilização de equipamentos individuais de proteção é necessária para evitar riscos e problemas à saúde humana.

Palavras-chave: Biodiesel; *Jatropha curcas* L.; manuseio de derivados; toxidez.

Introdução

O Plano Nacional de Agroenergia (OLIVEIRA e RAMALHO, 2006) apresenta destaque particular para a produção de biodiesel. Entre as diversas fontes de óleo que vêm sendo avaliadas, atenção especial está sendo dada ao pinhão-manso, (*Jatropha curcas* L.). No setor produtivo, esta cultura tem se tornado atrativa principalmente devido ao seu alto potencial de rendimento. Enquanto a soja produz cerca de 500 kg óleo/ha, o pinhão-manso tem potencial para produção de 1500 kg óleo /ha. O óleo de pinhão-manso está presente principalmente no albúmen dos frutos. Cada fruto de pinhão-manso pesa aproximadamente 0,75g e o albúmen representa cerca de 65% da massa total do mesmo. Quanto à composição química, o albúmen contém 27-32% de proteína e 58-60% de lipídeos (MAKKAR et al., 1998).

A torta resultante da extração do óleo dos frutos de pinhão-manso constitui excelente adubo orgânico, rico em nitrogênio, fósforo e potássio. No entanto, poder-se-ia dar esta destinação às cascas dos frutos e das sementes, aproveitando a torta rica em proteína (53-63%) para uma aplicação de maior valor agregado. O alto teor de proteína da torta a torna útil como um potencial suplemento protéico, altamente nutritivo para ração animal. A proteína é rica em aminoácidos sulfurados e, exceto pela lisina, os teores de todos outros aminoácidos essenciais atendem ao padrão sugerido pela FAO. No entanto, para viabilizar o uso desse co-produto para a nutrição animal é necessário que os componentes tóxicos sejam removidos (ADERIBIGBE et al., 1997; MAKKAR et al., 1998).

A composição da torta pode variar em função do modo de extração (prensa mecânica ou extração com solvente) e se o grão for previamente descascado antes da extração do óleo. Estudos sobre a composição da torta de pinhão-manso demonstraram que o teor de proteína da torta parcialmente desengordurada PD, proveniente de prensagem, é de cerca de 46%, enquanto que na torta totalmente desengordurada (por solvente) varia entre 48% (PANIGRAHI et al., 1984) e 56-61% (ADERIBIGBE et al., 1997). Nota-se que o farelo de soja comercial apresenta teor de proteína de cerca de 46%. O teor de cinzas, no entanto, é maior na torta de pinhão-manso desengordurada (9-12%) do que na torta de soja (6%), enquanto o valor calórico, é similar para ambas (ADERIBIGBE et al., 1997). Ainda não existem dados sobre a caracterização das tortas de pinhão-manso disponíveis no mercado brasileiro, já que ainda não existem no país extrações comerciais de óleo dessa euforbiácea.

Diversos estudos com seres humanos e com animais, ruminantes (bovinos e caprinos) ou não (camundongos, ratos, frangos, peixes), demonstraram que os grãos são tóxicos (ADAM, 1974; AHMED e ADAM, 1979a, b; LIBERALINO et al., 1988, EL BADAWI et al., 1992). Nesses trabalhos foram testadas doses agudas de 2,5g/kg/dia e crônicas 0,025g/kg/dia de torta durante 14 dias, sendo que, mesmo o tratamento de menor dose testado, levou todos os animais à morte. Os primeiros sinais observados, antes do óbito, foram de diarreia, dispnéia, desidratação e perda de condição geral, associados com alguns achados patológicos.

A toxicidade causada pelos grãos deve-se à presença de vários fatores que causam danos à saúde animal e humana: a curcina, ésteres diterpenos (ésteres de forbol) e, mais recentemente, foi identificada uma proteína com potencial alergênico semelhante à albumina 2S da mamona (MACIEL et al., 2009; MARTINEZ-HERRERA et al., 2006).

Devido à presença destes compostos, cuidados especiais devem ser tomados ao manusear os frutos do pinhão-manso e seus produtos. No intuito de evitar possíveis danos à saúde das pessoas que trabalham com esses materiais, faz-se necessária

uma melhor explanação dos cuidados que se devem ter quando em contato com o pinhão-manso e seus derivados, tendo como principal atenção a utilização de Equipamentos de Proteção Individual (EPIs).

Objetivo

Esta Circular Técnica tem como objetivo principal orientar quanto aos cuidados que devem ser tomados no manuseio dos frutos, torta e óleo de pinhão-manso em laboratórios, estabelecimentos rurais e indústrias a fim de evitar possíveis danos à saúde humana.

Fatores tóxicos e alergênicos presentes no pinhão-manso e seus derivados e precauções quando do manuseio dos mesmos.

Curcina

A curcina é uma proteína com ação semelhante à da ricina da mamona, exibindo, in vitro, efeito inibitório na síntese protéica. A curcina, é 1000 vezes menos tóxica que a ricina (FELIX et al., 2008). No entanto, diferente da ricina, que é uma RIP (proteínas inativadoras de ribossomos) tipo 2, há indicativos de que a porção citotóxica da curcina não está associada por pontes de dissulfeto com a porção lectina, sendo uma RIP tipo 1 (que faz a ligação na célula e é necessária ao início da atividade citotóxica) (STIRPE et al., 1976; MACIEL e MACHADO, 2007; FELIX et al., 2008), fazendo com que esta proteína não tenha facilidade para penetrar nas células.

A ação tóxica da curcina está associada à sua ingestão, atuando, inicialmente, na inibição da síntese protéica. A ingestão pode ocorrer tanto por via oral quanto por via nasal, devendo-se assim usar máscara para evitar danos à saúde pela ingestão e/ou inalação do composto tóxico. Os acessos de origem mexicana caracterizados como "não tóxicos" não contêm ésteres de forbol mas a curcina encontra-se em concentrações normais nos grãos. Existem relatos de que as pessoas no México alimentam-se e tratam animais com grãos não tóxicos de pinhão-manso após serem tostados ao fogo, processo este que pode desnaturar a curcina pela exposição dos grãos a altas temperaturas.

Ésteres Diterpenos (Ésteres de Forbol)

Os ésteres diterpenos são as substâncias mais

tóxicas presentes nos grãos do pinhão-manso, pois são indutoras da formação de tumores e de resposta inflamatória. Quando não estão presentes nas sementes, a “variedade” passa a ser chamada de não-tóxica, embora os outros fatores tóxicos e antinutricionais estejam presentes. Não existem relatos da existência de genótipos não-tóxicos no Brasil, havendo registros de sua ocorrência apenas em regiões do México. Estudos mostram que os ésteres de forbol não podem ser destruídos apenas utilizando tratamentos térmicos (MAKKAR et al., 1997). Por ser lipossolúvel, grande parte dos ésteres diterpenos é extraída juntamente com o óleo.

Em alguns países europeus, os grãos de pinhão-manso sofrem o mesmo tratamento industrial que as bagas de mamona, isto é, passam por cozimento prévio e esmagamento subsequente em prensas tipo “expeller” para extração do óleo que, em seguida, é filtrado, centrifugado e clarificado. Após a extração a torta apresenta ainda cerca de 8 % de óleo, que pode ser extraído com o uso de solventes orgânicos, sendo a torta desengordurada usada apenas como fertilizante (OLIVEIRA e RAMALHO, 2006). No Brasil, atualmente, tem predominado o esmagamento mecânico dos grãos, o que resulta em um teor considerável de óleo remanescente na torta e, conseqüentemente, também maior teor de ésteres de forbol na torta.

Mesmo em amostras com baixo teor de óleo (0.6%), obtidas por extração com éter de petróleo em equipamento tipo Soxhlet, encontrou-se concentração de ésteres de forbol de 3,85 mg/g na torta desengordurada (MARTINEZ-HERRERA et al., 2006). Assim, a questão parece não ser apenas o teor de óleo remanescente na torta per se, mas o tipo de solvente empregado. Os melhores resultados encontrados em escala de laboratório para a redução do teor de ésteres de forbol na torta, foram obtidas por meio de lavagem com metanol (AREGHEORE et al., 1998) - que por outro lado é considerado um solvente não adequado para aplicação em alimentos. Outro processo testado foi a extração da torta com etanol/extrusão/extração com hexano/autoclavagem, em um complexo processo testado por Chivandi et al. (2004). Mesmo neste sistema complexo, a eliminação dos ésteres de forbol não foi completa, como verificado em trabalho de validação posterior (CHIVANDI et al.,

2005) e em experimentação animal, na qual se verificou que a torta tratada foi prejudicial em diversos parâmetros quando adicionada à ração de suínos (CHIVANDI et al., 2006).

Assim como a curcina, os ésteres de forbol são prejudiciais quando ingerido ou em contato direto com a pele, porém é importante salientar que pequenas quantidades deste composto causam sérios danos à saúde. Os ésteres de forbol não são compostos voláteis, portanto, a ingestão e o contato só ocorrem em casos onde não há a utilização dos EPIs, como luva longa e máscara de proteção, ou de forma proposital. Como já descrito anteriormente a maior quantidade dos ésteres de forbol se encontra no óleo, sendo assim, uma maior atenção deve ser dada no manuseio desse derivado do pinhão-manso para se evitar contato direto do mesmo com a pele.

Proteína com Potencial Alergênico

Recentemente, baseando-se em testes desenvolvidos para detecção de proteínas alergênicas da mamona (MACHADO et al., 2003; FELIX et al., 2008), Maciel et al. (2007, 2009) concluíram que o pinhão-manso, também possui uma fração protéica de 14KDa, que possui propriedades alergênicas. Para efeito de prevenção trabalha-se com a hipótese que este complexo apresente características semelhantes ao complexo CB-1A (“Castor Bean Allergen”) encontrado na mamona. Assim, os danos e cuidados que se descrevem neste documento, são baseados no complexo CB-1A da mamona. O complexo alergênico CB-1A é um composto protéico não tóxico, termicamente estável, porém com ação altamente alergênica. A reação normalmente ocorre 15 - 30 minutos após a exposição ao antígeno, podendo ocorrer até 10 - 12 horas após (MACHADO et al., 2003). É importante registrar que nem todas as pessoas apresentam alergia a esse componente da torta de mamona

A presença deste complexo na torta do pinhão-manso torna o manuseio desse subproduto, no mínimo, incômodo, pois os sintomas podem ser desenvolvidos com o simples contato com a pele ou olhos. Por isso ao se trabalhar com a torta é recomendada a utilização dos seguintes EPIs: sapatos fechados, jaleco de manga longa, luvas, máscara e óculos de proteção..

Sínteses das Recomendações no manuseio do óleo e da torta.

Diante do exposto ao manusear o óleo e a torta os seguintes EPI's devem ser utilizados: luvas longas, máscara contra pó, óculos de proteção e uniforme apropriado. As Figuras 1 e 2 apresentam imagens do uso dos referidos EPI's.



Fig. 2. Imagem de um funcionário manuseando a torta do pinhão-manso.



Fig. 2. Imagem de um funcionário manuseando a torta do pinhão-manso.

Conclusão

O pinhão-manso é uma matéria prima promissora como fonte de óleo na produção de biodiesel, podendo-se ainda agregar valor à sua torta ao incorporá-la na nutrição animal. A torta de pinhão-manso é um co-produto que apresenta alto

potencial como fonte de proteína para animais, porém contém fatores tóxicos e antinutricionais que devem ser atenuados/eliminados por tratamentos químicos e/ou térmicos.. Frente aos casos de intoxicação, recomenda-se especial precaução na manipulação do óleo ou outras frações contendo ésteres de forbol, evitando contato com a pele e a ingestão. É importante manuseá-los de forma correta para evitar que danos à saúde humana dificultem a utilização desta potencial matéria prima na produção de biodiesel. Medidas simples como a utilização de equipamentos de proteção individual (EPI's) como os indicados nesta Circular Técnica e atenção durante o manuseio evitam danos à saúde.

Referências

- ADAM, S. E. I. Toxic effects of *Jatropha curcas* in mice. **Toxicology**, Limerick, v. 2, p. 67-76, 1974.
- ADERIBIGBE, A. O.; JOHNSON, C. O. L. E.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K.; FOIDL, N. Chemical composition and effect of heat on organic matter – and nitrogen degradability and some antinutritional components of *Jatropha* meal. **Animal Feed Science Technology**, Amsterdam, v. 67, p. 223-243, 1997.
- AHMED, O.M.M.; ADAM, S.E.I. Effects of *Jatropha curcas* on calves. **Veterinary Pathology**, Washington, v. 16, p. 476-482, 1979a.
- AHMED, O. M. M.; ADAM, S. E. I. Effects of *Jatropha curcas* in sheep and goat. **Research in Veterinary Science**, London, v. 27, p. 89-96, 1979b.
- AREGHEORE, E. M.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Assessment of lectin activity in a toxic and a non-toxic variety of *Jatropha curcas* using latex agglutination and haemagglutination methods and inactivation of lectin by heat treatments. **Journal of the Science and Food Agriculture**, London, v. 77, p. 349-352, 1998.
- CHIVANDI, E.; MTIMUNI, J. S.; READ, J. S.; MAKUSA, S. M., Effect of processing method on phorbol ester concentration, total phenolics, trypsin inhibitor activity and the proximate composition of the zimbabwean *Jatropha curcas* provenance: a potential livestock feed. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v. 7, n. 6, p. 1001-1005, 2004.
- CHIVANDI, E.; KACHIGUNDA, B.; FUSHAI, F. A comparison of the nutrient and antinutrient composition of industrially processed zimbabwean *Jatropha curcas* and *Glycine max* meals. **Pakistan Journal of Biological Sciences**, v. 8, n.1, p. 49-53, 2005.

CHIVANDI, E.; ERLWANGER, K. H.; MAKUSA, S. M.; READ, J. S.; MTIMUNI, J. S. Effect of dietary *Jatropha curcas* meal on percent packed cell volume, serum glucose, cholesterol and triglyceride concentration and alpha-amylase activity of weaned fattening pigs. **Research Journal of Animal and Veterinary Sciences**, v. 1, n.1, p. 18-24, 2006.

EL BADWI, S. M. A.; MOUSA, H. M.; ADAM, S. E. I.; HAPKE, H. J. Response to Brown Hissek chicks to low levels of *Jatropha curcas*, *Ricinus communis* or their mixture. **Veterinary and Human Toxicology**, Manhattan, v. 34, p. 304-306, 1992.

FELIX, S. P.; MAYERHOFFER, R. O.; DAMATTA, R. A.; VERISSIMO, M. A.; NASCIMENTO, V. V.; MACHADO, O. L. T. Mapping IgE-binding epitopes of Ric c 1 and Ric c 3, allergens from *Ricinus communis*, by mast cell degranulation assay. **Peptides**, New York, v. 29, p. 497-504, 2008.

LIBERALINO, A. A. A.; BAMBIRRA, E. A.; MORAES-SANTOS, T.; VIEIRA, C. E. *Jatropha curcas* L. Seed. Chemical analysis and toxicity. **Arquivos de Biologia e Tecnologia**, Curitiba, v. 31, p. 539-550, 1988.

MACHADO, O. L. T.; MARCONDES, J. A.; SOUZA-SILVA, F. de; HANSEN, E.; RIBEIRO, P. D.; VERÍCIMO, M.; KANASHIRO, M.; KIPNIS, T. L.; SILVA, J. G. da; SANTOS, M. F. dos; COSTA-ESILVA, M. C. Characterization of Allergenic 2S Albumin Isoforms from *Ricinus Communis* Seeds. **Allergologie**, v. 26, p. 45-51, 2003.

MACIEL, F. M.; LABERTY, M. A.; OLIVEIRA, N. D.; FELIX, S. P.; SOARES, A. M. S.; VERICIMO, M. A.; MACHADO, O. L. T. A new 2S albumin from *Jatropha Curcas* L., seeds and assessment of its allergenic properties. **Peptides**, New York, 2009. No prelo.

MACIEL, F. M.; MACHADO, O. L. T. Avaliação do potencial alergênico de sementes de *Jatropha Curcas* L., pinhão-mansô. In: II CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2., 2007, Brasília, DF. **Livro de resumos...** Brasília, DF: MCT: ABIPTI, 2007.

MAKKAR, H. P. S.; ADERIBIGBE, A. O.; BECKER, K. Comparative evaluation of non-toxic varieties of *Jatropha curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors. **Food Chemistry**, London, v. 62, p. 207-215, 1998.

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K.; SPORE, F.; WINK, M. Studies on nutritive potential and toxic constituents of different provenances of *Jatropha curcas*. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, n. 45, p. 3152-3157, 1997.

MARTINEZ-HERRERA, J.; SIDDHURAJU, P.; FRANCIS, G.; DAVILA-ORTIZ, G.; BECKER, K. Chemical composition, toxic/antimetabolic constituents, and effects of different treatments on their levels, in four provenances of *Jatropha curcas* L. From Mexico. **Food Chemistry**, London, v. 96, p. 80-89, 2006.

OLIVEIRA, A. J. de; RAMALHO, J. (Coord.). **Plano Nacional de Agroenergia: 2006 - 2011**. 2. ed. rev. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. 110 p.

PANIGRAHI, S.; FRANCIS, B. J.; CANO, L. A., BURBAGE, M. B. Toxicity of *Jatropha curcas* seeds from Mexico to rats and mice. **Nutrition Reports International**, Los Altos, US, v. 29, p. 1089-1099, 1984.

STIRPE, F.; PESSION-BRIZZI, A.; LORENZONI, E.; STROCCHI, P.; MONTANARO, L.; SPERTI, S. Studies on the proteins from the seeds of *Croton tiglium* and of *Jatropha curcas*. Toxic properties and inhibition of protein synthesis in vitro. **Biochemistry Journal**, v. 156, n. 1, p. 1-6, apr. 1976.

Circular Técnica, 01

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Agroenergia
Endereço: Parque Estação Biológica - PqEB s/n,
Brasília, DF
Fone: (61) 3448-4246
Fax: (61) 3448-1589
E-mail: sac.cnpa@embrapa.br

1ª edição - 2009

Comitê de publicações

Presidente: José Manuel Cabral de Sousa Dias.
Secretária-Executiva: Rachel Leal da Silva.
Membros: Betânia Ferraz Quirino, Daniela Garcia Collares, Esdras Sundfeld.

Expediente

Supervisão editorial: José Manuel Cabral de Sousa Dias.
Revisão de texto: José Manuel Cabral de Sousa Dias.
Editoração eletrônica: Maria Goreti Braga dos Santos.
Normalização bibliográfica: Maria Iara Pereira Machado