
PROCESSO DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DERIVADOS DE MANDIOCA POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA

Maria Cecília Castelo Branco de Santana*; Bruna Aparecida Souza Machado; Luciene de Oliveira Pereira ; Janice Izabel Druzian.

Faculdade de Farmácia, Departamento de Análises Bromatológicas, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, Bahia - Brasil (castellieventos@gmail.com)

RESUMO

A contaminação do solo tem-se tornado uma das preocupações ambientais, pelo risco da contaminação dos alimentos que geram diversos problemas de saúde. O Brasil é o segundo maior produtor mundial da mandioca, sendo esta muito consumida pela população e sujeita à contaminação. Um dos métodos estudados para remoção de resíduos é a adsorção de metais com biosorventes como a quitosana. Para a pesquisa, utilizaram-se palavras chaves e combinações em inglês e português em buscas nos bancos de patentes Espacenet, USPTO e INPI; bancos de teses e dissertações do portal de periódicos da CAPES e no portal da UNICAMP e banco de artigos SCIRUS. As melhores fontes foram: ESPACENET, CAPES e SCIELO. A combinação das palavras-chave: “*heavy metals*” e “*chitosan*” renderam maiores resultados. Algumas publicações referem-se ao uso de quitosana como biopolímero utilizado no tratamento de resíduos contaminados por metais pesados. A China é o país com maior número de patentes na área, com 21 depósitos.

Palavras Chave: Quitosana; mandioca; metais pesados; patentes.

ABSTRACT

Soil contamination has become one of the environmental concerns and may increase the risk of food contamination that cause various health problems. Brazil is the second largest producer of cassava, which is heavily consumed by the population and subject to contamination. One method to study the removal of waste is the metal adsorption with biosorbents as chitosan. For the survey, we used key words and combinations in English and Portuguese in searches in patent databases Spacenet, INPI and USPTO; banks of theses and dissertations portal journals and CAPES portal UNICAMP and Scirus database of articles. The best sources were: Spacenet, CAPES and SCIELO. The combination of the keywords: "heavy metals" and "chitosan" retrieved high number of results. Some publications refer the use of chitosan biopolymer used in the treatment of waste contaminated with heavy metals. China is the country with highest number of patents in the area, with 21 deposits.

Key words: Chitosan; cassava; heavy metals; patents.

Área tecnológica: Alimentos

INTRODUÇÃO

A contaminação do solo e das águas subterrâneas causada pela atividade humana representa para todos os países um problema ambiental e econômico, principalmente nos grandes centros urbanos e nas áreas de uso intensivo de produção industrial ou de exploração de recursos naturais.

A contaminação do solo tem-se tornado uma das preocupações ambientais, uma vez que o risco da contaminação dos alimentos nele cultivados pode levar a populações a exposições, e em consequência, ao desenvolvimento de diversos problemas de saúde.

Em 2005, o Ministério da Saúde identificou no Brasil 703 áreas com populações expostas ou potencialmente expostas a solo contaminado. Na Bahia foram 23 áreas identificadas como área de passivo ambiental, área industrial, área de disposição de resíduo industrial, depósito de agrotóxico, área de mineração, dentre outras, envolvendo municípios como Bom Jesus da Serra (Mineração de Amianto), Boquira (Mineração de Chumbo), Brumado (Extração de Magnesita), Caetitê (Extração e beneficiamento de Urânio), Jacobina (Mineração), Serrinha (Resíduos de Agrotóxicos), Santo Amaro da Purificação (Produção de lingotes de chumbo) e Simões Filho (Fábrica de Vaselina da Bahia S/A e Lubrificantes do Nordeste) (BRASIL, 2009).

Durante os seus 32 anos de operação, o principal objetivo da Companhia Brasileira de Chumbo (COBRAC) foi a produção de lingotes de chumbo extraído de mina localizada no Município de Boquira, na Chapada Diamantina. Localizada na cidade de Santo Amaro da Purificação a companhia instalada em 1960 foi a responsável por um grande problema de contaminação do solo e aquífero da região. (MACHADO, 2004).

A escória resultante do processo de beneficiamento do chumbo, com cerca de 21% de Cd e até 3% de Pb, foi utilizada ou disposta de diversas formas durante o período de operação da fábrica. Entre as décadas de 1960 e 1970, a escória de chumbo, por ser um material granular e de boa capacidade de suporte, foi utilizada para pavimentação das ruas do centro da cidade. Este exemplo foi seguido por diversos moradores, que utilizaram a escória nos quintais de suas casas, pátios de escolas, etc. A escória não utilizada, foi disposta no pátio da fábrica, sem que nenhuma medida fosse tomada para diminuir a disponibilidade de seus metais pesados para o meio ambiente (MACHADO, 2004).

Anjos (1998), realizou testes pioneiros em amostras de água superficiais coletadas a jusante do principal empilhamento de escória, encontrando concentrações de chumbo e cádmio cerca de 260 e 84 vezes, respectivamente, maiores que os valores máximos permitidos para a água potável. Os resultados obtidos de amostras de água coletadas a montante do barramento demonstraram ser os valores de concentração de chumbo e cádmio próximos dos valores máximos estabelecidos para a água potável, caracterizando-se, assim, a capacidade da água em dissolver os metais pesados contidos na escória (MACHADO, 2004). Amostras de frutas em locais com presença de escória possuem altos valores de concentração de chumbo, conforme relatado em alguns trabalhos (LIMA et al, 2009).

O Brasil ocupa a segunda posição na produção mundial de mandioca (13,46% do total), que é cultivada em todos os continentes, dentre estes, a África (53,32%) é o maior produtor mundial seguido pela Ásia (28,08%), pelas Américas (18,49%) e pela Oceania (11%) (FURLANETO, 2008).

A produção de derivados de mandioca nos municípios da Bahia é realizada de forma artesanal em pequenas unidades fabris denominadas casas-de-farinha, grande parte das vezes localizadas próximas ao local de cultivo. Na maioria dessas instalações, pouca atenção é dada aos critérios de higiene e sanidade necessária aos produtos alimentares (FERREIRA NETO, 2004).

O maior destino da produção de mandioca é para produção de seus derivados como amido, goma fresca, polvilho doce, polvilho azedo, sagu, farinha de tapioca, farinha d'água, puba ou massa de mandioca, farinha d'água, farinha de mandioca comum ou seca, farinha amarela do Pará, farinha quebradinha, etc.

Alves et al., (2007) analisaram folhas de mandioca comercializada na cidade de Feira de Santana – BA e encontraram teores de zinco e cobre máximos de 169,2 e 10,3 ppm respectivamente. Os teores de Cu e Zn foram determinados em cenouras produzidas de forma experimental, para avaliar o efeito residual das aplicações de doses de fósforo e de composto de lixo. Os resultados desses elementos em raízes in natura estiveram abaixo dos permitidos pela legislação brasileira de alimentos.

De acordo com Gideon (2008), estudo realizado em mandioca produzida em locais de exploração de petróleo na Nigéria indica contaminação por metais pesados Zn e Cd têm valores mais elevados em comparação com o padrão da Organização Mundial da Saúde (OMS).

A descontaminação de alimentos para utilização posterior pelo consumidor vem sendo investigada através de diversos métodos com a finalidade de produzir alimentos mais seguros para o consumo pelo homem.

Um dos métodos utilizados para a descontaminação de alimentos é a adsorção de metais com biosorventes como a quitosana que é um polissacarídeo amino, derivado do processo de desacetilação da quitina, que constitui a maior fração dos exoesqueletos de insetos e crustáceos. A quitosana possui boas propriedades quelantes devido á presença de grupos amino e hidroxilas que são capazes de adsorver íons metálicos, formando complexos em concentrações muito baixas ao nível de ppb. (SANTOS, et al., 2008).

A quitosana apresenta propriedades peculiares, podendo ser utilizadas com sucesso em uma grande variedade de aplicações, tais como na remoção e recuperação de diferentes resíduos, na biotransformação de pesticidas e na degradação de corantes, aminoácidos e proteínas. A quitosana pode ainda ser utilizada como clareador em sucos e na produção de filmes biodegradáveis para fabricação de embalagens e cosméticos (FRANCO, et al., 2005).

Esta prospecção tecnológica tem como objetivo identificar artigos, teses, dissertações e patentes que utilizem quitosana na descontaminação de produtos de mandioca contaminados com metais pesados e analisar a eficácia da busca em banco de dados utilizando as palavras-chave selecionadas.

METODOLOGIA

Para a pesquisa foram utilizadas as palavras chaves mandioca, metais pesados e quitosana em inglês e português em buscas nos bancos de patentes Espacenet, USPTO e INPI; banco de teses e dissertações CAPES e UNICAMP e banco de artigos SCIELO e SCIRUS. A pesquisa foi desenvolvida com as palavras chaves e suas combinações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da busca por palavra-chave em bases de patentes foi possível observar que o maior número de resultados foi encontrado através do escritório europeu (ESPACENET), conforme Tabela 1.

Utilizando as mesmas palavras chaves foi realizada a busca em banco de teses e dissertações da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Universidade de Campinas (UNICAMP). O maior retorno foi obtido através do portal da CAPES, como podemos constatar na Tabela 2, uma vez que este abrange trabalhos de várias universidades e faculdades brasileiras.

Para obter os resultados referentes à produção de artigos científicos, foram realizadas pesquisas nas bases que utilizam sites: SCIRUS e SCIELO, sendo que este último rendeu o maior número de resultados (Tabela 3).

Tabela 1: Pesquisa por palavra-chave em bases de Patentes.

Palavras-chave	INPI	Espacenet	USPTO
Mandioca	88	34	39
Metais pesados	67	40	-
Quitosana	38	31	-
Cassava	-	381	3125
Heavy metals	-	11508	27285
Chitosan	-	9346	24234
Mandioca - Quitosana	-	-	-
Mandioca - Metais pesados	-	1	-
Quitosana - Metais pesados	1	3	-
Cassava - Chitosan	-	-	126
Cassava - Heavy metals	-	-	153
Chitosan - Heavy metals	-	40	1085
Total	194	21384	56047

Fonte: Autoria própria, 2012.

Tabela 2: Pesquisa por palavra chave em bases de Teses e Dissertações

Palavras-chave	CAPES	UNICAMP
Mandioca	990	22
Metais pesados	1683	78
Quitosana	297	28
Cassava	10	18
Heavy metals	8	53
Chitosan	6	25
Mandioca - Quitosana	2	-
Mandioca - Metais pesados	1	-
Quitosana - Metais pesados	7	2
Cassava - Chitosan	-	-
Cassava - Heavy metals	-	-
Chitosan - Heavy metals	-	2
Total	3004	228

Fonte: Autoria própria, 2012.

Tabela 3: Busca por palavra chave em bancos de dados de publicações científicas.

Palavras-chave	SCIELO	SCIRUS
Mandioca	400	120
Metais pesados	253	100
Quitosana	58	58
Cassava	425	382
Heavy metals	228	138
Chitosan	102	77
Mandioca - Quitosana	-	-
Mandioca - Metais pesados	-	-
Quitosana - Metais pesados	-	-
Cassava - Chitosan	-	-
Cassava - Heavy metals	-	-
Chitosan - Heavy metals	-	-
Total	1466	875

Fonte: Autoria própria, 2012.

Da pesquisa realizada nos bancos de dados de patentes utilizando termos isolados na busca observa-se que o maior número de patentes encontrado foi através do termo “*heavy metals*”, seguido do termo “*chitosan*” (Figura 1). Quando utilizamos termos combinados o maior percentual de patentes foi gerado da combinação dos termos “*Heavy metals*” and “*chitosan*” (Figura 2).

Os estudos mostram que utilizando as palavras *chitosan* e *heavy metals* os resultados estão concentradas na China com 21 patentes, sendo estas voltadas para descontaminação de águas. Não foram encontradas patentes quando utilizadas as palavras *chitosan*, *cassava* e *heavy metals*.

O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química. Processos subseqüentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (SPINELLI et al, 2005).

Diante disso, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, a adsorção com biosorventes. A grande vantagem desta técnica é a baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de reutilização do adsorvente (SPINELLI et al. 2004).

Dentre os materiais naturais, a quitosana destaca-se como um efetivo adsorvente de metais de transição, a qual é obtida em escala industrial pela desacetilação alcalina da quitina, um dos biopolímeros mais abundantes na natureza (JIMENEZ et al. 2004).

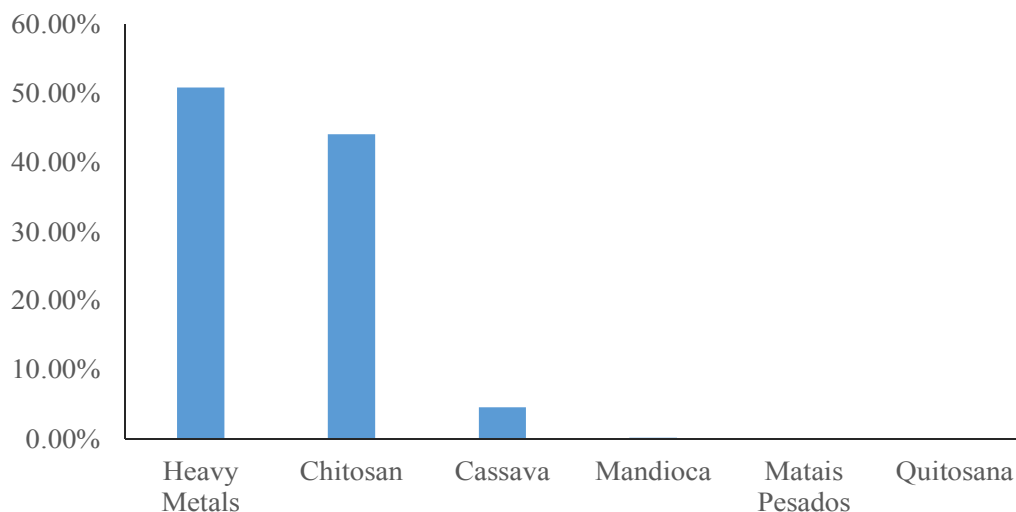


Figura 1: Resultado percentual da pesquisa em bancos de patentes por palavra isolada. Fonte: Autoria própria, 2012.

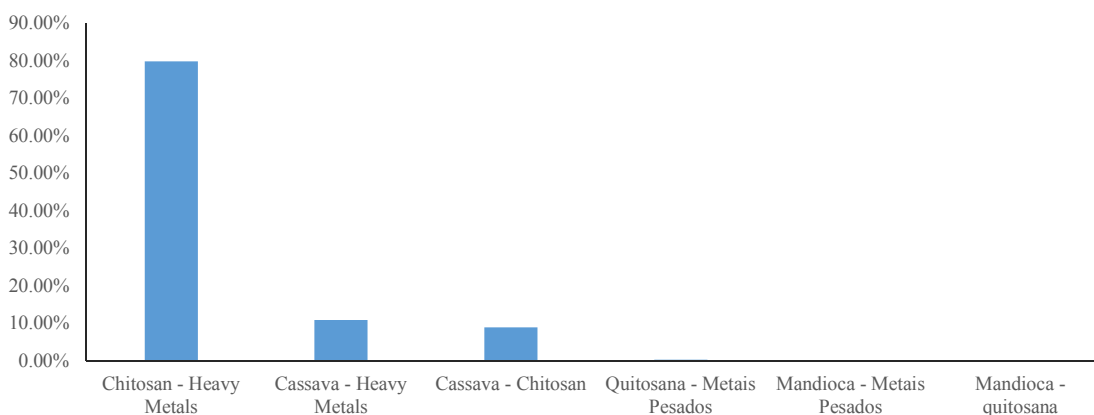


Figura 2: Resultado percentual das buscas utilizando combinação de palavras. Fonte: Autoria própria, 2012.

Em relação às Dissertações e Teses voltadas para o tema em questão e analisando os trabalhos encontrados, percebe-se que o maior número de publicações se referem a metais pesados. Quando se utiliza a combinação dos termos na busca, apenas 0,35% se refere ao uso de quitosana como biopolímero no tratamento de resíduos contaminados por metais pesados (ver Figura 3).

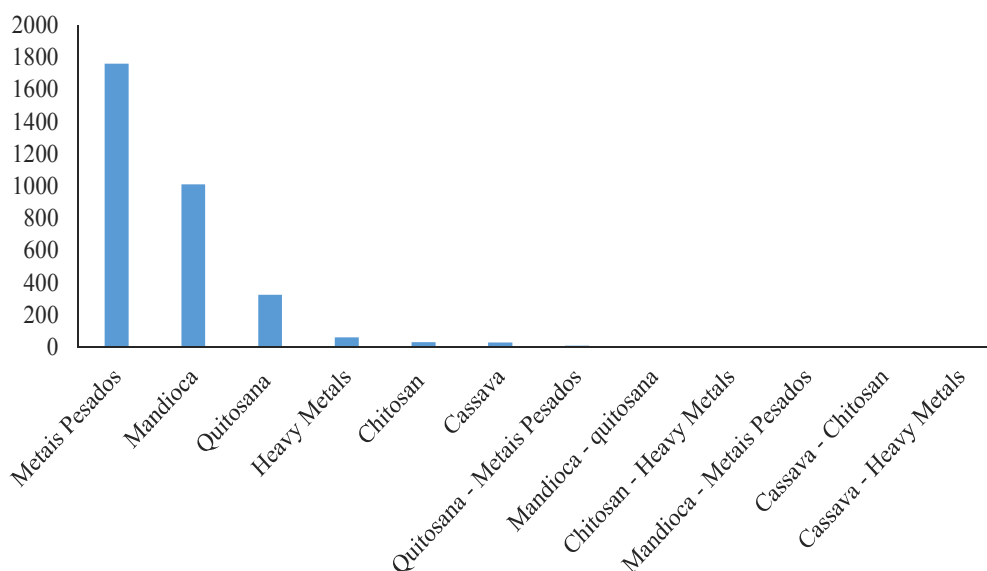


Figura 3: Resultados das buscas realizadas em Banco de dados de Dissertações e Teses. Fonte: Autoria própria, 2012.

Os trabalhos encontradas nos bancos de dados de artigos científicos publicados, mostram um grande número de estudos nas áreas de descontaminação de ambientes como água e solo contaminados com metais, utilizando diversos produtos como descontaminantes, entre eles a

quitosana (ver Figura 4). Por esta razão, esta se torna um produto promissor na descontaminação de alimentos devido a baixa toxicidade (LUCINDA-SILVA & EVANGELISTA, 2002).

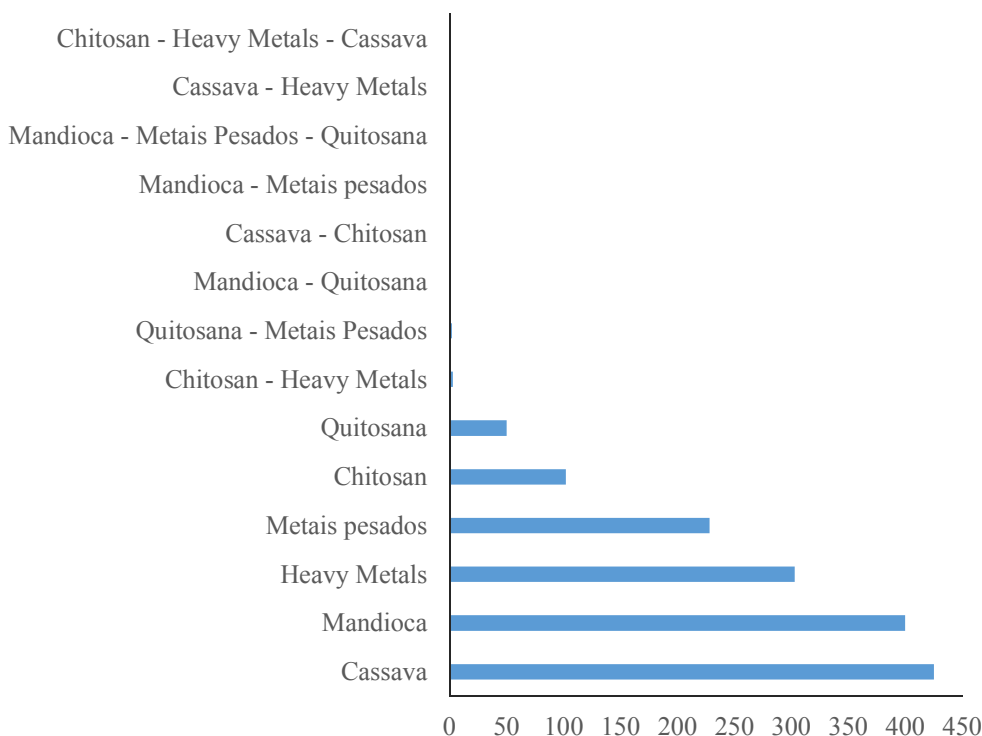


Figura 4: Trabalhos recuperados em Bases de Artigos Científicos. Fonte: Autoria própria, 2012.

CONCLUSÕES

No que se refere a metodologia de busca, as fontes que mais retornaram resultados foram: Escritório europeu (ESPACENET) para patentes, portal CAPES para Teses e Dissertações e base SCIELO, para artigos científicos na área em questão. A “combinação das palavras-chave: *“heavy metals”* e *“chitosan”* renderam maiores resultados. Muitos trabalhos abordam a utilização de adsorção com biosorventes como técnica vantajosa de remoção de resíduos devido à baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos metais e a possibilidade de reutilização dos adsorventes. Algumas publicações tratam do uso de quitosana como biopolímero no tratamento de resíduos contaminados por metais pesados, demonstrando a viabilidade de pesquisa tecnológicas utilizando a quitosana.

REFERÊNCIAS

ABDULLAHI, M. S.; UZAIRU, A.; OKUNOLA, O. J. Determination of some trace metal levels in onion leaves from irrigated farmlands on the bank of River allawa, Nigeria. **African Journal of Biotechnology**, v. 1. n. 7, p. 1526-1529, 2008

ALVES L. S., DIAS F. S., SANTANA F. A., SILVA E. G. P., FERREIRA S. L. C. Determinação de ferro, cobre, zinco e manganês em folhas de mandioca (*Manihot esculenta*). In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30., 2007.

ANJOS, J. A. S. A. **Estratégia de remediação para um local contaminado - Estudo de caso**. 1998. Dissertação (Mestrado em DEM/EP/USP) - Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1998.

BRASIL. Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Solo Contaminado - VIGISOLO (2009). Disponível em: http://portal.saude.gov.br/portal/saude/Gestor/area.cfm?id_area=1257>. Acesso em: 03 mar. 2009.

FERREIRA NETO, C.; NASCIMENTO, E. M. do; FIGUEIREDO, R. M. de; QUEIROZ, A. J. de M. Microbiologia de farinhas de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) durante o armazenamento. **Ciência Rural**, v. 34, n. 2, 2004.

FRANCO, L. O. *Cunningamella elegans* (IFM 46109) como fonte de quitina e quitosana. **Revista Analytica**, n. 14, 2005.

FURLANETO, F. P. B; KANTHACK, R. A. D.; ESPERANCINI, M. S. T. Análise econômica da cultura da mandioca no Médio Paranapanema, estado de São Paulo. **Artigo em Hypertexto**. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2008_1/MandiocaEcon/index.htm>. Acesso em: 10 nov. 2008.

GIDEON O. J. E. E. Levels of heavymetals (lead, cadium, zinc, magnesium and copper) in cassava from Niger Delta of Nigeria as an indication of soil environmental pollution. Department of Science Laboratory Technology, Federal Polytechnic. **Artigo em Hypertexto**. 2008. Disponível em: <<http://www.nigeriavillagesquare.com/articles/guest-articles/levels-of-heavy-metals-in-cassava-from-niger-6.html>>. Acesso em: 12 fev. 2009.

ion React. **Funct. Polym.**, v. 61, n. 3, p. 347-352, 2004.

JIMENEZ, S. R.; DAL BOSCO, M. S.; CARVALHO, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. **Quím. Nova**. v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

LIMA, F. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, F. B. V.; CARVALHO, V.G. B.; FILHO M. R. Lead concentration and allocation in vegetable crops grown in a soil contaminated by battery residues. **Hortic. Bras.** v. 27, n. 3, 2009.

LUCINDA-SILVA, R. M.; EVANGELISTA, R. C. Polissacarídeos biodegradáveis úteis para a preparação de sistemas de liberação controlada de fármacos. Parte 1: Quitosana. **Rev. Ciênc. Farm.**, v. 23, n. 2, p. 199-213, 2002.

MACHADO S. L. et al. Diagnóstico da Contaminação por Metais Pesados em Santo Amaro – BA. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 9, n. 2, p. 140-155, 2004.

SANTOS, G. L. L.; SILVA, D. A.; SANTOS, V. D.; SILVA, A. G. Adsorção dos Íons cobre (II) e cromo (III) de soluções aquosas pelo sal de amônio quaternário de quitosana. In: REUNIÃO ANUAL DA SBPC. 60. 2008. Disponível em: <<http://www.sbpcnet.org.br/livro/60ra/resumos/resumos/R0781-1.html>>. Acesso em: 13 mai. 2009.

SPINELLI, V. A.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium (VI)

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quartenário de quitosana. **Polímer.**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.