

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA AVALIAR A TOXIDEZ DO PINHÃO-MANSO

Por: Vivian Chies, jornalista da Embrapa Agroenergia

O pinhão-manso é listado entre as plantas consideradas tóxicas pelo Sistema Nacional de Informações Tóxico-Farmacológicas devido à presença de substâncias classificadas como ésteres de forbol. A toxidez não é empecilho para o uso do óleo para a produção de biocombustíveis, mas pode comprometer a viabilidade da cadeia produtiva, tendo em vista que impede o uso da torta como ração na nutrição animal, principal aplicação mercadológica dos coprodutos das oleaginosas.

Os ésteres de forbol estão inseridos na classe de substâncias químicas dos diterpenos. Têm ação inflamatória e podem provocar diarreia, falta de ar, desidratação e até levar à morte animais ruminantes ou monogástricos. Alguns estudos também apontam que os ésteres de forbol são cocarcinogênicos, ou seja, existem comprovações

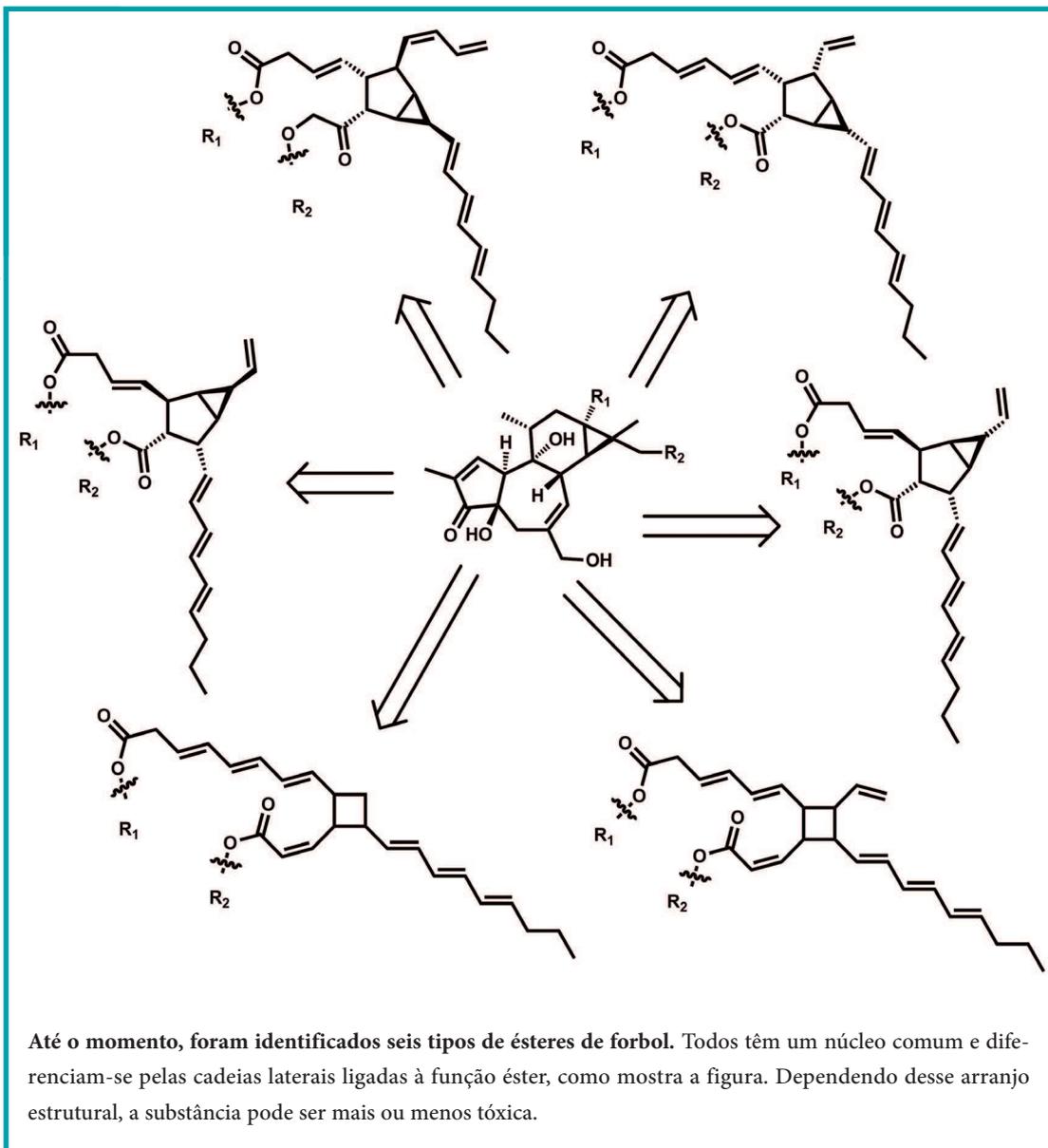
científicas que evidenciam a ação destas substâncias no desenvolvimento de tumores em organismos que apresentam alguma predisposição.

A concentração dessas substâncias na torta é pequena, mas a atividade biológica delas é muito alta. Mesmo com a redução de 80% da toxidez, a substituição de apenas 20% do farelo de soja pelo de pinhão-manso na dieta de ovinos provocou intoxicação nos animais (leia mais na página 36). Até o momento, foram identificados seis diferentes tipos de éster de forbol na semente da planta, mas há probabilidade de existirem outros. Conhecer melhor cada um deles é um desafio para a ciência, mais especificamente para a pesquisa em Química Analítica Instrumental. Esta é responsável pela identificação baseada na caracterização estrutural dessas substâncias, o posterior

monitoramento individual e as correlações entre ocorrência, estrutura e efeito.

O pesquisador Clenilson Rodrigues, da Embrapa Agroenergia, explica que, dependendo do arranjo estrutural dos grupos funcionais do éster de forbol, ele pode ser mais ou menos tóxico. A identificação desses grupos pode ajudar os cientistas que estão desenvolvendo processos de destoxificação a direcionar seus esforços para os compostos mais importantes. “Nem sempre a substância com maior concentração é a mais ativa e tampouco os sítios ativos são aqueles mais suscetíveis a uma modificação ou bloqueio”, explica Rodrigues.

O problema para o estudo dos diferentes tipos de éster de forbol presentes no pinhão-manso é que os métodos analíticos empregados atualmente não são totalmente eficientes. Por técnicas clássicas,



é possível, por exemplo, confundir essa classe de substâncias com outras de comportamento semelhante durante as análises. Um grupo de pesquisadores da Embrapa Agroenergia, Embrapa

Agroindústria Tropical e Universidade Estadual de Campinas está trabalhando no desenvolvimento de metodologias ultrarrápidas para determinação desses compostos. A ideia é chegar

em protocolos que permitam identificar quantos e quais são os ésteres de forbol presentes na torta de pinhão-mansão, determinando inequivocamente a estrutura de cada um deles.

Para tanto, os cientistas estão se valendo da cromatografia líquida de ultra eficiência (UPLC) e da espectrometria de massas (MS) com experimento de monitoramento de reações múltiplas (MRM). De acordo com a pesquisadora Patrícia Abdelnur, também da Embrapa Agroenergia, a utilização desses dois instrumentos analíticos gera mais de um dado sobre o material analisado. “A partir destes experimentos, é possível obter o tempo de retenção, a massa molecular, e o perfil de fragmentação para cada composto. Com o cruzamento dessas diferentes informações, é possível identificar, de maneira precisa e seletiva, quais substâncias estão presentes na amostra”, resume Patrícia.

A expectativa é o que os métodos a serem desenvolvidos nesse trabalho também sejam utilizados para verificar, com maior especificidade, a eficiência e eficácia dos processos desenvolvidos em laboratório para destoxificação das tortas, constituindo assim uma ferramenta fundamental para afirmar se houve a eliminação completa ou para quanto os níveis de ésteres de forbol foram reduzidos. Com esses dados, seria possível minimizar os testes

Foto: Vivian Chies

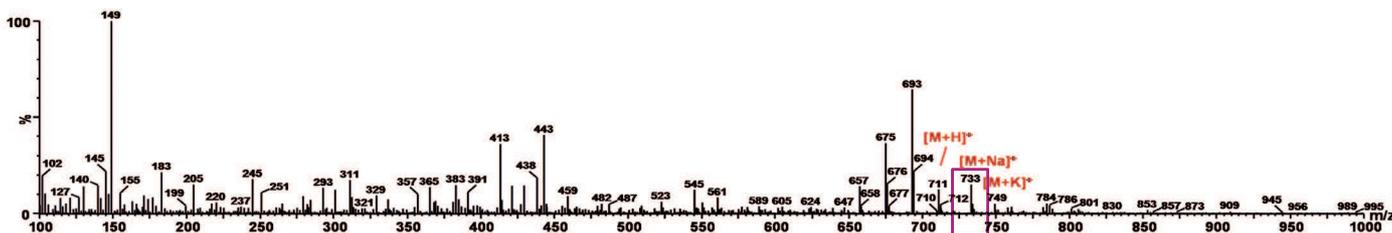


Diferentes espectrômetros de massas são utilizados na Embrapa Agroenergia para avaliar os ésteres de forbol. Na foto, a pesquisadora Patrícia Abdelnur utiliza um dos equipamentos para analisar amostra.

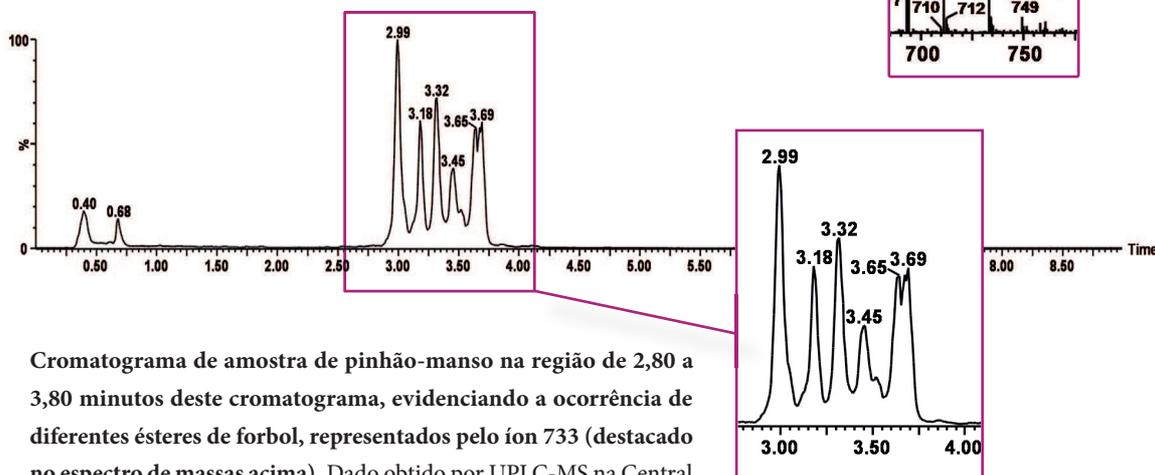
com animais e acelerar as pesquisas.

As metodologias em estudo também devem reduzir o tempo de análise e a quantidade de efluentes gerada. Com os equipamentos que estão sendo utilizados, tanto o volume de amostras preparado quanto dos solventes empregados nas análises são menores. Isso reduz a quantidade de efluentes gerada e, consequentemente, o custo para o descarte correto dos mesmos. Rodrigues exemplifica com uma situação hipotética: “Se

em nossos laboratórios fosse implantada a metodologia convencional (80 minutos de análise com vazão de 1,5 mL/min) e se considerarmos uma rotina laboral de 10 amostras/dia durante o ano, essa situação geraria 360 litros de efluente. Por outro lado, com a implementação das técnicas ultrarrápidas, tanto o tempo quanto a vazão são reduzidos (10 min e 0,45 mL/min), o que geraria apenas 13,5 L de efluentes. Em termos de custos aproximados e praticados no mercado para o tratamento



Espectro de massas de amostra de pinhão-mansô mostrando a ocorrência de ésteres de forbol (ion 733 em destaque) e outras substâncias. Dado gerado pela Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQ) a partir de análise por espectrometria de massas direta (DIMS).



Cromatograma de amostra de pinhão-mansô na região de 2,80 a 3,80 minutos deste cromatograma, evidenciando a ocorrência de diferentes ésteres de forbol, representados pelo íon 733 (destacado no espectro de massas acima). Dado obtido por UPLC-MS na Central de Análises Químicas e Instrumentais (CAQ).

destes resíduos, teríamos um gasto de R\$ 1.800,00/ano no primeiro cenário contra R\$ 67,50/ano no segundo. Assim, fica evidente que há uma série de ganhos (analítico, econômico e ambiental) com a implementação das técnicas ultrarrápidas”.

Essa economia de recursos e especificidade analítica serão particularmente importantes

nas análises de controle de qualidade dos processos de destoxificação, quando eles chegarem ao setor produtivo. As análises serão indispensáveis para impedir que, por falhas no processo, rações não totalmente destoxificadas cheguem ao mercado e sejam usadas para a alimentação de animais. ◆