

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**CAMPUS DE CURITIBA**  
**DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ELETROTÉCNICA**  
**CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

**THAYNARA FURTADO CONSTANTINOV LEAL**

**ESTADO-DA-ARTE DOS PROCESSOS DE DETOXIFICAÇÃO DO  
ÉSTER DE FORBOL NA TORTA DA SEMENTE DE *Jatropha curcas*  
L. (PINHÃO MANSO)**

**MONOGRAFIA DE ESPECIALIZAÇÃO**

**CURITIBA**

**2016**

**THAYNARA FURTADO CONSTANTINOV LEAL**

**ESTADO- DA-ARTE DOS PROCESSOS DE DETOXIFICAÇÃO DO  
ÉSTER DE FORBOL NA TORTA DA SEMENTE DE *Jatropha curcas*  
L. (PINHÃO MANSO)**

Monografia apresentada ao Departamento Acadêmico de Eletrotécnica, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Especialista em Energias Renováveis.

Orientador (a): Dra. Maria de Fátima dos Santos Ribeiro  
Co-Orientador: Dr. Bill Jorge Costa

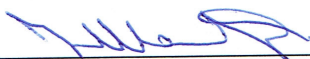
**CURITIBA  
2016**

## TERMO DE APROVAÇÃO

THAYNARA FURTADO CONSTANTINOV LEAL

### ESTADO DA ARTE DOS PROCESSOS DE DETOXIFICAÇÃO DO ESTER DE FORBOL NA TORTA DA SEMENTE DE JATROPHA CURCAS (PINHÃO MANSO)

Esta Monografia de Especialização foi apresentada no dia 17 de dezembro de 2015, como requisito parcial para obtenção do título de Especialista em Energias Renováveis - Departamento Acadêmico de Eletrotécnica - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O aluno foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.



Prof. Dr. Jair Urbanetz Junior

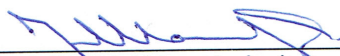
Coordenador do Curso de Especialização em Energias Renováveis



Prof. Dr. Paulo Cicero Fritzen

Chefe do Departamento Acadêmico de Eletrotécnica

#### BANCA EXAMINADORA

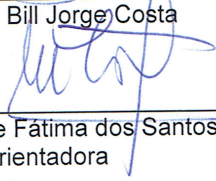


Prof. Dr. Jair Urbanetz Junior

UTFPR



Prof. Dr. Bill Jorge Costa



Profa. Dra. Maria de Fátima dos Santos Ribeiro  
Orientadora

“Hoje, ainda almejamos saber por que estamos aqui e de onde viemos. O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para a nossa busca contínua.”

Stephen Hawking (1942)

## RESUMO

LEAL, Thaynara Furtado Constantinov. **Estado-da-arte dos processos de detoxificação do éster de forbol da torta da semente de *Jatropha curcas* L. (pinhão manso)**. 65 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso de Especialização em Energias Renováveis - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), pertencente à família das *Euphorbiaceae*, é uma oleaginosa que possui alto teor de óleo e se destaca como uma planta com características favoráveis para a produção de biodiesel. Como consequência da extração de seu óleo, milhares de toneladas de torta são produzidas como coproduto. Essa torta contém alto valor nutricional, mas a presença do éster de forbol, um composto tóxico, restringe a sua utilização na alimentação de animais. Para agregar valor a esse coproduto é necessária a realização da detoxificação, ou seja, a remoção do éster de forbol. Diante disso, essa dissertação teve a finalidade de apresentar o estado-da-arte dos processos de detoxificação do éster de forbol da torta da semente de pinhão manso, pois a semente já se mostra promissora para a viabilidade de inserir a *Jatropha curcas* na matriz energética de biocombustíveis (biodiesel) e do coproduto obtido (torta) como insumo para ração de animais e de ruminantes. A metodologia de estudo foi baseada na revisão de literatura mais atual sobre os processos de detoxificação, no qual os processos químico + térmico, bio-transformação e o oxidativo avançado apresentaram resultados eficientes na redução dos ésteres em 99%, 95% e 98%, respectivamente. Por outro lado, no processo de extrusão termoplástica com uso de aditivos a redução dos ésteres foi ineficiente (59%), pois os ésteres não sofrem redução apenas com um processo físico, mesmo que venha acompanhado de aditivos para auxiliar a degradação de compostos tóxicos, cuja utilização como ingrediente em rações pode apresentar riscos à saúde dos animais. É necessário aprofundar os estudos de segurança e toxicidade do produto final, no caso a torta, para a inclusão na alimentação de animais, uma vez que os processos que possuíram maior eficiência podem gerar substâncias nocivas, tornando o produto semelhante ou pior que os compostos da torta original.

**Palavras-chaves:** toxicidade, detoxificação, processo, genótipo, éster de forbol

## ABSTRACT

LEAL, Thaynara Furtado Constantinov. **State of the art of detoxification processes of the phorbol ester from the seedcake of the *Jatropha curcas* L. (pinhão manso)**. 65 pages. Final dissertation to conclude the Renewable Energy Specialization course – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

The jatropha (*Jatropha curcas* L.), which belongs to the *Euphorbiaceae* family, is an oilseed that has high oil content and stands out as a plant with favorable characteristics for the production of biodiesel. Thousands of tons of seedcake are produced as a co-product of its oil extraction. This seedcake contains high nutritional value, but the presence of phorbol ester – a toxic compound – restricts its use in animal feed. To add value to this co-product, it is necessary to carry out detoxification – the removal of phorbol ester. Therefore, this dissertation aimed to present the state of the art of detoxification processes of the phorbol ester from the jatropha seedcake, as the seed already shows promise for the viability of inserting the *Jatropha curcas* in the energy matrix of biofuels (biodiesel) and of the obtained by-product (seed-cake) as input for animal feed. The study methodology was based on the most recent literature review on detoxification processes, in which chemical + thermal processes, biotransformation and advanced oxidation processes showed efficient results in the reduction of esters by 99%, 95% and 98%, respectively. As for the process of thermoplastic extrusion using additives, ester reduction was inefficient (59%), as the esters do not undergo reduction in processes that are merely physical – even if these processes use additives to aid in the breakdown of toxic compounds – representing a risk if the seedcake is used in animal feed. Finally, it is necessary to delve into studies regarding the safety and toxicity of the final product (in this case, the seedcake) for its inclusion in feed for ruminant animals, since the processes which contained higher efficiency can generate harmful substances, that can make the product similar or worse than the compounds from the original seedcake.

**Keywords:** toxicity, detoxification, process, genotype, phorbol ester.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação do biodiesel de pinhão manso com o óleo diesel .....	9
Tabela 2 - Composição química da torta obtida por diferentes métodos de extração .....	12
Tabela 3 - Teor de éster de forbol do albúmen (semente) de diferentes regiões. a- Teor de éster de forbol; nd- não detectado .....	18
Tabela 4 - Teores de ésteres de forbol encontrados nas sementes analisadas.....	19
Tabela 5 - Teor de éster de forbol em extração com ultrassom com diferentes solventes. ....	30
Tabela 6 - Processos de detoxificação realizados por diversos pesquisadores.....	37

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Planta de <i>Jatropha curcas</i> L. e sua semente. ....	6
Figura 2 - Produção de biodiesel e fluxograma explicativo. ....	7
Figura 3 - Extração de óleo de sementes e frutos por prensagem em prensa.....	10
Figura 4 Torta de pinhão manso .....	11
Figura 5 - Estruturas químicas do tetradecanol forbol-13-acetato, do núcleo forbol e do padrão (TPA).....	14
Figura 6 - Intoxicação de ovinos: Animal raquético e deprimido; Ovino morto após ingerir casca de pinhão-manso. ....	17
Figura 7 - Esquema de uma Extrusora Termoplástica. ....	26
Figura 8 – Equipamento de extração por micro-ondas.....	29
Figura 9 - Diagrama esquemático da unidade experimental de POA/Fenton. ....	36



## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Anfavea	Associação Nacional do Fabricantes de Veículos Automotores
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
FDA	Fibra em Detergente Ácido
FDN	Fibra em Detergente Neutro
POA	Processo de Oxidação de Composto Orgânico Avançado
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PRONAF	Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar
THF	Tetrahidrofurano
TPA	Tetradecanol phorbol-13-acetato

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	TEMA DA PESQUISA	1
1.2	PREMISSAS	2
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1	Objetivo Geral	3
2.1.1	Objetivos Específicos	3
2.2	JUSTIFICATIVA	4
2.3	DELIMITAÇÃO GEOGRÁFICA E CONTEXTUAL DO TRABALHO	4
2.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	5
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA DE ESTUDO</b>	<b>5</b>
3.1	PINHÃO MANSO OU <i>JATROPHA CURCAS</i> L.	5
3.2	OBTENÇÃO DO BIODIESEL	7
3.3	OBTENÇÃO DOS CO-PRODUTOS DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO: TORTA E FARELO	9
3.4	CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE PINHÃO-MANSO	10
3.5	QUANTIFICAÇÃO DO ÉSTER DE FORBOL	12
3.5.1	Estrutura química do éster de forbol	13
3.5.1.1	Toxicidade do éster de forbol	14
3.6	COMPARAÇÃO ENTRE AS VARIEDADES TÓXICAS E NÃO TÓXICAS	17
3.7	PROCESSOS DE DETOXIFICAÇÃO DA TORTA DE PINHÃO-MANSO	20
3.8	PROCESSOS ASSOCIADOS (QUÍMICO + TÉRMICO)	21
3.9	EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA E USO DE ADITIVOS QUÍMICOS	26
3.9.1	Extrusão termoplástica seguida de hidrólise enzimática	27
3.10	LAVAGEM COM SOLVENTES	28
3.11	BIO-DETOXIFICAÇÃO	32
3.12	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)	36
<b>4</b>	<b>ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>37</b>
4.1	Processos descritos presentes na literatura	37
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>46</b>
	REFERÊNCIAS	48

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 TEMA DA PESQUISA

As fontes de energias renováveis são de primordial importância para o Brasil, em especial o setor de combustíveis alternativos ao petróleo, pois este é um produto de alto custo e de origem mineral, proveniente de uma fonte de energia não renovável. Sendo assim, a introdução de combustíveis alternativos é de grande interesse para o país pois, além de sua origem ser vegetal e de eles serem renováveis, é mais fácil obtê-los e produzi-los, quando comparados aos derivados de petróleo como o diesel (BERMANN, 2008).

Há um grande número de tecnologias que possibilitam a conversão energética da biomassa, adequadas para aplicações tanto em pequena escala quanto em grande escala. Elas incluem métodos de produção de calor e eletricidade (cogeração), além de biocombustíveis (etanol e biodiesel) para o setor de transportes. Entre os principais e mais recentes interesses no setor de energia da biomassa, destacam-se as aplicações que produzem combustíveis líquidos, como os biocombustíveis (GOLDEMBERG, 2009).

O desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda energética. Por causa disso, o biodiesel tem sido usado como adição ou substituição ao diesel, representando uma alternativa para minimizar os impactos ambientais, pelo fato de ser derivado de vegetais (sementes oleaginosas), óleo de fritura residencial e resíduos de gordura animal (KNOTHE et al., 2006).

Dentre as sementes oleaginosas usadas para a obtenção do biodiesel, o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é considerado uma boa opção agrícola, pois suas sementes produzem um óleo de excelente qualidade, e o biodiesel produzido gera baixa poluição, pois emite menos CO<sub>2</sub> (OLIVEIRA et al., 2010).

A melhor alternativa potencial para a utilização do pinhão manso na cadeia energética de biocombustíveis, é a aplicação da torta, pois neste caso há um maior

valor agregado, na alimentação de animais ruminantes (MENDONÇA e LAVIOLA, 2009).

Essa torta ainda não é utilizada em alimentação animal, pois contém fatores antinutricionais e tóxicos, a exemplo dos ésteres de forbol (MAKKAR et al.,1997). Entretanto, a torta pode ser utilizada como adubo orgânico ou, se houver a remoção adequada daqueles componentes indesejáveis, pode também ser adicionada às rações para alimentação animal (BRITTAINE; LUTALADIO, 2010).

Frente a esse panorama, surge o tema da presente monografia, onde será estudado o estado-da-arte dos processos de detoxificação do éster de forbol da torta da semente de *Jatropha curcas* L. (pinhão manso) para a introdução da torta detoxificada na alimentação de animais e de ruminantes.

## 1.2 PREMISSAS

O presente estudo está pautado em duas premissas:

- 1) A viabilidade do uso da torta, co-produto da semente de pinhão manso após a extração de seu óleo vegetal, na alimentação de animais e de ruminantes. Onde, a introdução das tortas está condicionada a eficiência dos processos de detoxificação do éster de forbol, sendo este, tóxico aos animais.
- 2) O conhecimento e a busca do melhoramento genético ou de cultivo de genótipos não tóxicos que, voltados para o custo/benefício na agricultura familiar e na produção e comercialização industrial, visam o aproveitamento do co-produto de maior valor agregado da semente de pinhão manso. É necessário a busca de um processo de menor complexidade, no qual, o cultivo de espécies não tóxicas mostra-se mais eficiente se comparado aos processos físico-químicos de detoxificação do éster de forbol.

De acordo com os incentivos á produção de biodiesel, em termos do PNPB, de outras oleaginosas potenciais, os incentivos são conflitantes com os interesses dos grandes produtores de soja. No caso específico da soja, trata-se de criar um novo

mercado de produção de novas oleaginosas, em especial considerando a crise de excesso de oferta da soja como *commodity*. Para os produtores de óleo vegetal, trata-se de estimular e diversificar sua produção de grãos com outras oleaginosas potenciais no país (PAULILLO et al., 2007).

A soja, mesmo com potencial para oferecer todo o óleo necessário para uma mistura de biodiesel ao diesel no Brasil, apresenta restrições de natureza econômica, tendo em vista o elevado custo de produção do óleo e o custo de oportunidade da opção de exportar o grão, o farelo ou o próprio óleo para o mercado internacional. Além disso, na principal região produtora de soja (Centro-Sul), os benefícios fiscais são menores, o que afeta a competitividade da cultura destinada para a fabricação de biodiesel (PAULILLO e t al., 2007).

De acordo com a (MAPA, 2005) esta preocupação quanto à competitividade da soja tem levado algumas empresas que aguardam autorização da ANP a analisar a viabilidade do emprego de matérias-primas alternativas para a produção do biodiesel, onde o problema de pesquisa verifica, se os processos adotados para a detoxificação do éster de forbol da torta da semente de pinhão manso são vantajosos para inserir a semente na matriz energética de produção de biocombustíveis e conseqüentemente destinar da torta, que possui maior valor agregado, na alimentação de animais e de ruminantes?

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Avaliar o estado-da-arte dos processos de detoxificação na torta de pinhão manso.

#### 2.1.1 Objetivos Específicos

- 1) Identificar e descrever os processos de detoxificação da torta de pinhão manso em estudo no Brasil e no exterior.
- 2) Identificar os processos mais promissores em termos de eficiência técnica.

## 2.2 JUSTIFICATIVA

Segundo Van Cleef et al. (2006), o uso de co-produtos das sementes oleaginosas após a extração do óleo vegetal e a produção do biodiesel, na alimentação animal, é uma alternativa que ganha importância crescente a cada dia, já que o aumento da produção desse tipo de combustível gera, em grande escala, novos produtos. Considerando esse fato, torna-se necessário o estudo de formas economicamente viáveis e ambientalmente corretas para o aproveitamento desses materiais.

Desta forma, a justificativa deste trabalho é o fato de que a introdução da torta da semente de pinhão manso na ração de animais ruminantes é decisiva para a viabilidade do uso de pinhão manso para a produção de biodiesel.

## 2.3 DELIMITAÇÃO GEOGRÁFICA E CONTEXTUAL DO TRABALHO

A delimitação contextual adotada neste trabalho, foram os processos de detoxificação da torta da semente de pinhão manso. A detoxificação é qualquer processo biológico, químico ou físico que busque a redução dos impactos negativos das toxinas ao metabolismo corporal. O objetivo é fazer com que essas toxinas sejam transformadas em substâncias mais solúveis, para que sejam eliminadas principalmente pela urina ou pela bile. Em relação à detoxificação de uma semente oleaginosa, trata-se de um processo de eliminação de componentes tóxicos e antinutricionais, através da interação de um tratamento químico, físico ou biológico, com a matéria-prima utilizada.

Este trabalho se limita à análise da viabilidade técnica dos processos de detoxificação, com o objetivo de utilizar a torta de pinhão manso na alimentação de animais e ruminantes.

Em termos de delimitação geográfica o trabalho, o trabalho teve por base a avaliação da literatura nacional e internacional, que inclui artigos científicos técnicos, periódicos e teses de mestrado e doutorado.

## 2.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

Na primeira e segunda seção são definidos o tema de pesquisa, as premissas, o problema de pesquisa, os objetivos gerais e específicos; assim como a justificativa do estudo adotada para responder à questão do estado-da-arte da pesquisa. A terceira seção, com base nas constatações feitas a partir dos dados expostos anteriormente, destina-se à pesquisa empírica, no qual foi conduzida a partir de um levantamento de informações tendo por referência os veículos de divulgação de pesquisas com pinhão manso, visando identificação e o estudo dos principais processos de desenvolvimento tecnológico em que se insere a detoxificação do éster de forbol da torta da semente do pinhão manso.

A quarta e a quinta seção é constituída pela análise dos resultados e a conclusão do trabalho, feitas a partir dos processos mais promissores de detoxificação do éster de forbol da torta do pinhão manso. E assim, na sexta e última seção, é apresentada a bibliografia referencial consultada.

## 3 METODOLOGIA DE ESTUDO

A metodologia adotada para o estudo foi a revisão bibliográfica e documental de a partir de fontes como artigos técnicos e científicos no âmbito nacional e internacional.

### 3.1 PINHÃO MANSO OU *JATROPHA CURCAS* L.

O pinhão manso é um arbusto de crescimento de mais de 3 metros de altura pertencente à família Euphorbiaceae, e se destaca por ser uma planta perene em potencial. Existe de forma espontânea em áreas de clima desfavorável e solo degradado, onde é resistente a pragas e doenças, além de ser de fundamental importância na melhoria de microclimas ambientais nos quais favorece o

desenvolvimento e a produção de outras culturas agrônômicas (NUNES, 2007) (Figura 1).

O pinhão manso (como é conhecido) tem sido cultivado amplamente na Tailândia, sendo utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel e sua semente contém 60-66% de óleo bruto e 30-32% de proteína bruta, segundo Liberalino et al. (1988<sup>1</sup> apud SAETAE; SUNTORNSUK, 2010).



Figura 1 - Planta de *Jatropha curcas* L. e sua semente.  
Fonte: Prota4U Record Display, 2016.

As sementes de pinhão manso possuem uma composição de ácidos graxos semelhantes ao de óleos comestíveis comuns, de acordo com Haas (2002<sup>2</sup> apud AHMED; SALIMON, 2009). O óleo extraído (mecanicamente ou quimicamente) da semente de pinhão manso tem sido estudado por ser potencial para a produção de biodiesel (pelo seu alto teor de óleo na semente). Após a prensagem das sementes para a extração do óleo, há liberação de grandes quantidades de resíduos lignocelulósicos, denominados de torta. A torta constitui um excelente adubo orgânico, rico em nitrogênio, fósforo e potássio. No entanto, para o aproveitamento total da semente, espera-se uma melhor destinação do seu co-produto, no caso a torta, com rico teor em proteína.

<sup>1</sup> LIBERALINO, A. A. A; BAMBIRRA, E. A; MORAES-SANTOS, T; VIERA, C. E. *Jatropha curcas* L seeds. Chemical analysis and toxicity, **Arq. Biol. Technol.** 31 539, 550, 1988.

<sup>2</sup> HAAS, W; STERK, H; MITTELBAACH, M. Novel 12-Deoxy-16-hydroxyphorbol Diesters Isolated from the Seed Oil of *Jatropha curcas*", **J. Natural Product.** 65: 1334-1440, 2002.



### 3.2 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

O biodiesel de pinhão manso ou de outras oleaginosas, pode ser obtido a partir do óleo da semente ou de gorduras de origem animal, e até mesmo de óleos usados em frituras (NOGUEIRA; PIKMAN, 2002).

A obtenção do biodiesel ocorre pelo processo de transesterificação dos óleos vegetais. O biodiesel é produzido pela reação química entre um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool, que pode ser metanol ou etanol. Esta reação, conhecida como transesterificação, requer o uso de um catalisador básico ou ácido, usualmente uma base forte ou fraca, como o hidróxido de sódio ou potássio. Como a matéria-prima é derivada oleaginosas ou produtos animais, o biodiesel é considerado um combustível renovável. Como parte do carbono no óleo que deu origem ao combustível é absorvida durante o crescimento das plantas, considera-se que o biodiesel contribui muito menos para o aquecimento global quando comparado aos combustíveis fósseis (RAMOS, 1999, 2003).

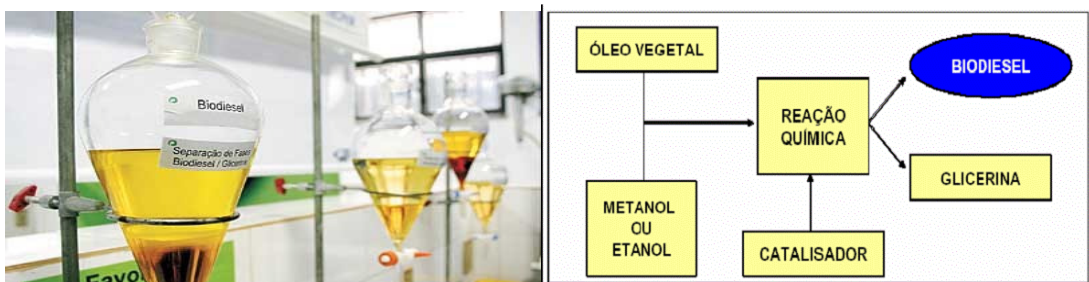


Figura 2 - Produção de biodiesel e fluxograma explicativo.  
Fonte: CPT, 2000.

Quimicamente, o biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácido graxos derivados de óleos ou gorduras (vegetal ou animal) de ocorrência natural (RAMOS, 1999, 2003). A produção e o uso do biodiesel têm sido bastante incentivados pelo Governo Federal, em especial através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), bem como pelos governos de diversos estados e municípios. O incentivo do governo federal para a produção de biodiesel apresenta um forte cunho social, devido ao Selo Combustível Social, concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que promovem a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio da geração de empregos e renda para

os agricultores familiares enquadrados nos critérios do PRONAF (Programa Nacional de Fortalecimento da Agricultura Familiar) (MELO et al., 2006).

A disponibilidade e a sustentabilidade do fornecimento suficiente de matérias-primas de oleaginosas de baixo custo são determinantes cruciais para a oferta de um biodiesel competitivo. Nesse sentido, os óleos vegetais não comestíveis, em sua maioria, podem fornecer uma alternativa renovável (AKBAR et al., 2009).

A quantidade de matéria-prima para a produção do biodiesel brasileiro é extremamente grande. Entre as plantas cultivadas no Brasil, o dendê e o pinhão-mansão apresentam a melhor produtividade de óleo por hectare. O dendê (também conhecido como palma) produz de 3 a 6 toneladas de óleo por hectare cultivado. O pinhão-mansão, 1 a 6 toneladas de óleo por hectare. Estas duas espécies, estão dentre as principais matérias-primas potenciais do PNPB (Programa Nacional de Produção de Uso de Biodiesel) (FURIGO JUNIOR, 2009).

É possível, também, usar mais de uma fonte vegetal no mesmo biodiesel. A venda de diesel BX – nome da mistura de óleo diesel derivado do petróleo e de um percentual (7%, atualmente) de biodiesel – é obrigatória em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP. A adição de até 7% de biodiesel ao diesel de petróleo foi amplamente posta à prova pelo programa de testes coordenado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contou com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea) (ANP, 2014).

Várias espécies vegetais presentes no Brasil podem ser usadas na produção do biodiesel, entre elas soja, dendê, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão manso. Entretanto, o óleo vegetal *in natura* é bem diferente do biodiesel, e deve atender à especificação estabelecida pela resolução ANP n° 7/2008 (ANP, 2014).

Estando os óleos vegetais entre as principais fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel, parece oportuno conduzir análises relacionadas aos aspectos econômicos e sociais do PNPB a luz da capacidade de esmagamento de oleaginosas no Brasil. Vale dizer que o óleo de soja – principal oleaginosa produzida no Brasil - é o principal componente para a produção do biodiesel no Brasil na atualidade. Ao mesmo tempo, ela responde por 95% do mercado de óleo vegetal brasileiro para alimentação humana (MAURO OSAKI; MÁRIO OTÁVIO BATALHA, 2011).

O biodiesel de pinhão manso é um combustível muito melhor do que o diesel de petróleo, pois tem um grande poder lubrificante e mais viscosidade, causando menor desgaste ao motor. Ele também tem um índice de cetano mais alto, o que significa mais potência aos motores (ANP, 2014).

Tabela 1 - Comparação do biodiesel de pinhão manso com o óleo diesel

Parametro	Diesel	Biodiesel de pinhão manso
Energia (MJ/kg)	42.6 - 45.0	39.6 - 41.8
Spec. peso (15/40 °C)	0.84 - 0.85	0.91 - 0.92
Ponto de solidificação	-14.0	2.0
Ponto de fulgor	80	110 - 240
Valor do cetano	47.8	51.0
Enxofre	1.0 - 1.2	0.13

Fonte: Purcino e Drummond (1986).

Ao analisar os efeitos causados no meio ambiente, é possível viabilizar o óleo de pinhão manso para a produção de biodiesel, pois ele é consideravelmente menos poluente, por ter origem vegetal, e sua qualidade é melhor quando comparado ao óleo diesel, derivado do petróleo (ESPÍNDOLA; ARAÚJO; MORAES, 2015).

### 3.3 OBTENÇÃO DOS CO-PRODUTOS DA EXTRAÇÃO DO ÓLEO: TORTA E FARELO

A obtenção da torta e do farelo se dá através da extração do óleo da semente de pinhão manso. A extração do óleo é realizada por uma prensa mecânica hidráulica, quando há o esmagamento das sementes, que ficam dentro da caixa esmagadora. Desse modo retira-se o óleo reservado em um compartimento e conseqüentemente a torta, de dentro da caixa esmagadora (MELO et al., 2006).



Figura 3 - Extração de óleo de sementes e frutos por prensagem em prensa contínua (a) e filtragem de óleo obtido em filtro-prensa (b).

Fonte: Slide Share, 2014.

Em relação à obtenção da torta extraída por prensagem, o teor de óleo observado nessas tortas depende da espécie processada e das características das prensas, e a percentagem varia entre 15 e 27% para grãos como algodão, girassol, pinhão-manso e nabo-forrageiro (NEIVA JÚNIOR, 2007; VAN CLEEF, 2008).

Os farelos caracterizam-se por um teor de óleo bastante inferior, da ordem de 1,5%, o que resulta em maior teor de proteína bruta. Apesar de ser menos eficiente na retirada do óleo, a extração por prensa constitui um sistema mais viável em pequena escala, por não depender das exigências de instalações e de segurança inerentes ao processamento com uso de solvente em escalas de bancada (RAKSHIT et al., 2008).

A comprovação do potencial de utilização de um dos co-produtos do pinhão manso na alimentação de animais e ruminantes será um fator positivo para o seu cultivo (PEREIRA et al., 2007).

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DA TORTA DE PINHÃO-MANSO

Após a prensagem das sementes para a extração do óleo, há liberação de grandes quantidades de resíduos ligninocelulósicos, denominado de torta. A torta constitui um excelente adubo orgânico, rico em nitrogênio, fósforo e potássio. No entanto, para o aproveitamento total da semente, espera-se uma melhor destinação do seu co-produto, no caso a torta, com rico teor em proteína (53%-63%) (MENDONÇA; LAVIOLA, 2009).

**TORTA DO PINHÃO MANSO**

Figura 4 Torta de pinhão manso  
Fonte: Biogur Blogspot, 2012.

O teor de água (umidade) das tortas está ente 6 e 10% (BROOKER et al. 1992). Os valores mais aproximados de umidade, são de 11%, ou seja, há 89% de matéria seca, valor recomendado para o armazenamento de farelos de oleaginosas (ATHIÉ et al., 1998)

Penha et al. (2007) obtiveram valores de proteína bruta da ordem de 14,5% em sementes inteiras (semente com casca) de pinhão-manso, e de 26,1% no albúmen (semente sem casca).

As tortas de pinhão manso apresentam potencial para utilização na alimentação animal, pois possuem altos teores de proteína bruta, carboidratos e fibras alimentares. As tortas podem ser classificadas como alimentos proteicos, embora as fibras se apresentem como componente principal (VIEIRA DE SOUZA et al., 2009).

Os teores de minerais presentes nas tortas de pinhão manso são compatíveis com sua utilização na alimentação animal (se passarem pelo processo de retirada de compostos antinutricionais e tóxicos, como os ésteres de forbol), considerando que a presença de metais pesados encontra-se em teores que não oferecem riscos para esse fim (VIEIRA DE SOUZA et al., 2009).

Rakshit et al. (2008) fizeram uma análise da composição química da torta de pinhão manso comparando dois métodos de obtenção da torta (Tabela 2).

Tabela 2 - Composição química da torta obtida por diferentes métodos de extração

Composição Química (%)	Método de obtenção da torta	
	Prensa + Soxhlet	Soxhlet
Proteína	22,1	60,3
Lipídio	0,8	0,6
Cinza	10,2	9,0
Fibra bruta	14,1	4,0

<sup>3</sup> Fonte: Rakshit et al. (2008).

Makkar, Aderibigbe e Becker (1998) avaliaram a composição química de tortas de diferentes variedades (tóxicas e não-tóxicas) de pinhão manso, concluindo que o teor de proteína variou de 56,4 a 63,8% nas variedades de Cabo Verde e México, respectivamente. Segundo os autores, os resultados encontrados indicam que as tortas de pinhão manso contêm um bom perfil de nutrientes em comparação ao perfil de nutrientes da soja, de 45,7%. A variedade não tóxica do México apresentou maior teor de proteína em comparação às variedades tóxicas da Nicarágua e de Cabo Verde.

### 3.5 QUANTIFICAÇÃO DO ÉSTER DE FORBOL

O éster de forbol é o principal composto responsável pela elevada toxicidade da cultura de *Jatropha curcas* L., limitando assim a utilização da torta na alimentação de animais e de ruminantes (GUBITZ et al., 1999).

Os ésteres de forbol podem ser obtidos a partir da extração por solventes. Makkar et al. (1997) utilizaram um excelente método para a quantificação dos ésteres de forbol, ainda hoje referenciado e destacado por outras literaturas para esse fim. O método envolve a utilização de 150mL de diclorometano como solvente, em um procedimento complexo e demorado, executado de forma manual (em análises de bancada) e com exposição da amostra ao oxigênio e à luz.

Ribeiro et al. (2010) desenvolveram recentemente um processo semi-automatizado para a extração e quantificação dos ésteres de forbol da torta de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L), a partir de uma otimização do método de Makkar et al. (1997).

<sup>3</sup> Soxhlet é um aparelho de laboratório para a extração de gorduras que utiliza refluxo de um solvente em um processo intermitente, sem contato da amostra com o solvente.

Os autores realizaram a preparação da amostra por dessecação em estufa a 60°C por 24h. A seguir, passaram a amostra pela moagem em um moinho IKA A11 Basic (IKA works). Após a preparação da amostra, a extração dos ésteres de forbol foi realizada em duas etapas: a primeira automatizada (extração do óleo residual presente na torta com extrator acelerado de gorduras ASE 350 da Dionex Corporation) com teste de 3 solventes (n-hexano, diclorometano e tetrahidrofurano THF). Depois, concentraram os extratos (ésteres de forbol) sob corrente de nitrogênio a 60°C. Na segunda etapa, Ribeiro e seu colaboradores (2010) transferiram o óleo residual para tubos de ensaios, seguido de agitação em vortéx com adição de metanol (etapa repetida mais 2 vezes). Após a extração dos ésteres de forbol, quantificaram em cromatografia líquida utilizando um Cromatógrafo ProStar da Varian Inc. O teor de ésteres de forbol expresso em mg/g na torta, foi determinado por padronização externa, utilizando-se como substância de referência o padrão TPA (Tetradecanoyl Phorbol-13-Acetate). Os resultados obtidos foram analisados com o software estatístico Minitab versão 16 da Minitab Inc.

### 3.5.1 Estrutura química do éster de forbol

O éster de forbol é uma estrutura policíclica. Ele possui 2 moléculas de OH estereificadas com os ácidos graxos do óleo e é pertencente a uma família de compostos tóxicos e alergênicos, os quais ocorrem naturalmente na família Euphorbiaceae (Goel et al., 2007). Estes compostos são uma complexa mistura de ésteres do forbol tetracíclico diterpeno, e apresentam atividades carcinogênicas e de ação inflamatória (MAKKAR et al., 1998).

O termo “éster de forbol” é usado para descrever uma família de compostos que ocorrem naturalmente em espécies de plantas das famílias *Euphorbiaceae* e *Thymelaeaceae*. Estes compostos são ésteres de diterpenos tiglane Evans (1986<sup>4</sup> apud HAAS. W; MITTELBAACH. M, 2000).

De acordo com Goel et al. (2007), os ésteres de forbol são representados pela estrutura de um tetracíclico diterpeno, conhecidos como tiglane, porção álcool

---

<sup>4</sup> Evans, F. J. Naturally occurring phorbol esters. **Boca Raton**, FL: CRC Press.

fundamental nos ésteres de forbol com quatro anéis designados como A, B, C, e D (Figura 1).

A hidroxilação desta substância é fundamental para a ligação de ácidos por ligação éster que caracteriza o grande número de compostos denominados como ésteres de forbol. O tetradecanol forbol-13-acetato (TPA) é um éster de forbol biologicamente ativo disponível comercialmente com elevado grau de pureza. O TPA é utilizado como “padrão” para ensaios de quantificação de ésteres de forból, embora não seja encontrado naturalmente no pinhão manso.

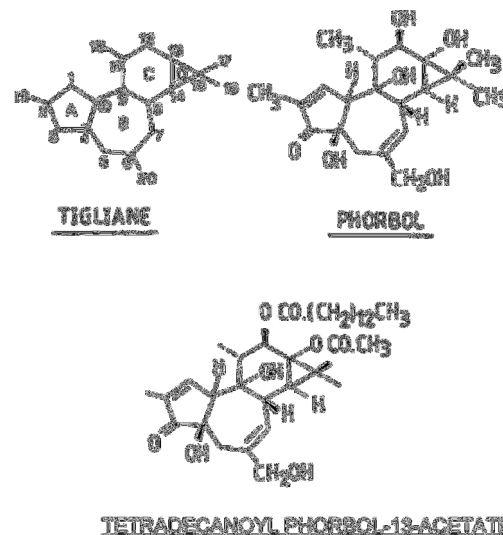


Figura 5 - Estruturas químicas do tetradecanol forbol-13-acetato, do núcleo forbol e do padrão (TPA)  
Fonte: Goel et al. (2007).

### 3.5.1.1 Toxicidade do éster de forbol

Os ésteres de forbol quando ingeridos apresentam toxicidade aguda (resposta inflamatória) e crônica (formação de tumores) para animais, incluindo ruminantes, roedores, aves e peixes (DEVAPPA; MAKKAR; BECKER, 2010).

Goel et al. (2007) e Makkar e Becker (1999) estudaram extensivamente a toxicidade de sementes de pinhão manso em diferentes animais, modelos como cabras, ovelhas, camundongos, ratos e peixes alimentados com rações contendo os ésteres de forbol.



Segundo Monteiro e Guerreiro (2014) a toxicidade do pinhão manso está relacionada à presença de substâncias tóxicas que são encontrados em todas as partes da planta. O termo antinutricional é utilizado para substâncias com capacidade de alterar as possibilidades de aproveitamento dos nutrientes contidos nos alimentos, isto é, aquelas que diminuem a sua digestibilidade, de modo que o apetite e o desempenho produtivo dos animais é afetado. Em alguns casos, o uso pode ser fatal, caso a substância seja utilizada por longo período.

Francis, Makkar e Becker (2001), dividiram os fatores antinutricionais em quatro grupos: a) fatores que afetam a utilização e digestão da proteína, como os inibidores de proteases, taninos e lectinas; b) fatores que afetam a utilização dos minerais, os quais incluem os fitatos, os pigmentos do gossipol, oxalatos e glicosilatos; c) antivitaminas; d) substâncias diversas, como micotoxinas, mimosina, cianogênicos, nitrato, alcalóides, agentes fotossensibilizantes, fitoestrogênios e saponinas. Também de acordo com os autores os fatores antinutricionais podem ser avaliados e classificados de acordo com sua capacidade de resistir a altas temperaturas. Neste sentido esses fatores podem ser termolábeis<sup>5</sup> ou termoestáveis.

Mendonça e Laviola (2009) argumentam que a presença dos alergênicos na semente de pinhão manso torna o manuseio incômodo, mas não perigoso, pois sintomas como vermelhidão e coceira podem aparecer depois do ser simples contato da pele ou dos olhos com a semente.

Na mesma avaliação de Makkar, Aderibigbe e Becker (1998), relata-se que foi encontrada no México, uma variedade de pinhão-manso considerada não tóxica, contendo teor de éster de forbol de 0,11 mg/g. Segundo relatos, o consumo destas sementes não torradas, produz desconforto nos seres humanos e isto pode ser devido à presença de inibidor de tripsina e lectinas. Porém, após as investigações destes autores, concluiu-se que depois da torragem, as sementes são consumidas como amendoins pela comunidade local, sem qualquer efeito adverso aparente. No entanto, eles ressaltaram a necessidade de estudar a atividade biológica da semente ingerida pela comunidade local, para verificar a ocorrência de câncer nas áreas onde essas sementes são consumidas, o que pode revelar (se houver) a influência do consumo de baixos níveis de ésteres de forbol como causa da doença.

---

<sup>5</sup> Termolábeis: substâncias que se decompõem ao sofrerem aquecimento.

Os ésteres de forbol ativam a proteína quinase C (SARAIVA et al., 2004), uma enzima essencial chave na transdução de vários hormônios e em processos de desenvolvimento da maioria das células e tecidos animais. Assim, a ativação de quinase C por interação prolongada com éster de forbol pode levar à geração de tumores (ROTENBERG et al., 1991).

A atividade biológica dos ésteres de forbol é altamente específica. Eles são encontrados em baixíssimas concentrações; no entanto, animais que receberam essas substâncias na dieta, manifestaram sinais de intoxicação (GOEL et al., 2007).

Monteiro e Guerreiro (2014) fizeram uma avaliação do uso do farelo de pinhão-manso na dieta de ratos (*Rattus norvegicus*) da linhagem *Wistar*. Os resultados mostram que a inclusão de 4,3% de inclusão de farelo de pinhão manso, sem nenhum tipo de pré-tratamento, provocou diminuição do crescimento e sobrecarga das funções hepáticas, além de embolia pulmonar e outras condições clínicas.

Adolf et al. (1984) afirmam que a intoxicação, tanto de humanos quanto de animais, pode ocorrer diretamente, pelo com o consumo das sementes do pinhão-manso ou indiretamente através do consumo de produtos oriundos de animais contaminados.

De acordo com Shah e Sanmukhani (2010), a intoxicação por pinhão-manso ocorre mesmo depois de um baixo consumo das sementes e a ação no organismo é rápida. Em um estudo de caso apresentado pelos autores, 5 adultos consumiram de 1 a 3 sementes de pinhão manso; na faixa de 10 a 15 minutos, todos os adultos avaliados apresentaram dor abdominal, seguido de vômitos, após 30 minutos da ingestão das sementes.

Ferreira et al. (2012) realizaram um estudo sobre a intoxicação de ovinos depois de ingerirem a casca da semente de pinhão manso. Vinte deles foram alimentados com uma ração contendo diferentes concentrações de casca por 10 dias. No final do experimento, todos os animais apresentaram estrutura corporal esquelética; foram observados a redução de apetite, animais raquíticos e deprimidos, pelagem opaca e quebradiça, diarreia e até a morte de um dos ovinos (Figura 6).



Figura 6 - Intoxicação de ovinos: Animal raquético e deprimido; Ovino morto após ingerir casca de pinhão-manso.

Fonte: Ferreira, Ramos e Maruo (2009).

### 3.6 COMPARAÇÃO ENTRE AS VARIEDADES TÓXICAS E NÃO TÓXICAS

Em estudos realizados por Makkar et al. (1997) e Martinez-Herrera et al. (2006) utilizando processos de detoxificação físicos e químicos em tortas de pinhão manso, foi constatado que a concentração, de 0,8mg/g a 0,9mg/g de ésteres de forbol, inviabiliza a utilização da torta na alimentação de animais, pelo grau de intoxicação que os mesmos apresentaram. Porém, em um trabalho posterior, Makkar et al. (1998) encontraram uma concentração de éster de forbol (0,11mg/g) em uma espécie de pinhão manso não tóxica no México, isto é, as tortas podem ser consideradas não tóxicas mesmo quando houver uma concentração de até aproximadamente 0,11mg/g de ésteres de forbol.

Makkar et al. (1998), avaliaram os potenciais nutritivos e as características tóxicas de algumas variedades de *Jatropha curcas* da Nicarágua e de Cabo Verde, ambas cultivadas em Manágua, e da variedade não tóxica do México, coletada em Papantla. Os ésteres de forbol foram encontrados em alta concentração nos albúmens das sementes tóxicas, enquanto uma quantidade muito baixa foi observada na variedade tóxica de Burma, Sink Gaing até quantidades não identificadas na variedade coletada em Panpantla, México.

Anteriormente, Makkar e Becker (1997) haviam realizado um outro estudo, durante o qual alimentaram carpas (peixes de água doce) e tilápias com uma ração contendo a torta de pinhão manso da variedade tóxica de Cabo Verde. Ao analisar os resultados eles descobriram que não houve morte dos animais, porém foram observados sintomas como perda de equilíbrio e nervosismo.

Ao realizarem estudos com a variedade não tóxica encontrada no México, também utilizada na alimentação de carpas, os autores observaram que a

alimentação com a torta obtida da variedade não tóxica do pinhão manso não gerou nenhum sintoma associado nos animais avaliados.

Os autores analisaram o teor de éster de forbol de albúmens obtidos de variedades de sementes coletadas em diferentes países (Tabela 3).

Tabela 3 - Teor de éster de forbol do albúmen (semente) de diferentes regiões. a- Teor de éster de forbol; nd- não detectado

Origem das sementes	EF (mg/g) <sup>a</sup>
Cabo Verde, Fogo	1,50
Senegal, Santhie Ram	2,27
Senegal, Nioro Du Rip	1,69
Ghana, Nyankpala	1,29
Benin, Cotonou	1,71
Burkina Faso, Kongoussi	1,71
Quênia, Kitui	3,32
Tanzânia, Mombo	1,12
Burma, Sink Gaing,	0,87
Índia, Kangra	1,28
Índia, Kangra	1,10
Costa Rica, Rio Grande	1,15
México, Vera Cruz	1,02
Índia, Nasik	1,76
Nigéria, Ife	-
México, Papantla	Nd

Fonte: Makkar et al. (1997).

Foram utilizados um genótipo tóxico de *Jatropha curcas*, oriundo de Coatzacoalcos e outro não tóxico, oriundo de Papantla, ambos do México. Makkar, Martinez-Herrera e Becker (2008) realizaram um estudo para avaliar a variação do número de sementes por fruto, parâmetros físicos e composição química das sementes desses genótipos.

Ao chegar nos resultados, perceberam que 52% dos frutos do genótipo não tóxico continham três sementes enquanto que no outro genótipo esse percentual foi de 58,3%. Além disso, os resultados apresentados neste estudo sugerem que a produção de óleo a partir das sementes do genótipo não tóxico não é inferior à do genótipo tóxico, que é amplamente utilizado no mundo todo.

Os genótipos não tóxicos estão mais propensos a pragas e doenças, pois não possuem toxinas, como os ésteres de forbol e os fatores anti-nutricionais, que visam

combater esses fatores ambientais. Porém, existe a necessidade de avaliar o rendimento das sementes em diferentes condições climáticas.

Leal et al. (2012) realizaram um projeto de iniciação científica sobre a determinação do grau de toxidez de dois acessos ou estacas<sup>6</sup> de *Jatropha curcas* considerados não tóxicos (NT1 e NT2), em comparação com uma variedade comum tóxica (BR1). Os acessos foram inicialmente plantados em uma ilha africana (Madagascar) e após, foi realizado o cultivo desses acessos na cidade de São José dos Campos, São Paulo. Após o cultivo, foi realizado a extração do óleo das sementes e posteriormente a extração e análise dos ésteres de forbol da torta residual. A extração e quantificação dos ésteres foi realizada em uma metodologia adaptada de Makkar et al. (1997) por Ribeiro et al. (2010).

Foi verificado que as sementes dos acessos considerados não tóxicos variaram desde teores não identificados a teores de 0,18mg/g de ésteres de forbol; a variedade tóxica brasileira e a variedade proveniente da Ilha de Madagascar apresentaram teores acima, dos encontrados nos acessos não tóxicos, 4,91mg/g e 3,71mg/g, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 - Teores de ésteres de forbol encontrados nas sementes analisadas.

<b>Amostra</b>	<b>Éster de forbol (mg/g)</b>
Semente NT1	Não detectado
Semente NT2	0,1853
Semente MAD	3,7073
Semente BR1	4,9139

Fonte: Leal et al. (2012).

O estudo revelou que um dos acessos não apresentou o éster de forbol e outro, um valor muito abaixo dos demais. Isto pode ser devido ao cultivo de tais acessos em regiões e climas diferentes. Desta forma a planta adaptou-se melhor a uma certa região, não produzindo o forbol ou gerando um menor teor do mesmo em relação a outros acessos já estudados.

<sup>6</sup> Estaca ou acesso é um caule, raiz ou folha que, plantada em um meio úmido, se desenvolve em uma nova planta.

### 3.7 PROCESSOS DE DETOXIFICAÇÃO DA TORTA DE PINHÃO MANSO

Existem diversas estratégias para a detoxificação da torta de pinhão manso descritas em literaturas, mas somente em um trabalho recente, Kumar et al. (2010), há relato de sucesso em um processo de detoxificação protegido por patente.

Os processos descritos por outros autores, promovem métodos para a detoxificação da torta de pinhão-manso, desde os métodos que utilizam agentes físicos e agentes químicos, que envolvem a utilização de calor (fervura) e pressão (autoclave) e oxidação de compostos orgânicos (POA), até processos que utilizam fungos ou cogumelos para a retirada dos ésteres de forbol através da fermentação, além da associação de processos (MONTEIRO; GUERREIRO, 2014).

Segundo Aregheore et al. (2003), os ésteres de forbol não podem ser eliminados apenas com o tratamento térmico. Por serem estáveis e por suportarem temperaturas elevadas, é necessário utilizar uma associação de processos para a sua redução. Para Goel et al. (2007), eles são suscetíveis a oxidação, transesterificação, hidrólise e epimerização ou isomerização (transformação dos compostos orgânicos como os ésteres, em moléculas iguais) durante o isolamento, que deve, preferencialmente ser conduzido na ausência de oxigênio.

Makkar et al. (1997) e Haas e Mittelbach (2000) afirmam que é possível reduzir a concentração desses compostos por meio de processos químicos ou por meio de associações entre os processos químicos e físicos, até mesmo a combinação dos tratamentos físicos, químicos e biológico (fermentação). De acordo com Makkar e Becker (1997), os ésteres de forbol podem resistir a temperaturas de até 160°C durante 30 minutos. No entanto, a adição de um tratamento térmico afeta o conteúdo final de proteína da torta, inviabilizando o produto para a alimentação de animais e de ruminantes. Uma detoxificação apropriada da torta apresentaria um uso potencial como alimento proteico na dieta de animais.

O conteúdo proteico da torta sem tratamento é relativamente alto (21%). Após o tratamento da torta, o teor foi mais baixo (16,19%); porém, segundo os autores, essa quantidade ainda torna viável a utilização da torta como fonte de alimento para animais.

Vários métodos de detoxificação (química e física) estão documentados nas literaturas de Makkar e Becker (1997), sem resultados eficientes. Além do elevado

custo dos reagentes, é interessante notar que o excesso de produtos químicos poderia causar uma carga química<sup>7</sup> em animais (BELEWU et al., 2010).

### 3.8 PROCESSOS ASSOCIADOS (QUÍMICO + TÉRMICO)

Aregheore, Makkar e Becker (2003) realizaram um processo de detoxificação da torta de pinhão manso por processo térmico e outro a partir de um processo químico. O tratamento térmico inativou os fatores antinutricionais, a exemplo da lectina, mas não a redução do éster de forbol.

O processo de detoxificação foi realizado a partir da utilização de um produto químico, no caso o metanol. Foi feita uma mistura de 300g de torta de pinhão-manso desengordurada, seguida pela lavagem da amostra com metanol (4x) em uma proveta de 1000ml, deixando-se o material coberto por papel alumínio. Em seguida adicionou-se um processo térmico, no caso a autoclave, a 121°C por 30 minutos. Após a retirada da mistura da autoclave, foi feita a liofilização (desidratação de substâncias realizada em baixa temperatura) e por fim a moagem para a produção da ração.

Este tratamento reduziu a concentração dos ésteres de forbol em 0.09mg/g<sup>8</sup>. O tratamento que utilizou somente a autoclavagem a 121°C, por 30 min, com 66% de umidade, não alterou a concentração de ésteres de forbol (mantendo-se a 1,78 mg/g). O tratamento com a mistura de hidróxido de sódio a 4% (NaOH), seguido pela adição intermitente de 30 ml (10%) de hipoclorito de sódio (NaOCl) seguida de autoclavagem a 121°C, por 30 min, reduziu a concentração de ésteres de forbol em 0,13mg/g. Assim, os resultados sugerem que o tratamento térmico a 121°C, durante 30 minutos (com 66% de umidade) seguido de lavagem, por 4 vezes, com 92% de metanol, parece um dos melhores meios de detoxificação da torta de pinhão manso.

Estes ensaios confirmam o relatório anterior de Makkar & Becker (1997a): segundo os autores, a torta de pinhão manso pode ser usada como fonte de

---

<sup>7</sup> Carga Química: causar a absorção excessiva de elementos ou produtos químicos.

<sup>8</sup> A concentração desejada e segura do éster de forbol, após a detoxificação, é de 0,11 mg/g de teor de éster de forbol, no qual, foi verificada na variedade não tóxica de pinhão manso, encontrada no México por Makkar et al. (1998). Quando ingeridas, as tortas com teores acima desta concentração, podem apresentar sinais de intoxicação em animais e ruminantes.

proteína vegetal para substituição ou complementação das rações de ruminantes, tal como é o caso da soja.

Este tratamento é promissor; porém, em termos econômicos, é caro produzir alimentos para animais através do pinhão manso, pois o processo requer recuperação do solvente químico, o metanol. No entanto, o preço pode ser reduzido se o metanol for recuperado.

Chivandi et al. (2004) testaram uma combinação de um processo complexo a partir da extração da torta com etanol, seguida de extrusão. Depois, realizaram a extração dos ésteres de forbol, com hexano seguida de autoclavagem. 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, quando constatou-se que a torta tratada foi prejudicial quando adicionada à ração de suínos.

Chivandi et al. (2006) submeteram a detoxificação da torta de pinhão-manso em escala experimental de laboratório. Os autores estudaram a dupla extração por solvente (sistema de hexano/etanol) juntamente com a autoclavagem úmida para inativar lectinas e inibidores de tripsina resultantes na torta. Este processo tornou elevada a concentração (91,9 mg/g) de ésteres de forbol residuais. Os autores fizeram uma segunda extração dos ésteres de forbol por solvente, o hexano, seguida de uma segunda autoclavagem, verificando uma redução dos ésteres de forbol na concentração de 0,80 mg / g, ou seja, cerca de 87,69% de redução dos ésteres na torta.

Martinez-Herrera et al. (2006) pesquisaram diferentes tratamentos com a torta de pinhão manso, com o objetivo de neutralizar os antinutrientes presente nas tortas. Os autores realizaram a extração com etanol 90%, seguida de adição de 0,07% de  $\text{NaHCO}_3$  e autoclavagem em  $121^\circ\text{C}$  por 25min, processo que diminuiu consideravelmente a atividade da lectina em todas as amostras testadas. O mesmo tratamento também diminuiu em 97,9% o conteúdo de éster de forbol, de 0,08mg / g para amostras de Coatzacoalcos a não encontrado para as demais amostras.

O éster de forbol é moderadamente polar e, por isso, apresenta afinidade com etanol e metanol. O uso de etanol tem a vantagem de ser menos tóxico quando comparado com o metanol onde é tóxico pois, o metanol ao ser ingerido, mesmo em pequenas quantidades, pode provocar irritações e intoxicação. Contudo, o etanol está se tornando mais popular,



pois ele é renovável e existe a possibilidade de recuperação do solvente após o seu uso.

Todas as amostras submetidas aos tratamentos com etanol 90%, seguidos de adição de 0,07% de  $\text{NaHCO}_3$  e autoclavagem em  $121^\circ\text{C}$  por 25min, tiveram uma em termos de digestibilidade, quando introduzidas na ração de animais, entre 78,6% e 80,6%. A percentagem chega a cerca de 86% se adicionado um tratamento térmico. Esse aumento, observado após os tratamentos térmicos, é atribuído à desnaturação da proteína e à inativação dos inibidores de tripsina (MARTINEZ-HERRERA et al., 2006).

No entanto, os métodos utilizados possuem um custo elevado, o que pode inviabilizá-los economicamente (MENDONÇA; LAVIOLA, 2009).

Rakshit et al. (2008) realizaram e testaram em ratos um processo de detoxificação da torta de pinhão-manso a partir de uma variedade de *Jatropha curcas* encontrada na Índia. Para a obtenção da torta, foram utilizadas duas metodologias. A primeira (Torta A) consistiu na extração do óleo com hexano até uma concentração inferior a 1%, com posterior descascamento e moagem das sementes. No segundo processo (Torta B), a extração do óleo foi realizada também com o hexano, porém as sementes foram prensadas em prensa mecânica sem o descascamento. Ambas as tortas foram tratadas com uma solução aquosa de 2% de NaOH ou 2% de  $\text{Ca(OH)}_2$  na proporção de 1:1 (p/v). Após a adição da solução aquosa, misturou-se bem as amostras até formar uma pasta grossa. Elas foram mantidas por 30 minutos em temperatura ambiente, e depois submetidas à autoclavagem a  $121^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

O teor de éster de forbol foi determinado de acordo com Makkar et al. (1997), os quais utilizaram metanol como solvente de extração. Na torta A, o teor de ésteres de forbol era de 1,35 mg/g com o método de extração a partir da adição de 2% de NaOH, quando houve uma redução de 90% do componente tóxico. Já na torta B, obtida por sementes com casca, o teor de éster de forbol, que era inicialmente de 74,0 mg/g, foi reduzido em 89% com um tratamento utilizando  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Neste mesmo estudo, as tortas foram fornecidas em dietas para ratos, quando houve uma menor ingestão de ração contendo NaOH. Os ratos alimentados com a ração contendo  $\text{Ca(OH)}_2$ , mostraram ingestão alimentar melhor em comparação com ratos alimentados com NaOH, indicando que a má digestibilidade da torta pelos

animais não está somente relacionada à toxicidade do éster de forbol, mas também pode ter relação com a quantidade de casca ou componentes anti-nutricionais presentes na torta B (ou seja a torta tratada com NaOH). A aparência física dos ratos alimentados com rações cuja torta passou por tratamento era melhor que a dos ratos alimentados com a torta sem nenhum tratamento, porém todos os ratos exibiram dificuldade nas funções motoras e também tiveram diarreia.

Kumar et al. (2010) depositaram um pedido de patente para o processo de detoxificação da torta de pinhão manso desengordurada por benzeno de petróleo (solvente orgânico), que depois recebeu um processo de autoclavagem a 121°C por 15 min, com a finalidade de inativar antinutrientes termolábeis (fatores antinutricionais que interferem na digestibilidade animal e inibidores de tripsina e lectina).

Após o processo de detoxificação da torta, foi formulada uma dieta de composição centesimal da torta de pinhão manso detoxificada - farinha de trigo, farelo de soja, proteína de soja concentrada e farelo de peixe com um total de três dietas isoproteicas (dietas com a mesma quantidade de proteína).

O produto de detoxificação foi utilizado na dieta de peixes do tipo carpas comuns (*Cyprinus carpio* L., peixe de água doce). Com base na observação visual durante o tempo de alimentação, a palatabilidade ou a aceitabilidade da dieta trouxe resultados positivos. Não houve mortes de peixes durante todo o período de dieta com as tortas. Os resultados deste estudo mostraram que a introdução da torta detoxificada na dieta das carpas resulta em uma melhor performance de crescimento (quase cinco vezes maior no corpo do peixe) e boa alimentação.

Esta alimentação rica em proteínas à base de plantas oleaginosas poderia substituir 75% da proteína de farinha de peixe com tortas de pinhão manso (KUMAR et al., 2010).

Makkar e Becker (2011) solicitaram patente para um outro processo de detoxificação ainda mais complexo, com extração de proteína em pH básico, centrifugação, precipitação no ponto isoelétrico<sup>9</sup> associada à adição de etanol e posterior autoclavagem.

---

<sup>9</sup> Ponto Isoelétrico é a obtenção dos isolados proteicos a partir da separação e precipitação da proteína com o uso de alcaloides. Para a obtenção dos isolados proteicos, as sementes são submetidas à extração proteica em pH 7,2 e 10,0 e à precipitação isoelétrica em 4,0, 4,5, 5,0 e 5,5, sendo observado rendimento mais pronunciado no pH 10,0, com precipitação em pH 4,0 .

O isolado de proteína se destina à alimentação de peixes e animais. Além disso, o etanol contendo ácido acético como um agente desnaturante é seguro para consumo humano (vinagre é ácido acético diluído e é comestível), sendo viável para consumo animal.

Este método de extração ou isolamento de proteína, remove os ésteres de forbol no mesmo processo. O isolado de proteína foi realizado a partir da torta de pinhão-manso usando o princípio do pH isoelétrico, no qual a quantidade substancial de ésteres de forbol era de 1,48 mg/g, e o conteúdo de proteína era inferior (76%).

Após a adição do etanol, foi realizada uma nova centrifugação, lavando o precipitado obtido, e posteriormente foi realizada a autoclavagem da proteína isolada detoxificada.

Os teores de ésteres de forbol foram medidos no fígado, intestino delgado e no músculo dos peixes alimentados com a proteína isolada da torta de pinhão manso. Estes órgãos estavam livres de ésteres de forbol, o que sugere que os peixes são seguros para consumo humano.

Assim, este método de isolamento de proteínas a partir da torta de pinhão-manso torna-a livre de ésteres de forbol. Após os resultados obtidos, os autores verificaram que os grupos alimentados com proteína isolada detoxificada de pinhão-manso exibiram bom desempenho no crescimento (isto é, quase seis vezes de aumento na massa corporal em peixes após 12 semanas). A proteína isolada detoxificada poderia substituir 75% da proteína da farinha de peixe, sem sacrificar o rendimento de peixes. Os parâmetros bioquímicos e hematológicos estavam dentro dos intervalos normais e eram semelhantes aos do grupo de controle (grupo alimentado com a ração de peixe), confirmando que o isolado de proteína (avaliado neste estudo), é livre de compostos tóxicos que causam efeitos adversos. Assim, a proteína isolada de pinhão manso detoxificada pode ser uma alternativa potencial para o uso em rações de aquicultura e outras espécies de gado.

### 3.9 EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA E USO DE ADITIVOS QUÍMICOS

A extrusora<sup>10</sup> consiste de um ou dois parafusos de Arquimedes que giram dentro de um cilindro estacionário que conduz o material em condições de alta temperatura e pressão e de forças de cisalhamento até a saída da matriz, que confere juntamente com a ação das facas de corte o formato final do produto (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998) (Figura 6).

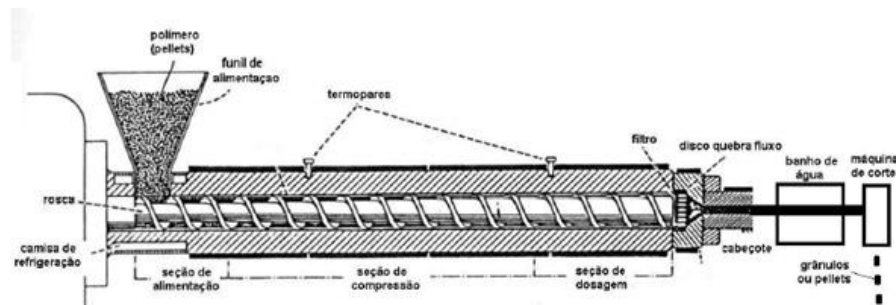


Figura 7 - Esquema de uma Extrusora Termoplástica.  
Fonte: Chasqueweb – UFRGS.

Ao iniciar o processo de extrusão, a matéria-prima é pesada e encaminhada ao umidificador, onde é adicionada água para chegar ao teor de umidade desejado. O aumento do conteúdo de água acarreta normalmente um decréscimo na viscosidade do produto, que tem como primeiro efeito o abaixamento da geração de calor e, como segundo efeito, o decréscimo da queda de pressão do produto na saída da matriz (BRT, 2007).

No processo por extrusão, Baruffaldi e Oliveira (1998) analisaram variáveis independentes da extrusora em relação à torta de pinhão manso tratada: temperatura na terceira etapa da extrusora (°C), umidade das misturas (%U), e percentual de aditivos<sup>11</sup> como cal ou hidróxido de sódio ou peróxido de hidrogênio

<sup>10</sup> A extrusora é mais que uma bomba, pois ela proporciona energia térmica necessária para fundir o polímero por cisalhamento, além de ser responsável pela mistura e homogeneização do material fundido. O polímero, junto com o aditivo e a matéria-prima na forma de grãos ou em pó, é alimentado, através da caçamba ou funil, para a carcaça ou barril que estão aquecidos, onde o material é fundido e bombeado para dentro da matriz por meio de um parafuso ou uma rosca sem fim.

<sup>11</sup> Os aditivos são incorporados para alterar as propriedades da matéria-prima (torná-la mais dura, flexível ou de menor custo) e prevenir a degradação do polímero em serviço (no caso o polietileno) e/ou mesmo durante o processamento.

(%). O efeito combinado das variáveis foi analisado com o intuito de observar a incidência nos fatores determinantes. O equipamento utilizado na fase inicial, para a realização de todos os tratamentos, foi uma extrusora Brabender monorosc DSE 20DN de (Duisburg, Alemanha) (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

A adição de cal, peróxido de hidrogênio ou hidróxido de sódio nas diferentes condições de processo avaliadas e o tipo de torta de pinhão-manso utilizado (semi-desengordurada e desengordurada), tiveram efeitos significativos na extrusabilidade, nas propriedades tecnológicas e nos fatores anti-nutricionais e tóxicos das tortas semi-desengorduradas e desengorduradas de pinhão-manso extrusadas.

Os ensaios conduzidos com a torta desengordurada (por solvente) e parcialmente desengordurada (por extrusão termoplástica) adicionados de hidróxido de sódio (NaOH), apresentaram redução da concentração de ésteres de forbol presentes nas tortas.

Dos ensaios realizados pelos autores (aproximadamente 20), avaliaram-se as combinações das variáveis (umidade, temperatura da extrusora) com o efeito da adição de CaO, na concentração de 5% e 7%, nas tortas desengorduradas e parcialmente desengorduradas. Os tratamentos com essas concentrações apresentaram percentuais de redução baixos, de 26% a 29% no conteúdo de éster de forbol para a torta parcialmente desengordurada extrudada.

Por outro lado, para a torta desengordurada, resultados promissores foram encontrados em concentrações de 7% a 8% de CaO, diminuindo as concentrações iniciais do principal éster de forbol em até 59% (BARUFFALDI; OLIVEIRA, 1998).

### 3.9.1 Extrusão termoplástica seguida de hidrólise enzimática

Xiao et al. (2011) estudaram um processo que consiste na realização de uma hidrólise enzimática com celulase e pectinase nas tortas de pinhão manso, após passar por extrusão termoplástica a 90 °C, seguida de lavagem com dois solventes, metanol 60 e 90% a 50°C e etanol 65 e 90% a 50°C. Os solventes utilizados no processo foram removidos por centrifugação e o resíduo foi liofilizado. Para a quantificação dos ésteres de forbol por HPLC os autores utilizaram a metodologia descrita por Makkar et al. (1997).

Antes dos processos utilizados para a detoxificação da torta, os autores determinaram a quantidade de ésteres de forbol da torta sem tratamento em 2,88 mg/g. Então, observaram que os melhores resultados se deram nas tortas que passaram pela extrusão termoplástica e lavagem com metanol e etanol 90%, seguida pelo tratamento com hidrólise enzimática. Após o tratamento das tortas que receberam este triplo processo, houve redução do teor de ésteres de forbol de 100%.

Porém, quando a torta foi tratada somente com hidrólise enzimática ou apenas com a lavagem de solventes, etanol e metanol, sem o processo de extrusão termoplástica, os autores observaram que sem a combinação desses tratamentos a remoção dos ésteres de forbol da torta não foi eficiente. Comparando-se a eficiência dos solventes utilizados (metanol e etanol) os autores afirmam que o melhor resultado foi com a utilização do metanol como solvente de extração após a extrusão termoplástica e hidrólise enzimática.

No entanto, este grande número de processos e a introdução de solventes químicos e tóxicos, como o metanol, poderia inviabilizar economicamente a produção da torta para aplicação em ração animal, pois o metanol (a exemplo do hexano) apresenta efeitos adversos para a saúde humana: caso a exposição seja prolongada ou quando ingerido (mesmo em pequenas concentrações), o que pode causar dor de cabeça, náuseas, tonteados, perturbações visuais e auditivas.

### 3.10 LAVAGEM COM SOLVENTES

A partir de uma avaliação feita por Goel et al. (2007), os ésteres de forbol seriam solúveis em álcoois como metanol e etanol, o que permitiria, a utilização do etanol como solvente para a extração do óleo e a retirada dos componentes tóxicos da torta de pinhão-mansão.

Gross et al. (1997) sugerem um método para detoxificação da torta por extração dos ésteres de forbol utilizando etanol.

Aregheore et al. (1998) afirmam que os melhores resultados encontrados em escala de laboratório para a redução do teor de ésteres de forbol na torta de pinhão manso foram obtidos por meio de lavagem com metanol.

Gaur (2009) realizou um estudo no qual avaliou a remoção dos ésteres de forbol da torta de pinhão manso, utilizando a lavagem com solventes por extração em soxhlet, seguida de extração assistida por ultrassom. A utilização da extração assistida por ultrassom é uma alternativa para o preparo de amostras, além de ser um procedimento simples, rápido e que geralmente não requer a utilização de reagentes químicos perigosos ou solventes em grandes quantidades. Esta extração é baseada na ação de ondas mecânicas de baixa frequência, as quais resultam na cavitação, fenômeno responsável pela formação e colapso de bolhas de cavitação que refletem em áreas pontuais de alta pressão e temperatura, facilitando o processo de extração de elementos com diferentes solventes puros e em misturas (Figura 7). Acredita-se que as ondas de ultrassom quebram as interações intramoleculares da amostra sólida, facilitando a extração dos elementos, como o éster de forbol e os inibidores de tripsina.

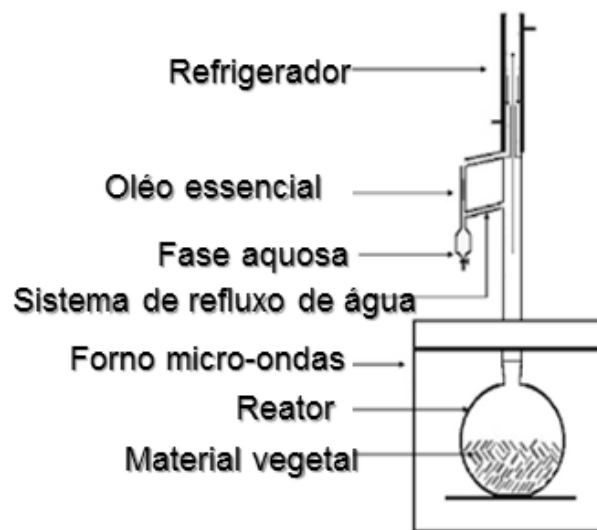


Figura 8 – Equipamento de extração por micro-ondas.  
Fonte: Lucchesi et al. (2004).

Foram utilizados quatro solventes diferentes, hexano, metanol, etanol e álcool isopropílico. Para a extração com solvente puro em ultrassom, foi utilizado o hexano. No primeiro processo, foram utilizados 10 g de torta de pinhão manso moída. Na sequência, houve extração com 100 mL de hexano em um banho de ultrassom por 30 minutos. Após o processo, a torta tratada passou por mais um processo de centrifugação e filtragem. O processo de extração foi realizado 3 vezes. Por fim, a

torta foi deixada para secar em temperatura ambiente. Em cada processo realizado houve mistura de solventes com diferentes polaridades: hexano e metanol; hexano e etanol; e hexano e isopropanol nas proporções de 9:1, 8:2 e 7:3, respectivamente.

Para todos os solventes puros ou misturas foram utilizados 10 g de amostra de torta, e depois, a extração em banho ultras-sônico por 30 min com 100 mL de solvente; por fim, a reextração da amostra em aparelho soxhlet com a mesma mistura de solventes para a remoção do óleo residual.

Para a extração em soxhlet, foram realizados quatro experimentos: 1) extração com hexano por 24 horas seguida de duas extrações com metanol por 24 horas; 2) extração com hexano por 24 horas seguida de duas extrações com isopropanol por 24 horas; 3) extração com hexano por 24 horas seguida de uma extração com etanol 48 horas; 4) extração com hexano por 24 horas seguida de uma extração com metanol por 72 horas. Após as extrações, as tortas foram deixadas em uma mesa até a total evaporação do solvente resultante.

Para a quantificação do éster de forbol, foi utilizado o método de Makkar et al. (1997). O teor de éster de forbol presente na torta moída, sem tratamento, era de 6,05 mg/g de amostra. O autor observou que a torta tratada com extração em ultrassom, utilizando hexano puro como solvente, obteve uma concentração final de éster de forbol de 4,3 mg/g, tendo ocorrido a extração de 71% dos ésteres de forbol.

A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para as misturas de solventes em extração com ultrassom.

Tabela 5 - Teor de éster de forbol em extração com ultrassom com diferentes solventes.

Solventes	Concentração	Concentração de éster de forbol (mg/g)
Hexano-metanol	9:1	2,10
	8:2	4,80
	7:3	2,85
Hexano-etanol	9:1	2,30
	8:2	2,87
	7:3	2,70
Hexano-isopropanol	9:1	2,93
	8:2	3,07
	7:3	3,03

Fonte: Gaur (2009).



Após os resultados obtidos, utilizando como solvente a mistura hexano-metanol/hexano-etanol/nol/hexano-isopropanol na proporção 9:1, houve uma redução média de 40% do éster de forbol presente na torta tratada. Apesar da redução da toxicidade, o autor afirma que a extração assistida com ultrassom não foi eficiente para a detoxificação da torta de pinhão-manso, pois a concentração desejada de 0,11 mg/g de éster de forbol - teor encontrado na variedade de pinhão manso não tóxica do México por Makkar et al. (1998) - não foi alcançada.

Entretanto, foi observado que ao reextrair o óleo residual da torta de pinhão-manso em um aparelho sohxlet utilizando a mesma mistura dos solventes utilizada no processo anterior, a extração com hexano por 24 horas, seguida por metanol por 72 horas foi o processo mais eficiente na detoxificação da torta de pinhão-manso, pois a quantidade final de éster de forbol presente na torta (0,06 mg/g) é menor do que 0,11 mg/g – quantidade obtida por Makkar et al. (1998).

O etanol apresentou bons resultados na extração em ultrassom quando utilizado em grande concentração e também na extração em sohxlet, com remoção de 95% do éster de forbol presente.

Em relação ao processo de lavagem com solventes (em análise de bancada) realizado por Costa et al. (2010) e Ortiz et al. (2010), os experimentos foram realizados em diferentes tempos de extração, temperatura, e tipo de sequência dos solventes utilizados. Os resultados auferidos indicaram que, o tratamento constituído pelo uso de solventes de diferentes polaridades em sequência alcançou o melhor resultado, com redução de aproximadamente 90% do teor de ésteres de forbol.

Quando as mesmas condições foram ampliadas para a escala piloto, extraíndo em bateladas de 25kg, esta redução foi menos eficiente, mas mesmo assim significativa, na ordem de 83%. Este experimento em escala piloto foi repetido em dois anos diferentes com a mesma eficiência. O teor de ésteres de forbol na torta *in natura* (torta semi-desengordurada) era de 0,92mg/g e o material tratado com solvente ficou com 0,16mg/g de amostra. O processo se apresentou viável e positivo para os autores.

Martinez-Herrera et al. (2006) realizaram a extração dos ésteres de forbol com solventes de diferentes polaridades (solvente dupla - éter de petróleo e etanol), associada ao tratamento com bicarbonato de sódio (0,07%), que além de eliminar o efeito das lectinas reduziu em 95,8% o teor de ésteres de forbol. Devido à sua

lipossolubilidade, grande parte dos ésteres e forbol é extraída juntamente com o óleo (0,6%); a concentração de éster de forbol encontrada foi de 3,85 mg/g na torta desengordurada.

A patente registrada de Makkar et al. (2010) descreve a detoxificação da torta de pinhão manso. As sementes são lavadas com água a 60°C e assim deixadas por 1 hora; depois, ajusta-se com base (NaOH 6 mol.L<sup>-1</sup>) até pH 11 e deixa-se em repouso durante 15 minutos. A mistura é então centrifugada e o sobrenadante coletado. Posteriormente, adiciona-se HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> até pH 8, seguido de álcool para a obtenção de um precipitado. Por último, há separação e lavagem do co-produto gerado. Foi adicionada também uma solução de etanol 95%, deixando-se sob agitação por 30 minutos e centrifugando-se por mais 10. O precipitado foi coletado e lavado novamente com etanol; depois, deixado sob agitação por 5 minutos e centrifugado por mais 10. O precipitado foi seco a 40°C. Com esse tratamento, não foram detectados ésteres de forbol na amostra.

### 3.11 BIO-DETOXIFICAÇÃO

Hundsberfer et al. (2005) estudaram a degradabilidade do éster de forbol, utilizando seu padrão (TPA: tetradecanol forbol-13-acetato) em larvas de *Hyles euphorbiae* por administração via oral. As larvas foram capazes de metabolizar cerca de 70% a 90% do éster de forbol e cerca de 10% a 30% foi mantido e recuperado nas fezes. A estratégia de detoxificação mostra que o efeito da administração do éster de forbol via oral em larvas fez com que elas reservassem os compostos tóxicos em um compartimento inerte para em seguida, por metabolismo específico de desintoxicação, excretar os ésteres de forbol e os seus metabolitos.

No tratamento de bio-detoxificação (processo biológico com microrganismos), compararam-se fungos isolados a partir da própria torta de pinhão-manso com outros conhecidamente produtores de enzimas esterases (OLIVEIRA et al., 2013).

Joshi, Mathur e Khare (2011) estudaram a degradação completa dos ésteres de forbol por *Pseudomonas aeruginosa*, durante o estado de fermentação da torta isenta de óleo (desengordurada). No experimento, 5 mL de água destilada foram adicionadas a 5 g de torta e a mistura foi para a autoclavagem. Após a preparação

do substrato, ele foi inoculado e incubado a 30°C e 65% de umidade. Os ésteres de forbol foram completamente degradados em nove dias, sob condições de fermentação otimizadas.

Da Luz et al. (2014) estudaram a bio-detoxificação da torta de pinhão-manso utilizando o fungo *Pleurotus ostreatus*. Este fungo pertence à classe Basidiomycete, ordem Agaricales, família *Pleorotaceae*, e é causador da podridão branca, originada após a fermentação semissólida<sup>12</sup> da torta de pinhão-manso.

Para a realização do processo a torta foi submetida a autoclavagem a 121 °C por 2 horas. Depois de fria, o substrato foi inoculado com 75g de micélio e incubado a 25 °C. Após 15 dias de inoculação, o fungo colonizou completamente o substrato, o que mostra sua capacidade de se desenvolver na presença de ésteres de forbol e fatores antinutricionais. Após 45 dias de incubação houve uma degradação de 99% do éster de forbol presente no substrato. Após os resultados obtidos, os autores utilizaram a torta tratada na dieta de caprinos.

As rações foram formuladas para conter uma média de 12% de proteína bruta. Segundo os autores, a inclusão de 20% de torta de pinhão manso bio-detoxificada por *Pleurotus ostreatus* mostrou ser uma promessa como um suplemento alimentar animal, pois não resultou em mudanças nos parâmetros do sangue e não foram observados sintomas clínicos de envenenamento.

*P. ostreatus* possui alto valor nutricional e é fonte de proteínas, carboidratos, vitaminas B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, e B<sub>3</sub> e minerais (DUNDAR et al., 2009). A produção deste fungo utilizando a torta de pinhão-manso é uma alternativa interessante, mas requer outros estudos, pois foi observado que os fungos podem absorver os ésteres de forbol do substrato.

Independente do substrato, observou-se alta produtividade de cogumelos durante 60 dias de incubação, com maior produção nos substratos com serragem e casca de eucalipto adicionadas. Foi evidenciada a presença de ésteres de forbol nos cogumelos de *P. ostreatus*, o qual foi influenciado de forma decrescente em função do tempo de incubação (DA LUZ et al., 2013).

A concentração de ésteres de forbol absorvida pelos cogumelos, independentemente do tempo de incubação, foi 1000 vezes menor que a

---

<sup>12</sup> Fermentação semissólida ocorre na ausência ou quase ausência de água livre, quando o crescimento microbiano e a formação de produtos ocorrem na superfície de substratos sólidos.

concentração desses compostos em variedade de *J. curcas* não tóxicas do México, segundo Makkar et al. (1998). A variedade de *J. curcas* não tóxica, cultivadas no México, apresentaram concentração de 0,11 mg/g de ésteres de forbol, e não foi tóxica para peixes, ratos e frangos (DA LUZ et al., 2013).

Segundo esses autores, as sementes dessas variedades não tóxicas são consumidas por humanos e frangos. Porém, concentrações iguais ou maiores a 0,8mg/g ocasionaram diarreias em suínos (CHIVANDI et al., 2006); redução do apetite e da atividade motora em ratos (RAKSHIT et al., 2008); como também irritação e necrose na pele de ratos, coelhos e camundongos (GANDHI et al., 1995).

A redução dos teores de ésteres de forbol abaixo do nível considerado tóxico é de 95% dos teores de fatores antinutricionais, e pode ser obtida pela inoculação de *Pleurotus ostreatus* (pedido de patente nº 182, Universidade Federal de Viçosa, 2012, inpi br 10 2010 002912-0) (DA LUZ et al., 2013).

A remoção dos ésteres de forbol a esse nível ainda não foi obtida, nem com tratamento térmico nem com tratamento químico aplicado á torta de pinhão-manso (AREGHEORE et al., 2003, HAAS; MITTELBECH, 2000).

De acordo com Haas e Mittelbech (2000) e Rakshit et al. (2008) a degradação dos ésteres de forbol na torta foi realizada pelo mesmo cogumelo (*P. ostreatus*). Através da incubação (durante 60 dias), houve degradação de 99%.

Os outores observaram que o processo no qual foi utilizado a espécie de cogumelo *P. ostreatus* resultou em uma grande percentagem de redução dos ésteres de forbol.

No entanto, são necessárias aplicações técnicas nutricionais em relação ao teor de ésteres de forbol nas sementes de pinhão manso, o que não poderia ser alcançado no âmbito deste processo.

Ahmed e Salimon (2009), ao realizarem o mesmo processo, verificaram que após 45 dias de incubação com o *P. ostreatus*, a concentração residual de ésteres de forbol foi em média  $2 \times 10^{-4}$  mg/g da torta seca, ou seja, a concentração é menor do que o nível tolerável (0,09 mg/g).

Phengnuam e Suntornsuk (2013) utilizaram uma estirpe de *Bacillus licheniformis* e *subtilis* por fermentação em estado sólido (sem adição de água) e submersa (com adição de água destilada), com a finalidade de estudar a detoxificação da torta de pinhão-manso.

Foram utilizadas duas espécies de *Bacillus*: *subtilis* e *licheniformis*. Para a fermentação em estado sólido, foram utilizados 10 g de torta com um teor de umidade de 70% durante 7 dias, enquanto que para a fermentação submersa foram utilizados 10 g de torta em 100 mL de água destilada durante 5 dias. Após o período de incubação, os resultados mostraram que a *Bacillus licheniformis* com a fermentação submersa foi o método mais eficiente para a degradação dos ésteres de forbol. Os autores verificaram que os teores de ésteres de forbol, fitato e inibidor de tripsina foram reduzidos em 62%, 42% e 75%, respectivamente, enquanto que o teor de lectina não foi modificado.

Belewu et al. (2010) iniciaram um estudo com tortas de pinhão manso tratadas, por fungos *Aspergillus niger* e *Penicillium* sp. na alimentação de cabras.

A torta foi moída e depois autoclavada a 121°C durante 15 minutos, de modo a esterilizar a amostra. A torta passou por secagem em estufa e foi inoculada com diferentes fungos (106 -109 esporos dos fungos diferentes). Todo o conteúdo foi incubado a 37°C, até que os fungos envolveram o substrato em cerca de 7 dias. No final do crescimento dos fungos, a torta foi retirada e sacada em um forno a 70°C durante 48 dias; e a torta residual foi usada mais tarde na formulação de uma dieta para as cabras.

Foram feitas cinco dietas para os animais, para fins de estudo. Dieta A somente à base de torta de soja; dieta B com 50% torta de soja e 50% de torta de pinhão manso tratada com *Penicillium*; dieta C com 50% torta de soja e 50% torta de pinhão manso tratada com *Aspergillus niger*; dieta D com torta de pinhão manso tratada com 100% de *Penicillium*; e dieta E com torta de pinhão manso tratada com 100% de *Aspergillus niger*.

Após o tratamento da torta e a formulação da dieta para a alimentação animal, os autores verificaram que todos os animais alimentados com as dietas experimentais apresentaram pouca digestibilidade ao se alimentarem das tortas, onde a alimentação com as tortas de pinhão manso, ocasionaram a morte de alguns desses animais. Neste estudo, os autores não realizaram a quantificação da redução dos ésteres de forbol, pois fizeram a análise somente através da digestibilidade em relação à proteína bruta contida nas tortas.

### 3.12 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO (POA)

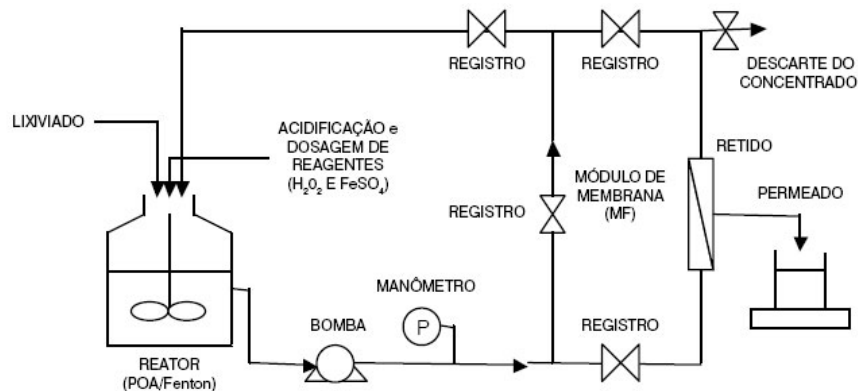


Figura 9 - Diagrama esquemático da unidade experimental de POA/Fenton.  
Fonte: Moravia; Lange e Amaral, 2011.

Os processos oxidativos avançados se baseiam na oxidação dos compostos orgânicos complexos em moléculas de menor complexidade, podendo converter a matéria orgânica em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (MONTEIRO; SOUZA; GUERREIRO, 2012).

Monteiro e seus colaboradores (2012) utilizaram o processo oxidativo avançado a partir da reação de Fenton (com base em um sistema homogêneo utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante), na presença de íons de ferro. No processo, além da torta triturada, os pesquisadores adicionaram a solução de Fenton (CAT/Fe diluído a 10% e peróxido de hidrogênio). Antes e depois da realização do processo foram determinados os teores de éster de forbol por cromatografia líquida de alta eficiência CLAE.

Após o processo compararam a torta não tratada com a que recebeu o processo de detoxificação. Na torta não tratada, havia 3,19 mg/g de concentração de ésteres de forbol; na que recebeu o tratamento havia uma concentração de ésteres de forbol de 0,23mg/g (MONTEIRO; SOUZA; GUERREIRO, 2012).

## 4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 Processos descritos presentes na literatura

As tabelas a seguir, apresentam uma síntese do processos revisados neste trabalho.

Tabela 6 - Processos de detoxificação realizados por diversos pesquisadores

Processo de Detoxificação	Método	Vantagens	Desvantagens	Grau de detoxificação (%)
<b>1. Processos associados (Químico + Térmico)</b>	1.1. <b>Aregheore et al.</b> (2003)	O uso de solventes e o tratamento térmico podem ser eficientes na redução de fatores tóxicos e antinutricionais.	O éster de forbol não sofre modificação, por ser estável a temperaturas elevadas, com o processo de autoclavagem, apenas. Além de, que ao utilizar solventes químicos é necessário a recuperação dos mesmos, encarecendo o processo.	97% e 93% de redução.
	1.2. <b>Chivandi et al.</b> (2004) (2005)(2006)	A combinação de mais de um processo pode afetar positivamente na redução de toxinas, principalmente quando os processos são reforçados.	O hexano é mais tóxico que o metanol e portanto tóxico para os animais.	1% e 87,69% de redução.
	1.3. <b>Martinez-Herrera et al.</b> (2006)	A adição de bicarbonato de sódio aumentou a eficiência de redução dos ésteres de forbol e fatores antinutricionais. Houve a inativação da tripsina, que facilita a digestibilidade da torta por animais e ruminantes, com a adição do processo térmico (autoclavagem). O etanol é renovável e existe a possibilidade de recuperação do solvente após o seu uso, sendo essa recuperação mais fácil do que a do metanol.	O metanol ao ser ingerido, provoca irritações e intoxicação. Os tratamentos químicos inviabilizam economicamente a introdução da torta na alimentação de animais e ruminantes, pois se apresentam nocivos a saúde.	Redução 97,9% do teor de éster de forbol da torta, sendo de 0,08% para amostras de Coatzacoalcos à teores não encontrados para as demais amostras.

Continuação. Tabela 6 - Processos de detoxificação realizados por diversos pesquisadores.

	1.4. <b>Rakshit et al.(2008)</b>	A associação de compostos químicos capazes de interagir com os ésteres de forbol é viável para a redução dos mesmos ao final do processo.	A adição de compostos químicos no processo, podem aumentar a baixa digestibilidade da torta, pelos animais.	90% e 89% de redução dos ésteres de forbol.
	1.5. <b>Kumar et al.(2010)</b>	O processo de extração com o solvente benzeno de petróleo e a autoclavagem, viabilizou o uso das tortas na alimentação de peixes. Houve uma boa palatabilidade, aceitabilidade e digestibilidade dos peixes ao receber as tortas tratadas.	O benzeno de petróleo, mesmo de origem orgânica, é tóxico e nocivo a saúde dos animais.	Não foram observados os dados da percentagem de redução dos ésteres de forbol. Mas, a palatabilidade ou a aceitabilidade da dieta foi boa e o comportamento dos peixes foi normal. Não houve mortes dos animais durante todo o período experimental.
	1.6. <b>Makkar e Becker(2011)</b>	A viabilização do processo é devido a extração da proteína da torta em pH básico seguido de centrifugação da amostra e reextração dos ésteres de forbol por etanol com a adição da autoclavagem. O processo é complexo, mas melhorou a digestibilidade e palatabilidade da torta, ao ser introduzida na alimentação dos animais.	A necessidade de reextração dos ésteres de forbol pela adição de mais solventes químicos inviabiliza o processo, pois pode haver um excesso de compostos químicos na torta, ocasionando uma absorção excessiva de elementos químicos pelos animais.	Não foram observados os dados da percentagem de redução dos ésteres de forbol da torta. Ao ser fornecida aos animais, não causou morte ou qualquer outra alteração clínica.
<b>2. Extrusão termoplástica e uso de aditivos químicos</b>	2.1. <b>Costa et al.(2010);Ortiz et al.(2010)</b>	Não houve vantagem ao usar o processo.	O uso de aditivos como cal, peróxido e hidróxido não reduziram o conteúdo total de ésteres de forbol da torta.	A redução do conteúdo de ésteres de forbol após passar pelo desengorduramento por solvente seguida de adição de CaO e extrusão foi de 59%, já a torta extrudada termoplástica mente sem uso de solvente mais o uso do aditivo químico



Continuação. Tabela 6 - Processos de detoxificação realizados por diversos pesquisadores.

				(CaO) foi de apenas 26%-29%.
	2.2. <b>Xiao et al.(2011)</b>	O uso da extrusão termoplástica seguida pela hidrólise enzimática, associadas ao uso de solventes químicos, foi bastante vantajoso na redução dos ésteres de forbol.	A hidrólise enzimática ou o uso de solventes químicos para a detoxificação não reduziram significadamente o teor de ésteres de forbol. Além de que os solventes tornam o processo mais tóxico e as enzimas podem ser nocivas a saúde dos animais.	A torta tratada com hidrólise enzimática e uso de solvente químico teve redução de 100% dos ésteres de forbol. Torta tratada somente com extrusão termoplástica e hidrólise enzimática foi de 90%.
<b>3. Lavagem com Solventes + banho de ultrassom</b>	3.1. <b>Gaur(2009)</b>	A redução dos ésteres de forbol variou conforme a mistura e a polaridade do solvente em interação com a torta e o banho de ultrassom.	Foi necessário realizar uma reextração do óleo residual da torta com a mesma mistura de solventes para a redução total do éster de forbol. A reextração necessita de grandes quantidades de solventes, acarretando sérios riscos a saúde dos animais que receberão a torta tratada.	Extração dos ésteres por soxhlet seguida de extração em banho de ultrassom e lavagem com solventes teve redução de 29% a 65%. Após a reextração por soxhlet os teores de ésteres de forbol sofreram redução de 95%.
	3.2. <b>Costa et al.(2010);Ortiz et al.(2010)</b>	A mistura e utilização de solventes de diferentes polaridades foram favoráveis na redução dos ésteres de forbol da torta, em escala de bancada.	Todos os resíduos químicos puros ou misturas podem concentrar pequenas quantidades na torta residual, fazendo com que seja inviabilizada o uso da mesma na alimentação animal.	O teor na torta que já havia passado pela desengordura era de 0,92mg/g após o processo com a lavagem de solventes sofreu redução e passou para 0,16mg/g.
	3.3. <b>Martinez-Herrera et al.(2006)</b>	A adição de bicarbonato de sódio para a redução do teor de éster de forbol foi viável, além de reduzir o efeito das lectinas ou dos fatores antinutricionais.	Não foram observados os teores residuais de solventes e compostos químicos nas tortas, bem como a toxicidade biológica nos animais, o que mais tarde esses elementos podem ser	Os ésteres de forbol foram reduzidos em 95,8%.

Continuação. Tabela 6 - Processos de detoxificação realizados por diversos pesquisadores.

			nocivos a saúde dos mesmos.	
	3.4. <b>Makkar et al.</b> (2010)	O solvente utilizado no processo foi o etanol, solvente menos tóxico e de fácil recuperação.	O processo em escala industrial ou piloto exigiria muita água para recuperação do solvente.	Não há dados suficientes para afirmar se houve redução dos ésteres de forbol da torta.
<b>4. Bio-detoxificação</b>	4.1. <b>Hundsorfer et al.</b> (2005)	A vantagem de se usar microorganismos para a degradação do éster de forbol é um grande potencial, pois não é usado nenhum tipo de processo químico. Sendo apresentado a eficiência somente do processo biológico.	As larvas podem não metabolizar os ésteres de forbol completamente, no qual, esses microorganismos podem prejudicar a saúde dos animais, quando introduzidos na ração de animais e de ruminantes.	Após o uso do padrão TPA de éster de forbol por alimentação via oral de larvas <i>Hyles euphorbiae</i> , a porcentagem de metabolização foi de 70 a 90%, e o restante 10 a 30%, foi mantido e recuperado nas fezes.
	4.2. <b>Khare et al.</b> (2011)	Neste processo foi usado o fungo <i>Pseudonomas aeruginosa</i> , que ao metabolizar os ésteres após a incubação de 9 dias, apresentaram degradação total dos ésteres de forbol.	Os fungos podem não metabolizar totalmente os ésteres de forbol, pois absorvem parte destes. A introdução da torta tratada por este processo pode ser inviável, pois pode haver um teor residual desses compostos tóxicos nos substratos.	A degradação dos ésteres de forbol ocorreu após 9 dias de incubação do substrato (amostra).
	4.3. <b>Da Luz et al.</b> (2014) e (2013)	Neste processo foi utilizado um outro tipo de fungo, o <i>Pleurotus ostreatus</i> , onde foi possível obter a degradação dos ésteres de forbol após 45 dias de incubação. Não foi observado sintomas clínicos de envenenamento de animais após a alimentação das tortas. Este fungo, possui alto valor nutricional e são fontes de proteínas, carboidratos, vitaminas e minerais.	Os fungos absorvem os ésteres de forbol do substrato. Além de que concentrações iguais ou maiores que 0,8mg/g de ésteres de forbol após a incubação, apresentaram-se tóxicas para esses e outros animais.	A degradação dos ésteres de forbol pelo fungo foi de 95%.
	4.4. <b>Rakshit et al.</b> (2008); Haas (2000)	Estudaram a mesma degradação pelo fungo <i>P. ostreatus</i> , mas com tempo de incubação do substrato maior (60	Não se sabe até que ponto o fungo interfere ou não nos fatores proteicos da torta e também o nível	A redução foi de 99%.

Continuação. Tabela 6 - Processos de detoxificação realizados por diversos pesquisadores.

		dias), no qual, com maior tempo de incubação maior foi a degradação dos ésteres de forbol.	de absorção dos ésteres de forbol, afetando o co-produto final e consequentemente na digestibilidade da torta pelos animais.	
	4.5. <b>Ahmed;Salimon(2009)</b>	Após 45 dias de incubação do fungo <i>P. ostreatus</i> , houve a redução completa dos ésteres de forbol, onde a concentração foi a níveis menores do que o nível tolerado.	A tolerância e digestibilidade da torta, após o processo de bio-transformação é primordial para a introdução da torta na alimentação de animais.	A concentração residual de ésteres de forbol foi em média $2 \times 10^{-4}$ mg/g, menor do que o nível tolerado (de 0.09mg/g) pelas literaturas já estudadas.
	4.6. <b>Penganuam; Suntornsuk (2013)</b>	A etapa em que houve redução dos ésteres de forbol e se mostrou mais eficiente para o processo, foi utilizado o substrato submerso em água destilada, onde sofreu incubação por 5 dias.	Ao utilizar o <i>Bacillus Licheniformis</i> não houve redução no teor de compostos antinutricionais presentes na torta. Não foi utilizado nenhum tipo de tratamento antes ou posterior a bio-detoxificação, onde a redução dos teores de ésteres de forbol apresentou-se incompleta ao utilizar este <i>Bacillus</i> .	A redução dos teores de forbol e fatores antinutricionais (fitato e inibidor de tripsina) foram reduzidos em 62%, 42% e 75%, respectivamente. O teor de lectina não sofreu redução.
	4.7. <b>Belewu et al.(2010)</b>	Não houve vantagem ao realizar o processo pelos fungos <i>Aspergillus niger</i> e <i>Penicillium sp.</i>	A tortas foram introduzidas nas dietas de caprinos, onde não apresentaram bons resultados. Todos os animais tiveram redução na digestibilidade da torta e alguns vieram a falecer.	Os autores não realizaram a quantificação dos teores de ésteres de forbol e dos fatores antinutricionais, apenas realizaram as análises a partir da digestibilidade da torta em relação a proteína contida na mesma.
<b>5. Oxidativo avançado</b>	5.1. <b>Monteiro;Souza;Guerreiro (2012)</b>	O processo oxidativo avançado com solução de Fenton, mostrou-se favorável. Depois do tratamento, os autores quantificaram os ésteres de forbol e encontraram teores abaixo do limite	Mesmo sendo um processo novo, ele utiliza-se de meios químicos para a detoxificação da torta. Não se sabe se esta solução é nociva ou não a saúde dos animais.	A redução dos teores de ésteres de forbol foi comparada como teor de éster de forbol antes do processo e

Continuação. Tabela 6 - Processos de detoxificação realizados por diversos pesquisadores.

tolerável.	após o processo de detoxificação, onde era de 3,19mg/g e passou a ser de 0,23mg/g após o processo.
------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------

A partir dos estudos apresentados sobre os processos de detoxificação da torta da semente de *Jatropha curcas* (pinhão manso), pôde-se verificar que utilizar o aumento de temperatura (autoclavagem) não é suficiente para reduzir os ésteres de forbol, pois, por serem estáveis a essas altas temperaturas, os ésteres não puderam ser eliminados. Conclui-se que todos os processos têm que estar associados a mais de um tratamento, de forma que um processo contribua com o outro para a redução total dos componentes tóxicos indesejáveis presentes na torta.

Todavia, a composição química apresentada pela torta termicamente tratada contém propriedades importantes para o uso na alimentação animal após a detoxificação, uma vez que os níveis de proteína bruta e de fibra bruta aumentaram após o processo, o que é favorável para tal aplicação.

Após a detoxificação das tortas (associação do processo químico e térmico), foi constatado que ao utilizá-las como teste na alimentação de animais, elas se apresentaram prejudiciais em diversos parâmetros clínicos. Além disso, houve redução na digestibilidade provocada pela torta, quando adicionada à ração de suínos.

Porém, percebe-se que com a associação de mais de um solvente e posterior autoclavagem, o processo tornou-se mais eficiente para reduzir a atividade de alguns compostos alergênicos e inibidores de tripsina (toxalbumina, curcina e lectina), além de grande redução dos ésteres de forbol presentes na torta de pinhão manso.

A partir do processo de extrusão termoplástica, quando se utiliza um sistema do tipo contínuo de processamento da torta, concluiu-se que não houve correlação entre a redução de teor de compostos antinutricionais (curcina e toxalbumina) e os ésteres de forbol. Foi observada uma redução maior com relação à ação da curcina através de tratamento realizado com o uso de cal como aditivo.

Dentre os tratamentos realizados e estudados em condições de extrusão, aquele que apresentou maior eficiência na redução de ésteres de forbol foi o que utilizou a torta desengordurada com adição de hidróxido de sódio (NaOH), e também outro processo com o uso de NaHCO<sub>3</sub>, com uma redução dos ésteres de forbol em 97,9% aproximadamente. Ainda há estudos e pesquisas sendo realizados em busca de formas de viabilizar esse processo com o aumento de escala ou em escala industrial.

Os produtos gerados com o tratamento podem ou não apresentar toxidez. A confirmação da presença dos ésteres de forbol está sendo observada através da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) acoplada à espectrometria de massas (LC-MS). Em busca de melhores resultados e de uma eficiência semelhante ao NaOH, estão sendo realizados outros ensaios com a torta de pinhão manso desengordurada e parcialmente desengordurada, utilizando cal (CaO), peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) para o mesmo quesito de avaliação da concentração dos ésteres de forbol. Finalmente, percebemos que, ao realizar o processo de extrusão termoplástica com o uso de aditivos, são criadas vantagens para a detoxificação do pinhão manso, considerando menor gasto de energia, espaço (por ser um processo contínuo que requer espaço reduzido) e uso de aditivos abundantes no meio industrial. Nas diferentes condições avaliadas do processo, foram obtidos efeitos significativos no processo de extrusabilidade. Entretanto, o excesso de aditivos químicos adicionados no processo, além dos solventes para a lavagem da torta, poderiam causar uma carga química em animais, o que mais tarde inviabilizaria a aplicação da torta para a sua alimentação.

Além disso, um dos principais fatores que interferem para a viabilidade do processamento da extrusão é a composição química da matéria-prima em relação ao aditivo usado. Um alto teor de fibra insolúvel, por exemplo, pode acarretar a não interação com o aditivo utilizado; assim, posteriormente pode haver entupimento na extrusora além de comprometimento da detoxificação completa dos ésteres de forbol da torta, interferindo no sucesso do processo.

Em outros estudos apresentados, o uso de solventes no processo de lavagem (como metanol, etanol, hexano e éter de petróleo) no processo de lavagem resultou em ora maiores ora menores índices de lipossolubilidade em relação aos ésteres, reduzindo assim alguns fatores antinutricionais, além do éster de forbol presente na

torta. No entanto, por alguns dos solventes terem alto grau de toxicidade, eles tornam-se inviáveis para a continuação desse tipo de processo. Em relação ao processo de lavagem com etanol, o tratamento incluiu um grande esforço técnico e econômico e um imenso consumo de solvente, de modo que em grande escala a detoxificação requer a elaboração de uma alternativa de associação de outros processos para a retirada dos ésteres. Por apresentar uma eficiência menor em relação à lipossolubilidade com os ésteres, mas uma alta lipossolubilidade com o óleo extraído, a lavagem com o etanol apresentou-se inviável.

Em relação aos solventes empregados, pode-se perceber que os melhores resultados encontrados foram em pesquisas que utilizam escala experimental de laboratório para a redução dos ésteres de forbol na torta, através da lavagem com metanol. Porém, esta lavagem também torna-se inviável pois, quando realizados seguidos processos com o solvente, ele pode inviabilizar economicamente a produção de tortas para a inclusão na ração de animais, pois tanto o metanol quanto o hexano são tóxicos, e assim os resíduos deixados pelos solventes podem ser nocivos aos animais que forem alimentados com a torta de pinhão manso tratada por esse processo.

Nas pesquisas que utilizam a bio-detoxificação como processo para a detoxificação da torta, verificou-se que ao incluir as tortas tratadas de pinhão manso na dieta de animais ruminantes, não foram observados sintomas clínicos de intoxicação de animais após a detoxificação. Pode-se afirmar que através da bio-transformação da torta pelo cogumelo *P. ostreatus* o insumo pode ser utilizado com segurança, em até 20% da matéria seca na dieta de caprinos como alimento alternativo.

Mas, ainda sim, a torta bio-detoxificada deve ser utilizada e estudada em outros animais (não só caprinos), com a finalidade de comprovar a sua eficiência pela ausência de toxicidade.

Em outras pesquisas estudadas, os processos com bio-detoxificação apresentaram resultados eficientes e menores, em comparação as pesquisas que utilizam processos químicos e físicos para a detoxificação da torta. O processo de utilização de cogumelos (como o *P. ostreatus*) para a detoxificação, foi eficiente para degradar os ésteres de forbol completamente, sem a adição de outros processos secundários (considerado ineficientes). Assim, constitui-se em um processo viável

para a utilização do co-produto proveniente de matéria-prima com a finalidade de alimentar animais ruminantes e também para a inclusão da semente como potencial alternativo para a produção de biodiesel.

No entanto, são necessários estudos que comprovem e quantifiquem a detoxificação completa dos ésteres de forbol na torta de pinhão manso pelos processos de bio-transformação. Os fungos utilizados no processo podem absorver parte dos ésteres de forbol que não foram degradados biologicamente, prejudicando a digestibilidade das tortas pelos animais após o tratamento.

Nos estudos que utilizam o processo oxidativo avançado, foi obtida uma concentração de ésteres relativamente baixa em tortas tratadas, o que confirma a eficiência do tratamento. Através dos resultados obtidos, considerando o baixo teor de ésteres de forbol e o alto valor da proteína, o processo de utilizar a reação de Fenton na detoxificação das tortas, mostra um grande potencial, viabilizando a inclusão destas tortas na alimentação de animais ruminantes. Porém, este processo mostra-se inviável pelo fato de que está associado a tratamentos químicos (como a solução de Fenton), os quais interferem de modo negativo na detoxificação e na viabilidade das tortas para a alimentação de animais. Ao longo deste processo não foi realizado nenhum teste toxicológico em animais ruminantes. Assim, é necessário um estudo técnico mais completo para futuras aplicações da torta, o que inviabiliza, no presente momento, a aplicação das tortas tratadas na alimentação de animais.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se considerar que existem desvantagens e vantagens dos processos de detoxificação da torta de pinhão manso

Quanto às desvantagens, ressalta-se que, em processos que utilizam somente tratamentos térmicos sem o uso da autoclave, os ésteres de forbol não podem ser reduzidos, pois estes possuem a capacidade de suportar altas temperaturas.

Ao associar o processo térmico e a lavagem da torta com diferentes solventes, mesmo ao adicionar mais de um solvente ou outros compostos que ajudam na redução dos ésteres, como aditivos e soluções químicas ao final da detoxificação dos ésteres de forbol o produto torna-se inviável para a utilização em alimentação animal, uma vez que os processos que utilizam solventes e soluções químicas geram outros componentes nocivos aos animais.

Por outro lado todos os processos devem ser associados com mais de um tratamento, em prol da eficiência e da redução completa dos fatores antinutricionais e tóxicos presentes na torta.

Assim, as estratégias mais promissoras para tornar a torta de pinhão-manso apta para o consumo animal são as que se valem de mais de um processo, como a extrusão termoplástica e o uso de aditivos, o processo oxidativo avançado e a biotransformação.

Quanto às vantagens, ressalta-se que em alguns casos certos processos levam a menores teores de ésteres de forbol em comparação àqueles obtidos por tratamentos químicos, como a lavagem com solventes, ou térmicos, sem autoclavagem (considerados ineficientes). No processo de bio-transformação, a velocidade das reações fermentativas é mais lenta; assim para processos em larga escala, podem ser necessárias grandes áreas, o que traz mais uma desvantagem em relação ao custo/benefício.

É necessário aprofundar-se em estudos da segurança e toxicidade do produto final, para a sua inclusão na alimentação de animais ruminantes, uma vez que os processos de bio-transformação e extrusão termoplástica com uso de aditivos



podem secretar substâncias nocivas, tornando o produto semelhante ou pior aos compostos da torta original.

Considerando todos os estudos apresentados, conclui-se que a alternativa mais promissora para a introdução da torta do pinhão manso é a produção de genótipos não-tóxicos da semente. Neste estudo, foi possível constatar que existem cultivares de de pinhão manso em algumas regiões tropicais e subtropicais que não contem o éster de forbol. É necessário o desenvolvimento de estudos voltados à coleta e caracterização e multiplicação o desses genótipos não-tóxicos de modo a obter uma alternativa totalmente eficiente na aplicação da semente de *Jatropha curcas* na matriz energética de produção de biodiesel e conseqüentemente no aproveitamento de seus co-produtos.

## REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. L.; SILVA FILHO, J. C. D.; GODOI, A. R. D.; CARMO, C. D. A.; EDUARDO, J. L. D. P. Utilização de subprodutos da indústria de biodiesel na alimentação de ruminantes. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, n. SPE, p. 260-268, 2008.
- ADOLF, W.; OPFERKUCH, H. J.; HECKER, E. Irritant phorbol derivatives from four *Jatropha* species. **Phytochemistry**, v. 23, n. 1, p. 129-132, 1984.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim mensal do biodiesel**, 2014. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=77348&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1443208808145.pdf>> Acesso em: 13 ago. 2015.
- AHMED, W. A.; SALIMON, J. Phorbol ester as toxic constituents of tropical *Jatropha curcas* seed oil. **Eur. J. Sci. Res**, v. 31, n. 3, p. 429-436, 2009.
- AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and Composition of *Jatropha Curcas* Oil Seed from Malaysia and its Potential as Biodiesel Feedstock Feedstock, **European Journal of Scientific Research**, ISSN 1450-216X Vol.29, No.3, pp.396-403, 2009.
- AREGHEORE, E. M.; BECKER, K.; MAKKAR, H. P. S. Detoxification of a toxic variety of *Jatropha curcas* using heat and chemical treatments, and preliminary nutritional evaluation with rats. **South Pacific Journal of Natural Science**, v. 21, p. 50-56, 2003.
- 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.
- ATHIÊ, I.; CASTRO, M.F.P.M. de; GOMES, R.A.R.; VALENTINI, S.R.T. Conservação de grãos. Campinas: **Fundação Cargill**, 236p, 1998.
- BARUFFALDI, R.; OLIVEIRA, M. N. **Fundamentos de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Atheneu Editora, 1998. v. 3. p. 317. 1998.
- Becker, K., and H. P. S. Makkar. Effects of phorbol esters in carp (*Cyprinus carpio* L.) **Vet. Hum. Toxicol.** 40:82–86. 1998.
- BELEWU, M. A.; OGUNSOLA, F. O. Haematological and serum indices of goat fed fungi treated *Jatropha curcas* kernel cake in a mixed ration. **Journal of Agricultural Biotechnology and Sustainable Development**, v. 2, n. 3, p. 35-38, 2010.

BERMANN, C. Crise ambiental e as energias renováveis, **Cienc. Cult. [Online]**, vol.60, n.3, pp. 20-29. ISSN 2317-6660, 2008.

BRITTAINE, R., LUTALADIO, N. Jatropha: A Smallholder Bioenergy Crop. The Potential for Pro-Poor Development. **Food and Agriculture Organization of The United Nations**, Rome, 2010.

BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Theory and simulation of grain drying. In: BROOKER, D.B.; BAKKER-ARKEMA, F.W.; HALL, C.W. Drying and storage of grains and oilseeds. **New York: Van Nostrand Reinholdy**, p.205-240,1992.

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.

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.; MTIMUNI, J. P.; READ, J. S.; MAKUZA, S. M. Effect of processing method on phorbol esters 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.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust, **Atmos. Environ**, 40, 6821, 2006.

COSTA, C. V.; ORTIZ, J. A. R.; TAKEITI, C. Y.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P.; MENDONÇA, S.; CORRÊA, R. F.; ANDRADE, K. C. S. Efeito da adição de cal (CaO) nas propriedades tecnológicas de torta de pinhão manso desengordurada processada por extrusão termoplástica. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FOOD EXTRUSION, 2., 2010, Rio de Janeiro. **Resumos expandidos**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2010.

DA LUZ, J. M. R. **Degradação de compostos tóxicos e de fatores antinutricionais da torta de pinhão manso por *Pleurotus ostreatus***. Universidade Federal de Viçosa, 2009.

DA LUZ, J. M. R.; PAES, S. A.; TORRES, D. P.; SILVA, J. S.; MANTOVANI, H. C.; KASUYA, M. C. M. Production of edible mushroom and degradation of antinutritional factors in jatropha biodiesel residues. **LWT - Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 50, N. 2, p. 575-580, 2013.

DE SOUZA, A. D. V.; FÁVARO, S. P.; ÍTAVO, L. C. V.; & ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão-manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, 44(10), 1328-1335, 2009.

DE TONISSI, R. H., DE GOES, B., DE SOUZA, K. A., PATUSSI, R. A., DA CUNHA CORNELIO, T., DE OLIVEIRA, E. R., & DA SILVA BRABES, K. C. Degradabilidade in situ dos grãos de crambe, girassol e soja, e de seus coprodutos em ovinos-doi: 10.4025/actascianimsci. v32 i3. 7913. **Acta Scientiarum. Animal Sciences**, 32(3), 271-27, 2010.

DEVAPPA, R. K.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Biodegradation of *Jatropha curcas* phorbol esters in soil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Volume 90, Issue 12, pages 2090–2097, September 2010.

DUNDAR, A.; ACAY, H.; YILDIZ, A. Effect of using different lignocellulosic wastes for cultivation of *Pleurotus ostreatus* (Jacq.) P. Kumm. on mushroom yield, chemical composition and nutritional value. **African Journal of Biotechnology**, Lagos, v. 8, n. 4, p. 662-666, 2009.

EMBRAPA. Pinhão manso. Matéria-prima potencial para a produção de biodiesel. **Folheto Embrapa Agronenergia**, Brasília - DF, 2009.

ESPÍNDOLA, L. M.; ARAÚJO, V. O.; MORAES, L. C. K. Análise comparativa do rendimento e das características físico-químicas do biodiesel produzido a partir de óleo residual de frituras e de pinhão manso, **ANAIS ENCONTRO INICIAÇÃO CIENTÍFICA - ENIC**, n. 6, 2014.

FERREIRA, O. R.; BRITO, S. S.; LIMA, F. G.; SOUZA M. D. P.; MENDONÇA, S.; RIBEIRO, J. A. A.; MAIORKA, P. C.; ARAÚJO, V. L.; NEIVA, J. N. M.; FIORAVANTE M.C.S.; RAMOS, A. T. RAMOS; MARUO V. M. Toxicidade do pericarpo da *Jatropha curcas* em ovinos, **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, vol 64, nº3, Belo Horizonte, Junho de 2012.

FRANCIS, G.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Antinutritional factors present in plant-derived alternate fish feed ingredients and their effects in fish. **Aquaculture**, v. 199, n. 3, p. 197-227, 2001.

FURIGO JÚNIOR, A. **Biodiesel aspectos gerais e produção enzimática**, Florianópolis, 28 de abril, 2009.

GANDHI, V. M.; CHERIAN, K. M.; MULKY, M. J. Toxicological studies on Ratanjyot oil. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 39-42, 1995.

GAUR, S. Development and evaluation of an effective process for the recovery of oil and detoxication of meal from *jatropha curcas*. **Masters Theses**. Paper 4695. (2009).

GOEL, G.; MAKKAR, H. P.; FRANCIS, G.; BECKER, K. Phorbol esters: structure, biological activity, and toxicity in animals. **International journal of toxicology**, v. 26, n. 4, p. 279-288, 2007.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia, **Quim. Nova**, vol.32, n.3, 582-587, 2009.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. Energia e meio ambiente no Brasil, **Estudos avançados**, 21 (59), 2007.

GROSS, H., FOIDL, G., FOIDL, N. Detoxification of *J. curcas* press cake and oil and feeding experiments on fish and mice. In: Gu'bitz, G.M., Mittelbach, M., Trabi, M. (Eds.), **Biofuels and Industrial Products from *Jatropha curcas***. Dbv, Graz, pp. 179-182. 1997.

GÜBITZ, G. M. et al. Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L. **Bioresource Technology**, Fayetteville, n. 67, p. 73-82, 1999.

GUEDES, R. E.; DE ALMEIDA, F. C; DE LIMA, C. M.; MENDES, F. M. Influência dos processos de destoxificação da torta de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) em seu valor protéico. **Revista de Ciências Exatas**, v. 32, n. 1/2, p. 77-85, 2013.

GUERREIRO, L. SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS (BRT). Produtos Extrusados para Consumo Humano, Animal e Industrial. Dossie Técnico, **Redetec – Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro**. Ago, 2007.

HAAS, W.; MITTELBAACH, M. Detoxification experiments with the seed oil from *Jatropha curcas* L. **Industrial crops and products**, v. 12, n. 2, p. 111-118, 2000.

HUNDSDOERFER, A. K; TSHIBANGU, J. N; WETTERAUER, B; WINK, M. Sequestration of phorbol esters by aposematic larvae of *Hyles euphorbiae*? **Chemoecology**. 15, 261-267. (2005c).

JOSHI C; MATHUR P; KHARE S. K. Degradation of phorbol esters by *Pseudomonas aeruginosa* PseA during solid-state fermentation of deoiled *Jatropha curcas* seed cake. **Bioresource technology**. 102 (7):4815-9. Apr 30; 2011.

KNOTHE, G. Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods, **AOCS**, Vol. 83, no. 10, 2006.

KUMAR, V.; MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Dietary inclusion of detoxified *Jatropha curcas* kernel meal: effects on growth performance and metabolic efficiency in common carp, *Cyprinus carpio* L. **Fish Physiology and Biochemistry**, online first, 2010. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/d3g8710233x51811/fulltext.pdf>>. Acesso em: 06 Ago. 2015.

LEAL, T. F. C; COSTA, B. J; VECHIATTO, W; MENDONÇA, S; RIBEIRO, J. A. A; PEREIRA, M. R. D. B. Determinação do grau de toxidez de dois novos acessos de *Jatropha curcas* L. (pinhão manso) em comparação com uma variedade comum. **Seminário de Integração Técnico-Científica, Tecpar** (Instituto de Tecnologia do

Paraná). Julho/Agosto, 2012.

LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions, **Bioresour. Technol**, 97, 250, 2006.

LI, C. Y., DEVAPPA, R. K., LIU, J. X., LV, J. M., MAKKAR, H. P. S., & BECKER, K. Toxicity of *Jatropha curcas* phorbol esters in mice. **Food and Chemical Toxicology**, 48 (2), 620-625, 2010.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D, E.; SUWANNAKARN, K.; Bruce, D, A.; GOODWIN, J, G JR. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, Ind, **Eng. Chem. Res**, 44, 5353-5363, 2005.

LUCCHESI, M. E.; CHEMAT, F.; SMADJA, J. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation. **Journal of Chromatography A**, n. 1043, p. 323–327. 2004.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review, **Bioresour. Technol**, 70, 1, 1999.

Makkar, H. P. S. ; Becker, K. Method for detoxifying plant constituents. **WIPO (World Intellectual Property Office)**, WO/2010/092143. 2010.

MAKKAR, H. P. S., & BECKER, K. Nutritional studies on rats and fish (carp *Cyprinus carpio*) fed diets containing unheated and heated *Jatropha curcas* meal of a non-toxic provenance. **Plant Foods for human nutrition**, 53 (3), 183-192, 1999.

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. **Detoxication of *Jatropha curcas* meal for feeding to farm animal species and fish**. US20110311710 A1, 22 dez. 2011.

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K.; SPORER, F.; WINK, M. Studies on Nutritive Potential and Toxic Constituents of Different Provenances of *Jatropha curcas*, **J. Agric. Food Chem.**, 45 (8), pp 3152–3157, Germany, v. 45, n. 8, p. 3152-3157, 1997.

MAKKAR, H. P. S.; KUMAR, V.; BECKER, K. Detoxified *Jatropha curcas* kernel meal as a dietary protein source: growth performance, nutrient utilization and digestive enzymes in common carp (*Cyprinus carpio* L.) fingerlings. **Aquaculture Nutrition**, Hoboken, v. 17, n. 3, p. 313-326, 2011.

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

Makkar, H.P.S., and K. Becker. *Jatropha curcas*, a promising crop for the generation of biodiesel and value-added coproducts. **European Journal of Lipid Science and Technology** 111: 773-787. 2009.

MAKKAR, H.P.S., MARTINEZ-HERRERA, J., BECKER, K. Variations in seed number per fruit, seed physical parameters and contents of oil, protein and phorbol ester in toxic and non-toxic genotypes of *Jatropha curcas*. **J. Plant Sci.** 3 (4), 260–265, 2008.

MAPA (Ministério da Agricultura e Abastecimento). Extrato Etéreo. Compendio brasileiro de alimentação animal. Sindicato da Agricultura e Abastecimento. Associação Nacional dos Fabricantes de Rações, **Colégio Brasileiro de Nutrição Animal**. Emissão: 1992. Revisão: 2004. Brasília, p. 31-32, 2005.

MARTINEZ-HERRERA J; SIDDHURAJU P; FRANCIS G; DÁVILA-ORTÍZ 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 Chem.** 96:80-89. 2006.

MELO, J. C.; BRANDER JR, W.; CAMPOS, R. J. A.; PACHECO, J. G. A.; SCHULER, A. R. P.; STRAGEVITCH, L. Avaliação preliminar do potencial do pinhão-mansão para a produção de biodiesel. In: **CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BODIESEL**, 1, 2006, Brasília. Anais... Brasília: MCT/ ABIPTI, v. 2, p. 198-203, 2006.

MENDONÇA, S.; LAVIOLA, B. G. Uso potencial e toxidez da torta de pinhão-mansão. **Biblioteca florestal**, 2009. Disponível em: <<http://bibliotecaflorestal.ufv.br/handle/123456789/12818>> Acesso em: 15 de outubro, 2015.

MONTEIRO, A. G. D. P.; GUERREIRO, M. C. Detoxificação de coprodutos obtidos na extração dos óleos de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e de mamona (*Ricinus communis* L.) para a produção de alimentos para animais, p. 108-128, Dissertação – Doutorado, **Lavras: UFLA**, 2014.

MORAVIA, W. G; LANGE, L. C; AMARAL, M. C. S. (2011). Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Quim. Nova**, 34(8), 1370-1377.

MOTA, C. J. A., PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel , **Rev. Virtual Química**. 3 (5), 416-425, 2011.

NEIVA JÚNIOR, A. P; VAN CLEEF, E. H. C. B; PARDO, R. M. P; SILVA FILHO, J. C; CASTRO NETO, P; FRAGA, A. C. Subprodutos agroindustriais do biodiesel na alimentação de ruminantes. In: **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, vol 2., Brasília. Anais. Brasília: MCT/ABIPTI, 2007.

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade. Conjuntura & Informação – **Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis**, n19, 2002. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe\\_ci](http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci)> Acesso em: 20 ago. 2015.

NUNES, C. F. Caracterização de frutos, sementes e plântulas e cultivo de embriões de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.), 78f. **Diss. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia**, Universidade Federal de Lavras, MG, 2007.

OLIVEIRA, A. D.; PACHECO FILHO, J. G.; STRAGEVITCH, L.; CARVALHO, R. S. L.; BARROS, I. S. Biodiesel do óleo de Pinhão Manso degomado por esterificação. In: Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, 4. **Inclusão Social e Energia: Anais... Campina Grande: Embrapa Algodão**, p. 36 – 40, 2010.

OLIVEIRA, P. B.; LIMA, P. M. T.; CAMPECHE, A.; MENDONÇA, S.; LAVIOLA, B. G.; MCMANUS, C.; LOUVANDINI, H. Growth and carcass characteristics of Santa Inês lambs fed diet supplemented with physic nut meal free of phorbol ester. **Small Ruminant Research**, Amsterdam, v. 114, n. 1, p. 20-25, 2013.

ORTIZ, J. A. R.; FERREIRA, R. C.; COSTA, C. V.; CARVALHO, C. W. P.; MENDONÇA, S.; TAKEITI, C. Y.; ASCHERI, J. L.; ANDRADE, K. C. S. Análisis comparativo del efecto de adición de bases, humedad de la mezcla y temperatura en el proceso de optimización de la extrudabilidad de torta desgrasada de piñon manso (*Jatropha curcas* L.). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON FOOD EXTRUSION, 2., 2010, Rio de Janeiro. **Resumos expandidos**. Rio de Janeiro: Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2010.

OSAKI, M., & BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, 13 (2), 2011.

PAULILLO, L. F.; VIAN, C. E. F.; SHIKIDA, P. F. A.; MELLO, F. T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?. **Rev. Econ. Sociol. Rural**, vol.45 no.3 Brasília July/Sept. 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-20032007000300001&lng=pt&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-20032007000300001&lng=pt&nrm=iso)>. Acesso em: 20 ago 2015.

PENHA, M. da N.C.; SILVA, M.D.P.; MENDONÇA, K.K.M.; BRANDÃO, K.S.R.; MACIEL, A.P.; SILVA, F.C. Caracterização físico-química da semente e óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*) cultivado no Maranhão. In: **CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL**, 2., 2007, Brasília. Anais. Brasília: MCT/ABIPTI, 2007.

PEREIRA, L. G. R.; ARAÚJO, G. L.; VOLTOLINI, T. V.; BARREIROS, D. C. Manejo Nutricional de Ovinos e Caprinos em Regiões Semi-Áridas, **Pecnordeste-seminário nordestino de pecuária**, 11, 2007.

PHENGNUAM T; SUNTORNSUK W. Detoxification and anti-nutrients reduction of *Jatropha curcas* seed cake by *Bacillus* fermentation. **Journal of bioscience and bioengineering**.115(2):168-72. Feb 28, 2013.

PURCINO, A. A. C; DRUMMOND, O. A. Pinhão manso. Belo Horizonte: **EPAMIG**, 7p, 1986.



RAKSHIT, K.D.; DARUKESHWARA, J.; RATHINA RAJ, K.; NARASIMHAMURTHY, K.; SAIBABA, P.; BHAGYA, S. Toxicity studies of detoxified *Jatropha* meal (*Jatropha curcas*) in rats. **Food and Chemical Toxicology**, v.46, p.3621-3625, 2008.

RAMOS, L. P. Conversão de óleos vegetais em biocombustível alternativo ao diesel convencional, **Anais do Congresso Brasileiro de soja**. Embrapa-soja, p233-236, Londrina,1999.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K. KUCEK, K. T.; WILHELM, H. M. Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, v.31, p28-37, 2003. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>

RIBEIRO. J. A. A.; SCHWERZ JÚNIOR. P.; DE SOUZA. P. M.; MENDONÇA. S. Desenvolvimento de processo semiautomatizado para extração e quantificação de ésteres de forbol em torta de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). **4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**, Belo Horizonte, 1241-1242, 2010.

ROTENBERG, S. A., CALOGEROPOULOU, T., JAWORSKI, J. S., WEINSTEIN, I. B., & RIDEOUT, D. A self-assembling protein kinase C inhibitor. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 88 (6), 2490-2494, 1991.

SAETAE, D.; SUNTORNSUK, W. Variation oft Phorbol Ester Contents in *Jatropha curcas* from different provinces in Thailand and the application of its seed cake for starter broiler diets, **American-Eurasian J. Agric & Environ. Sci**, 8 (5), pag 497-501, 2010.

SARAIVA, L.; FRESCO, P.; PINTO, E. & GONÇALVES, J. Characterization of phorbol esters activity on individual mammalian protein kinase C isoforms, using the yeast phenotypic assay. **European Journal Of Pharmacology**, v. 491, p.101–10, 2004.

SHAH, V.; SANMUKHANI, J. Five cases of *Jatropha curcas* poisoning. **J AssocPhysicians India**, v. 58, p. 245-6, 2010.

VAN CLEEF, E. H. C. B., EZEQUIEL, J. M. B., SILVA FILHO, J. C., NEIVA JUNIOR, A .P., SANCANARI, J. B. D., DO RÊGO, A. C., COSTA NETO, P., D'AUREA, A. P. Co-produto da produção do biodiesel na esilagem do capim elefante: alternativa de uso para a torta de pinhão-manso, **Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**, vol 2, pág 283-284, 2006.

VAN CLEEF, E.H.C.B. Tortas de nabo forrageiro (*Raphanus sativus*) e pinhão-manso (*Jatropha curcas*): caracterização e utilização como aditivos na ensilagem de

capim elefante, 77p. **Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.**

VIEIRA DE SOUZA, A. D; FÁVARO, S. P; ÍTAVO, L. C. V; ROSCOE, R. Caracterização química de sementes e tortas de pinhão manso, nabo-forrageiro e crambe. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.44, n.10, p.1328-1335, out. 2009.

XIAO, J. H.; ZHANG, H.; NIU, L.; WANG, X. G.; LU, X. Evaluation of detoxification methods on toxic and antinutritional composition and nutritional quality of proteins in *Jatropha curcas* meal. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, DC, v. 59, n. 8, p. 4040-4044, 2011.