

633.4
TIV

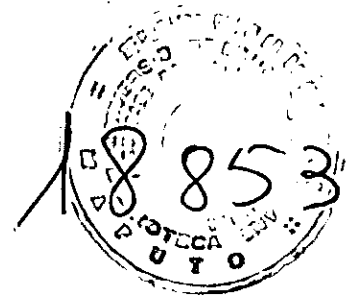
P.P.V. 21
P.P.V. 21

P.P.V. 21

Universidade Eduardo Mondlane

Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal

Departamento de Produção e Protecção Vegetal



Trabalho de Licenciatura

Título:

Estudo Comparativo entre o Processamento Mecânico e o Manual na Redução do teor de Ácido Cianídrico em Raízes de Reserva de Mandioca

Autor: *Lucas Daniel Tivana*

Supervisores: *eng^a Lara Carrilho (Departamento de Engenharia Rural da Faculdade de Agronomia e Engenharia Florestal)*

eng^o José da Cruz Francisco (Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia)

Dezembro de 1998

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Declaro que este trabalho é resultado da minha própria investigação, e não foi submetido para outro grau que não seja o indicado - "Licenciatura em Engenharia Agronômica na Universidade Eduardo Mondlane"

O Autor



Lucas Daniel Tivana

AGRADECIMENTOS

Os meus primeiros agradecimentos vão à minha supervisora eng^a Lara Carilho que acompanhou com dedicação este trabalho, ao meu co-supervisor eng^o José da Cruz Francisco responsável do Projecto Aspectos Químicos e Nutricionais do Processamento de Mandioca que patrocinou material e financeiramente este trabalho e ao eng^o Ton Rulkens pela contribuição na obtenção de referências bibliográficas.

Os meus agradecimentos são extensivos à chefe do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia, eng^a Isabel Guiamba, ao chefe da Secção de Biotecnologia e Engenharia Alimentar Professor Doutor António Saraiva de Sousa, a todos os técnicos do Departamento de Engenharia Química em especial à Sr^a Vitória Nhanombe, ao Sr Fabião Manhiça e ao Sr Jorge Nhatitima, aos eng^{os} Filipe Pequenino e Macia, do Sector de Raízes e Tubérculos do Instituto Nacional de Investigação Agronómica (INIA).

Sem esquecer a contribuição dos meus colegas: Rogério Chiulele, Olívia Govene, Anabela Chambule e Danilo Carimo Abdula.

DEDICATÓRIA

À minha mãe,
meu pai
e meus irmãos

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O PROCESSAMENTO MECÂNICO E O MANUAL NA REDUÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO CIANÍDRICO EM RAÍZES DE RESERVA DE MANDIOCA

RESUMO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma das culturas mais importantes de base alimentar em África e em particular em Moçambique. As células da planta contém glicosídeos cianogénicos, principalmente a linamarina, que, após uma transformação enzimática em cianohidrina, liberta o cianeto de hidrogénio (HCN) que é um gás tóxico. Estas substâncias podem ser removidas por processamento. A remoção insuficiente destas substâncias tem conduzido a problemas de saúde em algumas zonas rurais de Moçambique. As técnicas empregues em Moçambique no processamento de mandioca pelo sector familiar são ainda rudimentares, caracterizando-se pela lentidão, não sendo adequadas nos momentos de crise como é o caso de secas prolongadas. Havendo a necessidade de melhorar as técnicas de processamento elas devem garantir além da rapidez e de maiores quantidade de produtos a processar, a remoção eficaz dos glicosídeos cianogénicos. No presente estudo é analisado o grau de detoxificação da mandioca na produção da farinha de raspa com a utilização de uma máquina picadora de raízes de reserva de mandioca em comparação com o processamento manual empregue em Moçambique. A diferença principal nas duas técnicas consiste no tamanho dos pedaços a secar ao sol. Foram simulados no laboratório os métodos de processamento mecânico e manual de raízes de reserva de mandioca para produção da farinha de raspa (na língua Macua conhecida por karakata), foi determinada a humidade diária durante a secagem das raspas, foi determinado o teor de cianeto em cada fase de processamento usando dois métodos de análise (método de Smith e método de Teles), como amostra foi utilizada uma variedade de mandioca "Precoce de Angola" colhida na Estação Agrária de Umbelúzi do INIA. O processamento mecânico permitiu uma secagem rápida das raspas. A redução do teor de cianetos no processamento mecânico foi em média de 77,1% e no processamento manual foi em média de 81,3%. A diferença do teor de HCN na farinha de raspa obtida em ambos processamentos não foi significativa em termos estatísticos. Entre os métodos de análise de cianetos, os teores de HCN estimados pelo método de Smith foram significativamente elevados que os estimados pelo método de Teles.

	Página
ÍNDICE	
I. INTRODUÇÃO	1
1.1. O Problema.....	3
1.2. Objectivo Geral.....	3
1.2.1. Objectivos Específicos.....	3
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Origem e Distribuição.....	4
2.2. Produção e Aspectos Económicos.....	4
2.2.1. Produção.....	4
2.2.2. Aspectos Económicos.....	5
2.3. Taxonomia e Morfologia.....	5
2.3.1. Posição Sistemática.....	5
2.3.2. Morfologia.....	6
2.3.2.1. Raiz.....	6
2.3.2.2. Caule.....	7
2.3.2.3. Folha.....	7
2.3.2.4. Inflorescência.....	8
2.3.2.5. Fruto.....	8
2.4. Ecologia.....	8
2.5. Propagação e Desenvolvimento da Mandioqueira.....	9
2.6. Pragas, Doenças e Infestantes da Mandioca.....	9
2.7. Colheita.....	10
2.8. Características Químicas e Nutritivas de Mandioca.....	11
2.8.1. Aspectos Toxicológicos.....	12
2.8.1.1. Casos de intoxicação aguda e crónica em consumidores de mandioca.....	15
2.9. Processamento de Mandioca.....	16
2.10. Métodos de Análise do Ácido Cianídrico.....	18

III.	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1.	Amostra.....	20
3.2.	Descrição da variedade.....	20
3.3.	Equipamentos e reagentes.....	21
3.4.	Métodos de processamento de mandioca.....	21
3.5.	Método de determinação de Humidade.....	24
3.6.	Métodos de determinação de ácido cianídrico.....	24
3.6.1.	Método de Smith.....	24
3.6.2.	Método de Teles.....	27
3.7.	Análise de dados.....	29
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
V.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	36
5.1.	Conclusões.....	36
5.2.	Recomendações.....	37
VI.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

LISTA DE TABELAS		Página
Tabela 1.	Conteúdo de nutrientes maiores nas raízes de reserva e nas folhas de mandioca.....	11
Tabela 2.	Soluções e valores de transmitância para traçar a curva padrão	26
Tabela 3.	Resultados da determinação da humidade.....	30
Tabela 4.	Resultados da determinação de HCN pelo método de smith.....	31
Tabela 5.	Resultados da determinação de HCN pelo método de Teles.....	31
Tabela 6.	Resultados de análise de variância dos dados da determinação de HCN....	32
Tabela 7.	Resultados do teste de Duncan para comparar as médias do teor de cianetos entre os produtos de cada fase de processamento.....	33
Tabela 8.	Resultados do teste de comparação das médias da interação Produto*Métodos de Processamento.....	34
Tabela 9.	Resultados do teste de comparação das médias da interação Produto*Métodos de Análise de cianetos.....	35

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS		
Figura 1.	Corte transversal de uma raiz de reserva.....	6
Figura 2.	Biossíntese de glicosídeos cianogénicos a partir de um aminoácido Precursor	14
Gráfico 1.	Resultados da determinação de HCN pelo método de Smith	32
Gráfico 2.	Resultados da determinação de HCN pelo método de Teles	33

LISTA DE ABREVIATURAS

AMS:	Amplitude mínima significativa
AOAC:	Association of Analytical Chemists
CV:	Coefficiente de Variação
DMS:	Diferença mínima significativa
FA:	Farinha
Glc:	Glicose
MP:	Métodos de processamento
MA:	Métodos de análise
P:	Produtos
PS:	Pedaços secos
RD:	Raízes descascadas
RI:	Raízes inteiras

I. INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), é uma cultura tropical de origem americana (Montaldo, 1979). Actualmente distribui-se entre as latitudes 30° N e 30° S (Costa e Silva, 1992). Esta cultura foi introduzida pela primeira vez em África no século XVII pelos navegadores portugueses através da costa ocidental da África Central (Nweke, 1994). Surge em Moçambique nos fins do século XVIII (Leitão, 1970).

A África é o continente com maior produção de mandioca, com 39,1% de produção mundial, superando o continente de origem (FAO, 1992).

A mandioca é uma das culturas alimentares mais importante em África (Dahniya, 1994), sendo a fonte energética para mais de 200 milhões de pessoas. Dez dos países que utilizam a cultura como fonte principal de energia encontram-se em África, nomeadamente Angola, Benin, República Centro Africana, Comores, Congo, Libéria, Moçambique, Tanzania, Togo e ex-Zaire (Horton *et al*, 1984, citados por Dahniya, 1994). Em Moçambique, a mandioca contribui com 42% da energia total alimentar (CIAT, 1994).

O sistema de cultivo de mandioca em África é em consociação com várias outras culturas. A mandioca possui como vantagens, o alto índice de colheita, fácil cultivo, tolerância à seca e crescimento com rendimentos satisfatórios em solos de baixa fertilidade (Essers, 1995). Contudo apresenta algumas desvantagens tais como: alimento volumoso com cerca de 65% de humidade, deterioração rápida após a colheita o que dificulta o transporte para o mercado, as raízes de reserva possuem baixo conteúdo de proteínas e a planta tem potencial tóxico.

O potencial tóxico da mandioca, é um dos factores limitantes, se não o principal, na utilização da mandioca para a alimentação humana e animal. O potencial tóxico deve-se à presença, nos diferentes tecidos da planta, principalmente de dois glicosídeos cianogénicos, a linamarina e a lotaustralina, na razão de 93:7 a 96:4 (Teles, 1995). Outros compartimentos dos mesmos tecidos, contêm o enzima linamarase, que pode hidrolizar estes glicosídeos cianogénicos, resultando em cianohidrina e glicose. A cianohidrina, sendo instável, resulta em ácido cianídrico (HCN) (Conn, 1973; Cooke, 1978; citados por Essers, 1995).

Vários problemas de saúde têm sido relacionados com o ácido cianídrico a partir do consumo de produtos de mandioca insuficientemente processados (Rosling, 1986). São casos de intoxicação aguda, mas raros, pelo consumo de mandioca com alto nível de glicosídeos cianogénicos e os mais conhecidos são os casos de intoxicação crónica relacionados com o consumo prolongado de mandioca tóxica (Teles, 1995). A "Spastic Paraparesis", doença identificada em Moçambique em 1981, na área costeira de Nampula, foi associada ao consumo de mandioca insuficientemente processada (Rosling, 1986).

Para prolongar o tempo de conservação após a colheita, reduzir o volume, aumentar a palatabilidade e reduzir o potencial tóxico, as raízes de reserva de mandioca precisam de ser processadas (Neweke, 1994). A mandioca doce normalmente é consumida após a fervura de raízes frescas, mas o processamento é aplicado às raízes que são consideradas tóxicas ou amargas (Essers, 1995). Entre os vários métodos de processamento o mais fácil é a secagem ao sol de raízes de reserva descascadas (neste trabalho se designará por raízes). Esta prática é comum em vários países africanos. Normalmente este processo leva muito tempo, 4 a 8 dias, o que se torna difícil em períodos de escassez de alimentos. Em 1981, no distrito de Memba, província de Nampula, a mandioca foi consumida depois de um curto período de secagem, insuficiente para a diminuição de cianogénicos potenciais. Dos estudos feitos para comparar a eficiência da redução de cianogénicos na farinha de mandioca, por secagem ao sol e por fermentação das raízes, constatou-se que a redução é maior por fermentação (Essers, 1995).

Sendo a secagem o método de processamento mais usado nas províncias de Nampula, Cabo-Delgado e Zambézia, há necessidade de melhorar a sua tecnologia. Uma das formas de melhorar seria a redução de tamanho de pedaços que se secam ao sol, através do corte mecânico das raízes de mandioca, reduzindo assim o tempo de secagem. O que não se sabe ao certo é se esta redução permitiria melhorar a eficiência de redução dos cianogénicos. Diversos trabalhos reportam que quanto maior é o grau de traumatismo sofrido pela raiz, maior será a hidrólise de glicosídeos cianogénicos que resultam em HCN livre que se evapora facilmente, mas Essers (1995) refere que a aceleração da secagem devido à diminuição do tamanho dos pedaços, causa menos remoção de cianogénicos no produto final.

No presente trabalho foi efectuado um ensaio de forma a comparar o nível de redução de HCN em farinha de raspa de mandioca processada de 2 formas: manual e mecânica.

Para a análise de HCN foram usados e comparados os métodos de Teles e Smith. Para o controlo de humidade durante a secagem foi usado o método recomendado pela AOAC.

1.1. O PROBLEMA

Nas províncias de Manica, Zambézia e Nampula, tem-se verificado em períodos de secas prolongadas casos de intoxicação alimentar. Trata-se de pessoas mal nutridas, que consumiam unicamente variedades de mandioca com elevado teor de cianogénicos, que são geralmente variedades mais tolerantes à seca. A escassez de alimentos leva as pessoas a consumirem raízes de mandioca frescas ou incorrectamente processadas causando problemas de saúde.

Estando em curso na Faculdade de Engenharia da UEM um programa para o fomento de tecnologias melhoradas para o processamento de mandioca, alguns estudos de investigação têm sido realizados para melhor aceitação destas novas tecnologias pelas comunidades moçambicanas. O presente trabalho insere-se no referido programa, para conhecimento da eficiência do processamento mecânico em comparação com o processamento manual de raízes de mandioca na remoção de glicosídeos cianogénicos.

1.2. OBJECTIVO GERAL

O objectivo geral deste trabalho é de comparar os métodos de processamento manual e mecânico na redução do teor de ácido cianídrico (HCN) residual presente na farinha da mandioca produzida a partir de raspas secas ao sol.

1.2.1. OBJECTIVOS ESPECÍFICOS

São objectivos específicos deste trabalho:

- Determinar o teor de HCN nos produtos obtidos nas diferentes fases de processamento manual e mecânico de raízes de reserva de mandioca.

- Comparar o nível de redução do teor de HCN entre o processamento mecânico e manual na produção da farinha de raspa de mandioca.
- Avaliar dois métodos de análise de HCN
- Comparar o período de secagem das raspas entre o processamento manual e mecânico.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ORIGEM E DISTRIBUIÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é originária da América tropical. De Candolle, citado por Montaldo (1979), afirma que o Brasil é o possível local de origem. Quando os navegadores portugueses e espanhóis chegaram ao continente americano encontraram os indígenas a cultivar a mandioca e a utilizar as suas raízes na preparação de alimentos e de bebidas alcoólicas (Almeida, 1995). Calcula-se que o cultivo da mandioca começou entre cinco e sete mil anos antes de Cristo (Almeida, 1995).

A mandioca está distribuída por todos os continentes, com maior concentração no continente americano, principalmente na América do Sul (Almeida, 1995).

A mandioca foi introduzida em África no século XVI pelos navegadores portugueses através da África Central. Espalhou-se então por toda a África sub-sahariana (Leitão, 1970; Nweke, 1994; Almeida, 1995). A mandioca chega à costa do Índico, no decurso do século XVIII, trazida pelos Portugueses vindos de Cabo Verde, tendo sido posteriormente levado para o interior de Moçambique a partir das Ilhas Zanzibar e de Moçambique (Leitão, 1970).

2.2. PRODUÇÃO E ASPECTOS ECONÓMICOS

2.2.1. Produção

A produção mundial da mandioca foi em 1992 de 152,218 milhões de toneladas (FAO, 1992).

A África é a zona de maior produção, com 46,3%, seguida da Ásia com 33,7% e América do Sul com 19,3% (FAO, 1992).

Moçambique, segundo dados da FAO (1992) encontra-se em 6º lugar na produção de mandioca em África, seguindo-se à Nigéria, ex-Zaire, Tanzânia, Ghana e Uganda. A produção total em Moçambique ronda aos 3,4 milhões de toneladas por ano, sendo as províncias com maior produção as de Nampula, Zambézia, Cabo Delgado e Inhambane.

2.2.2. Aspectos Económicos

A cultura de mandioca é uma importante fonte de alimentos que se destina principalmente ao consumo da população rural e urbana de baixa renda. Em Moçambique tanto a mandioca fresca como os seus produtos são comercializados em pequenos mercados rurais ou até nos mercados urbanos. Entretanto, a principal forma de comercialização da mandioca são os pedaços secos ao sol (raspa) em relação aos quais, os pequenos comerciantes ou grandes empresas se tem interessado no seu armazenamento, enquanto esperam por épocas de escassez (períodos de pré-colheita dos cereais) (Francisco *et al.*, 1992). Segundo Sene (1997) a produção de raspas apresenta-se como a mais viável economicamente em relação aos outros derivados, sendo pouco sensível às variações nos preços de venda. A raspa de mandioca é uma alternativa para produção de rações animais, podendo substituir parcialmente o milho. A Europa é o maior importador da raspa para alimentação animal e o seu maior fornecedor é a Tailândia (Almeida, 1995).

2.3. TAXONOMIA E MORFOLOGIA

2.3.1. Posição Sistemática

A mandioca; em francês “manioc”, em Inglês “cassava” e em Espanhol “yuca”; pertence à classe *Dicotyledoneae*, família *Euphorbiaceae* Benth *et* Hook F., tribo *Manihoteae*, género *Manihot* Tournefort e espécie *Manihot esculenta* Crantz. Dentro da família das *Euphorbiaceae* encontram-se plantas de portes muito diferentes, desde ervas a árvores (CIAT, 1981). Algumas plantas desta família caracterizam-se pela produção de látex, como o caso de mandioca. Alguns nomes vernáculos em Moçambique são: em Chope “pau” em Ronga “ntsombula”.

2.3.2. Morfologia

A planta de mandioca possui uma altura de 2 a 4 metros.

2.3.2.1. Raiz

A mandioca possui raízes adventícias na base da estaca nas primeiras 2, 3 semanas de crescimento. A partir destas raízes desenvolve-se um sistema radial fibroso que absorve água e nutrientes do solo. Dependendo da variedade e da idade da planta, as raízes fibrosas podem atingir 1 metro de comprimento. Após 30 a 60 dias da plantação, as raízes de reserva começam a engrossar. O desenvolvimento destas raízes de reserva consiste principalmente no aumento do seu diâmetro (IITA, 1990).

O número de raízes de reserva na planta depende de vários factores que incluem: características genótípicas, fertilidade do solo, fotoperíodo e temperatura (IITA, 1990). As raízes de reserva são fisiologicamente inactivas e não podem ser usadas como material de propagação.

A formação de mandioca a partir da semente, inclui o crescimento em primeiro lugar da radícula em raiz pivotante seguida do desenvolvimento de raízes adventícias fibrosas a partir da parte superior da raiz pivotante (IITA, 1990).

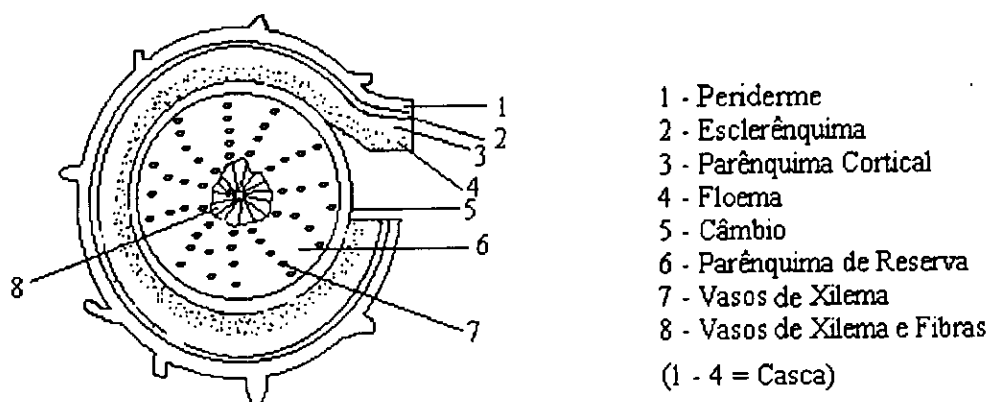


Fig 1. Secção transversal da raiz de reserva de mandioca (IITA, 1990)

O corte transversal de uma raiz de reserva (figura 1), tem as seguintes partes (IITA, 1990):

A periderme consiste numa camada de células mortas que cobre a parte superficial da raiz de reserva. A periderme varia em cor e pode ser grossa e áspera, ou fina e lisa.

O córtex é uma camada de células (normalmente branca) na parte inferior da periderme. A periderme e o córtex constituem a casca da raiz de reserva.

A polpa é a parte central que consiste largamente de células de reserva parenquimáticas. Esta é a principal região onde o amido se deposita e pequenos elementos de xilema ocorrem ao acaso entre o material de reserva.

A tira vascular central que consiste num feixe de xilema.

2.3.2.2. Caule

O caule da mandioca tem um comprimento que varia entre 1 a 4 metros. É lenhoso com uma casca grossa. As partes velhas do caule apresentam cicatrizes foliares evidentes.

O padrão de ramificação do caule depende da variedade (precocidade de formação dos botões florais), e da altitude: quanto maior altitude maior é o grau de ramificação (CIAT, 1981). A ramificação ocorre num certo período de crescimento, onde o caule geralmente produz três ramos, que depois de algum tempo, cada um destes pode originar outros 3 ramos, etc. Os níveis de ramificação variam de variedade para variedade.

2.3.2.3. Folha

A mandioca tem folha com pecíolo comprido e coloração dependente da variedade. A folha apresenta duas estípulas caducas e o limbo está dividido em 5, 7 ou 9 segmentos. As folhas têm um arranjo espiral ao longo do caule (a filotaxia é uma espiral de 2/5). Dependendo da variedade a coloração das folhas novas varia (CIAT, 1981).

2.3.2.4. Inflorescência

A mandioca é uma espécie monóica com uma inflorescência do tipo panícula, com flores femininas na base e flores masculinas na parte superior. As flores femininas abrem antes das flores masculinas – protogenia.

Existe uma relação entre a ramificação e a formação de uma inflorescência, os primeiros botões florais caem e no ponto apical brotam novos ramos.

2.3.2.5. Fruto

O fruto, resultante frequentemente da polinização cruzada, é uma cápsula globulosa, trilocular, de diâmetro de 1 a 1.5 cm, com 6 aristas longitudinais salientes e é deiscente (CIAT, 1981).

2.4. ECOLOGIA

A mandioca é uma cultura tropical. As temperaturas mais favoráveis são em média de 24 a 30°C (IITA, 1990). Temperaturas muito baixas (< 10°C) influenciam a cessação de crescimento (Rulkens, 1993). A pluviosidade ideal é entre 1000-1500 mm mas adapta-se a condições semi-áridas (<750mm) (Fukuda & Iglesias, 1995).

No que diz respeito à luz, a redução da radiação solar provoca a redução da taxa de formação de folhas novas, da área da folha, do tempo de vida da folha e, conseqüentemente, verifica-se menor índice da área foliar, menor percentagem da matéria seca para as raízes de reserva e baixo índice de colheita. A formação de raízes de reserva é favorecida nas condições de dias curtos.

A mandioca desenvolve-se bem em solos franco-arenosos e leves. O solo deve ser bem drenado, assim permite a penetração adequada das raízes e não favorece o desenvolvimento de fungos nas raízes de reserva. A mandioca tolera bem solos com um baixo pH. Os solos cheios de pedras, solos sódicos com pH alto e solos com uma camada dura não servem para a cultura de mandioca (Rulkens, 1993).

2.5. PROPAGAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DA MANDIOQUEIRA

A propagação normal de mandioca é através de pedaços de caule (estacas). A propagação através de semente é possível mas as plantas resultantes crescem devagar e produzem pouco. A variabilidade que existe dentro da população originada de sementes, faz com que este tipo de propagação torne-se muito valioso para o melhoramento da mandioca. Os outros métodos de propagação são de "mini-estacas" e da técnica de cultura de tecidos. O primeiro permite uma multiplicação rápida e o segundo além da multiplicação rápida permite a produção de plantas livres de doenças (Rulkens, 1993).

O desenvolvimento da planta pode ser caracterizado por diferentes fases, nomeadamente (Rulkens, 1996):

Fase de brotação da estaca, com duração máxima de 3 semanas. Nesta fase o crescimento é lento e ocorre o aprofundamento das raízes.

Fase de formação do sistema radicular: com duração de 45-60 dias, em que a planta vive das reservas da estaca, dá-se o crescimento rápido das raízes primárias e formação de raízes secundárias. Verifica-se pouco desenvolvimento da parte aérea, esta fase termina com o esgotamento das reservas na estaca.

Fase de desenvolvimento da parte aérea: com duração de 45- 60 dias: dá-se o crescimento rápido da parte aérea. Nesta fase o crescimento das raízes de reserva é fraco e o seu fim dá-se quando o índice da área foliar é máximo (3 ou mais).

Engrossamento das raízes de reserva: É nesta fase que a matéria seca produzida na parte aérea é transferida para as raízes de reserva. O crescimento de raízes absorventes e da parte aérea é menor nesta fase. O aumento do tamanho das células das raízes de reserva com o tempo seguem a curva do tipo sigmóidal. O fim desta fase é a lenhificação das raízes velhas.

2.6 PRAGAS, DOENÇAS E INFESTANTES DA MANDIOCA

O baixo rendimento da cultura de mandioca está normalmente relacionado com o ataque de pragas, presença de doenças e infestação por ervas daninhas. As principais pragas são: a cochonilha pulverulenta (*Phenacoccus manihoti* Mat. Ferr), ácaro verde (*Mononychellus tanazoa* Bondar), gafanhoto-elegante (*Zonocerus elegans* L.), nemátodos; as doenças mais comuns são: Mosaico-africano-da-mandioca "African cassava mosaic virus", queima-bacteriana

(*Xanthomonas campestris* p.v. *manihotis*), Mancha-castanha (*Cercosporidium henningsii*); estas pragas e doenças são as que mais prejuízos causam na produção da mandioca em África (Dahniya, 1994).

Considerável sucesso, na área de protecção da cultura de mandioca, foi alcançado no controlo biológico da cochonilha pulverulenta, insecto que mais danos fez na produção de mandioca em África (Neuenschwander, 1994). Este sucesso deveu-se a importação de uma vespa (*Epidinocarsis lopezi* De Santis), inimigo natural da cochonilha, da América do Sul. Também há boas perspectivas no controlo biológico do ácaro verde (Yaninek, 1994). Em geral, para uma protecção sustentável e acessível para maior parte dos que cultivam a mandioca, deve-se envolver a combinação de vários métodos de controlo (controlo integrado) que incluem o controlo biológico, controlo químico, resistência da planta e práticas culturais (Yaninek, 1994).

2.7. COLHEITA

A mandioca normalmente é colhida a partir de 12 meses depois da plantação, com excepção de algumas variedades, ditas precoces, por estarem aptas para ser colhidas a partir dos setes meses depois da plantação. A duração até à colheita depende da variedade, da precipitação, da fertilidade do solo e do regime de temperatura (Hahn *et al.*, 1979). Em climas de baixa temperatura (frios), é reportado que a colheita pode ser feita 24 meses depois da plantação. A mandioca é considerada ideal para a colheita quando as suas raízes atingem o máximo conteúdo de amido. Segundo Umarnach (1976) citado por Hahn *et al.* (1979) o peso óptimo das raízes frescas de várias cultivares de mandioca, que corresponde a acumulação alta de amido, é alcançado aos 18 meses depois da plantação. O conteúdo da matéria seca é alto na época seca e tende a diminuir no início das chuvas (Kawano *et al.*, 1987).

Contudo, com interesse de comercialização, fornecimento à indústria e melhoramento de mandioca é aconselhável fazer a análise da matéria seca usando o método de peso específico que consiste na comparação da variação do peso de raízes ao ar livre e na água, este método é o recomendado para determinação no campo por ser simples (Kawano *et al.*, 1987). Mas o melhor método de determinação da matéria seca é na estufa.

2.8 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E NUTRITIVAS DA MANDIOCA

As raízes e folhas da mandioca são utilizadas para a alimentação humana e animal. Estima-se que cerca de 65% da produção mundial de raízes é destinada à alimentação humana (Buitrago, 1990).

Segundo Dahniya (1994), as estatísticas correntes referentes à agricultura não apresentam os níveis de produção das folhas de mandioca, mas a experiência de vários países indica que milhões de toneladas de folha de mandioca são colhidas e usadas como hortícola por muitas famílias africanas, fornecendo proteínas, vitaminas e minerais.

Tabela 1. Conteúdo (%) de nutrientes maiores nas raízes de reserva e nas folhas, calculados sobre a matéria húmida e matéria seca (Buitrago; 1990)

Nutrientes	Raiz de reserva		Folha	
	Base húmida	Base seca	Base húmida	Base seca
Matéria seca	35.00	100.00	28.00	100.00
Amido	30.21	85.10	16.23	39.00
Proteína bruta	1.10	3.10	6.80	24.00
Gorduras	0.47	1.30	1.80	6.50
Fibra Bruta	1.10	3.10	5.80	20.60
Cinzas	0.70	1.90	1.70	6.20
Cálcio	0.10	0.33	0.43	1.50
Fósforo	0.15	0.44	0.08	0.27

Na raiz de mandioca, a casca (periderme e córtex) representa 15% a 20% do seu peso total, e a polpa equivale 80% a 85% aproximadamente. As proteínas, gorduras, fibras e cinzas encontram-se em maior quantidade no córtex e os carboidratos na polpa (Buitrago, 1990).

A raiz da mandioca é muito rica em carboidratos digeríveis, sendo a principal fonte de calorias na alimentação com cerca de 135 Kcal/100g base-húmida (Kawano *et al.*, 1987; Buitrago, 1990; FAO, 1990; Teles, 1995). Contudo, segundo a tabela 1, a raiz de reserva é pobre em proteínas e lípidos. Além de escassas, as proteínas apresentam percentual muito baixo de aminoácidos essenciais tais como lisina, metionina e triptofano. Embora as folhas sejam bem mais ricas em

proteínas, estas também têm baixíssimos teores de metionina, aminoácido importantíssimo nas reacções de detoxificação (Essers, 1995; Teles, 1995).

Assim sendo, a mandioca deve ser associada, na dieta, aos alimentos ricos em proteínas a fim de evitar-se doenças carenciais (Teles, 1995).

2.8.1 Aspectos toxicológicos

A mandioca contém 4 a 5 glicosídeos cianogénicos, sendo os principais a linamarina e a lotaustralina, os quais aparecem na razão de 97:7 a 96:4 (Teles, 1995).

Estes glicosídeos são encontrados em todos os tecidos da planta, em concentrações variadas, sendo as folhas mais tóxicas que as raízes. A mandioca possui também o enzima linamarase, que pode hidrolizar estes glicosídeos cianogénicos, em outros compartimentos subcelulares dos mesmos tecidos (Bruijn, 1971; Nweke, 1994; Teles, 1995).

Os níveis de glicosídeos cianogénicos e linamarase variam muito entre variedades de mandioca, entre diferentes tecidos da mesma planta, até mesmo no parênquima da mesma raiz (Bruijn, 1971; Sundaresan *et al.*, 1987).

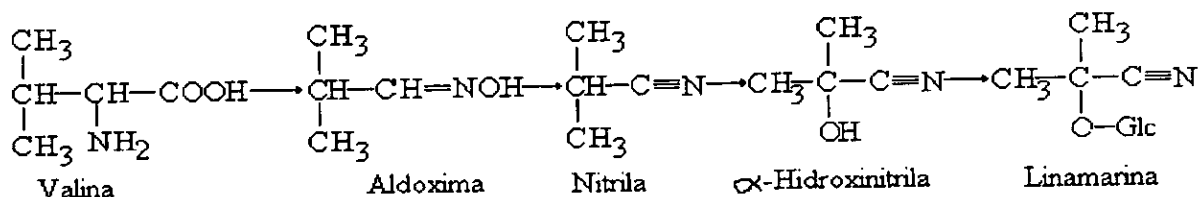
A distribuição dos glicosídeos cianogénicos na planta é detalhadamente revista: Nas folhas o teor de glicosídeos diminui com a idade (Bruijn, 1971; Teles, 1995). Nas folhas novas a concentração dos glicosídeos é alta no limbo que no pecíolo, mas nas folhas velhas o pecíolo passa a ter maiores concentrações. Nas raízes não há evidência da existência de correlação entre o seu tamanho com a concentração de glicosídeos cianogénicos. Em geral há uma variação de concentração ao longo da raiz de mandioca (Bruijn, 1971). Na direcção longitudinal aumenta do ponto de inserção da raiz no caule ao ponto terminal da raiz, mas segundo Sundaresan *et al.* (1987) esta variação não é generalizada em todas as cultivares. Na direcção transversal o teor de glicosídeos aumenta do centro da raiz à parte externa (Fukuda *et al.*, 1984).

O grau de toxicidade entre as variedades depende da concentração de glicosídeos cianogénicos na polpa. A concentração dos glicosídeos cianogénicos nas folhas e na casca das raízes das variedades não tóxicas não é muito diferente da concentração de glicosídeos cianogénicos nas

folhas e na casca de raízes das variedades tóxicas. A habilidade de produzir os glicosídeos cianogénicos é a mesma nas variedades tóxicas e não tóxicas, mas as variedades não tóxicas têm a capacidade de metabolizar facilmente os glicosídeos que as variedades tóxicas (Bruijn, 1971).

Os termos mandioca amarga e mandioca doce, referem-se ao sabor do parênquima da raiz de reserva. O sabor doce deve-se à presença de açúcares e não à ausência de cianeto (Borges & Fukuda, 1989) enquanto o sabor amargo é que está relacionado com alto nível glicosídeos cianogénicos (Sundaresan *et al.*, 1987). Contudo, certas condições ecológicas de stress, como ataque de pragas, secas prolongadas, baixo conteúdo de fósforo e potássio no solo podem causar o sabor amargo das raízes e coincidir com um aumento de níveis dos glicosídeos cianogénicos (Bruijn, 1971). No parênquima das raízes frescas de mandioca são reportados entre 10 ppm e 2000 ppm de HCN na base seca (Essers, 1995).

Peckolt (1897, citado por Teles, 1995) afirmou que não havia ácido cianídrico livre na raiz intacta da mandioca. O seu aparecimento deve-se a traumatismos dos tecidos. Esta afirmação foi comprovada por Sholz (1967), Teles (1972) e Conn(1973), todos citados por Teles (1995). Do ponto de vista toxicológico pode-se considerar desnecessária a determinação do "cianeto livre" na raiz de mandioca, processo caro e tedioso, que indica apenas o grau de traumatismo sofrido pela raiz, uma vez que, em nenhum momento da síntese desses glicosídeos, o HCN aparece livre (Teles, 1995). Na figura 2 é apresentado o caminho metabólico, da síntese dos principais glicosídeos encontrados na mandioca (Conn, 1973, citado por Teles, 1995).



Para Lotaustralina

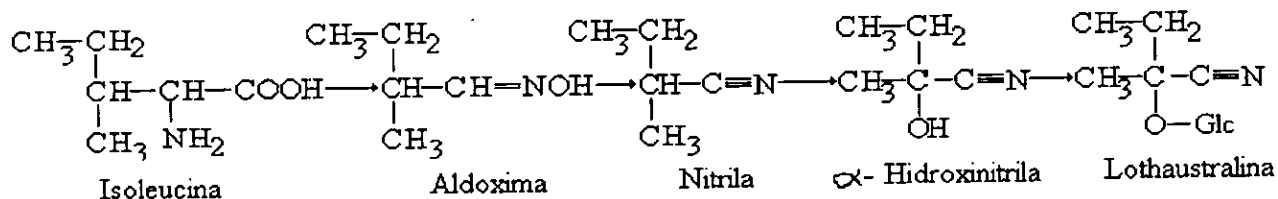


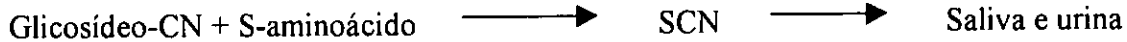
Fig 2 : Biossíntese de glicosídeos cianogénicos a partir de um aminoácido precursor (Conn, 1973)

Os glicosídeos, através de um processo de hidrólise ácida ou enzimática, podem libertar o HCN, uma ou mais moléculas de açúcar, um aldeído ou uma acetona. O principal responsável pela toxicidade da mandioca é o HCN, embora haja possibilidade de existência de outros produtos tóxicos, tais como alcalóides e proteínas tóxicas (Teles, 1995).

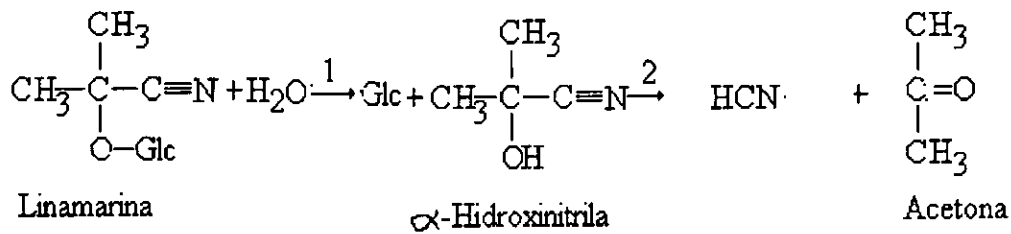
A intoxicação alimentar pelos glicosídeos cianogénicos tem início juntamente com o processo digestivo na sua primeira fase com hidrólise ácida, seguida de hidrólise enzimática pela microflora intestinal (Teles, 1995).

O metabolismo e catabolismo da linamarina não são muito conhecidos (Teles, 1995). O menos conhecido é o processo de excreção do glicosídeo intacto, embora alguns testes em ratos tenham demonstrado a presença de diminutas quantidades destes complexos tóxicos na urina (Teles, 1995).

Aparentemente, o principal caminho de defesa do organismo humano contra a intoxicação por glicosídeos cianogénicos é a sulfuração do radical cianeto (-CN) com enxofre cedido por aminoácidos sulfurados, principalmente cisteína e metionina, numa reacção geral:



Bioquimicamente o catabolismo deve começar com a hidrólise enzimática da linamarina, conforme sugere Conn (1973):



Legenda:

Glc = glicose

1 : enzima β - glicosidase

2 : enzima hidroxinitrilaliase

Na primeira reacção, no caso do aminoácido ser a cisteína e o glicosídeo a linamarina, o produto final a ser excretado na urina é o ácido 2-aminotiazol-4-carboxílico. Já na segunda reacção, o aminoácido pode ser também a metionina e o produto excretado tanto pela urina como pela saliva é o NaSCN (Wood & Cooly, 1956 citado por Teles, 1995)

2.8.1.1. Casos de intoxicação aguda e crónica em consumidores de mandioca.

Casos de intoxicação aguda nos consumidores de mandioca são bastante raros e podem ser considerados que são devido a circunstâncias acidentais. A intoxicação aguda está associada ao consumo elevado de variedades tóxicas de mandioca sem primeiro processá-las. As crianças apresentam maior risco deste tipo de intoxicação (Teles, 1995). Os casos reportados aconteceram no Ceará-Brasil (Teles, 1995) e em Moçambique com registos de casos de morte de crianças (Essers, 1995). A dose letal de HCN é de 3 mg HCN/Kg do peso vivo da pessoa (Borges e Fukuda, 1989)

As intoxicações crônicas são hoje bem conhecidas e documentadas. O bócio endêmico, que ocorre em muitas áreas de países africanos, foi estudado no ex-Zaire e foi relacionado a dois factores: uma baixa percentagem de iodo na dieta e exposição ao cianeto contido na mandioca, o qual captura o iodo e limita a sua disponibilidade para a glândula tiróide (Teles, 1995).

A paraparesia espástica "Epidemic of spastic paraparesis", que é a incapacidade de andar, diagnosticada pela primeira vez como Konzo (Howlett *et al.*, 1990), foi identificada em Moçambique (Rosling, 1986) e reportado em outras áreas rurais geograficamente dispersas em África (Essers, 1995). O konzo foi estudado por Rosling (1986), tendo concluído que o consumo da mandioca mal processada implicou uma exposição elevada ao ácido cianídrico da mandioca, como foi comprovado através dos níveis elevados de tiocianato na urina. A investigação mostrou também que a doença iniciou abruptamente num período de carência alimentar (Essers, 1995).

Portanto, pode-se afirmar que uma pessoa sofrendo de deficiência protéica está susceptível a intoxicação por consumo de mandioca com elevados teores de glicosídeos cianogénicos (Teles, 1995).

2.9. PROCESSAMENTO DE MANDIOCA

A mandioca é usada na alimentação humana e animal normalmente em produtos diferentes resultantes do processamento de mandioca.

O processamento de mandioca serve para aumentar a palatibilidade, tornar fácil a expansão do produto pelos mercados nas zonas urbanas e alongar o tempo de conservação (Nweke, 1994).

Para além da importância referida anteriormente, o processamento de mandioca permite a redução do cianeto potencial (Nweke, 1994).

Desde há muito tempo que as populações consumidoras de mandioca vêm desenvolvendo técnicas e processos de reduzir ou eliminar o cianeto do produto fresco. Estas técnicas

tradicionais variam de continente para continente, de país para país e, até mesmo, entre regiões de um mesmo país, de acordo com os costumes e preferências locais (Teles, 1995).

O processamento tradicional das raízes de mandioca inclui a cozedura (em água, em óleo, em vácuo) maceração, secagem, fermentação, etc. ou a combinação destes (Nambisam & Sundaresan, 1985; Nweke, 1994). Os estudos indicam que durante o processamento de raízes de mandioca, uma parte de glicosídeos cianogénicos são removidos, mas uma parte da quantidade é deixado nos produtos finais. Trabalhos para comparar a eficácia de vários métodos de processamento na remoção destas substâncias tóxicas, mostram que os processos que incluem a fermentação são os indicados, mas estes têm a desvantagem de ser mais demorados e laboriosos. Os métodos rápidos como a fervura, fritura são os menos eficazes, não sendo apropriados para variedades com elevado teor de glicosídeos cianogénicos.

O método de processamento mais praticado consiste no corte das raízes em pedaços, desidratando-os em seguida até uma humidade abaixo de 15%. Os pedaços secos são designados por raspas de mandioca (Vitti, 1966; citado por Ferreira *et al.*, 1988).

Durante o processamento da raspa, a primeira fase é caracterizada pela picagem das raízes, feita por vários tipos de cortadores (picadores): picador do tipo Tailandês, que produz pedaços grandes e irregulares com espessura média de 4,6 cm, picador do Brasil que produz pedaços retangulares de 100 mm² de secção e do tipo malásia produzindo aproximadamente 8,0X6,5X6,5 mm. A secagem é a segunda fase do processamento, podendo ser realizada por três métodos: natural, artificial e misto. O natural consiste na secagem dos pedaços ao sol, o artificial é caracterizado pela secagem em estufa com circulação forçada do ar enquanto que o misto consiste na combinação do método natural e artificial na qual a estufa a utilizar o seu funcionamento basea-se na acumulação do calor fornecido pelos raios solares (Ferreira *et al.*, 1988).

A velocidade de secagem depende, entre outros factores da radiação solar, humidade relativa, velocidade do vento e carga de pedaços de raspas de mandioca por área (Ferreira *et al.*, 1988; CIAT, 1991).

Estudos para avaliar o efeito da secagem na redução de cianoglicosídeos nas raízes de mandioca foram realizados por Nambisan & Sundaresan (1985). Eles compararam o efeito de dois tamanhos diferentes, 3 mm e 10 mm de pedaços de raízes de mandioca secos ao sol e na estufa (à 50 e 70°C) tendo observado que os pedaços de 3 mm deixaram mais resíduos de HCN. Essers (1995), fez um estudo semelhante, mas a diferença do tamanho dos pedaços comparados por ele consistiu no número de divisões longitudinais feitas numa raiz, os primeiros pedaços resultavam de uma divisão (tipo "a") e os segundos pedaços resultavam de 4 divisões (tipo "c"). Deste ensaio observou que os pedaços resultantes de quatro divisões deixaram mais resíduos cianogénicos.

Industrialização em Moçambique. Segundo Francisco *et al.* (1992) além das pequenas moageiras (moinho de martelos) que estão um pouco disseminados pelo país, principalmente no Norte, quase nada mais há sobre a industrialização de mandioca em Moçambique. O processamento da mandioca consiste no corte manual com faca de raízes de mandioca e secá-las ao Sol por uma semana ou mais, as raspas assim secas são moídas com pilão ou levadas para as moageiras.

2. 10. MÉTODOS DE ANÁLISE DO ÁCIDO CIANÍDRICO

O cianeto da mandioca e produtos derivados encontram-se basicamente em 3 formas: cianeto livre (HCN), cianohidrinas e glicosídeos cianogénicos (O' brien *et al.*, 1991; citado por Borges *et al.*, 1993). A cianohidrina é um composto intermediário da hidrólise entre o glicosídeo cianogénico e o ácido cianídrico, o qual pode ser absorvido e degradado no sistema digestivo libertando o ácido cianídrico (Fomunyan *et al.*, 1985) citado por Borges *et al.* (1993).

A quantificação do teor de cianeto na mandioca fresca e seus derivados é ainda difícil (Borges *et al.*, 1993). Até ao momento, não foi desenvolvida uma metodologia que seja rápida, precisa e de baixo custo para a determinação quantitativa do teor de cianeto em mandioca e produtos derivados. A literatura faz referência a um grande número de métodos. Todos apresentam algumas desvantagens como tempo de análise, precisão, custo, etc. Os métodos para a

determinação de cianeto geralmente envolvem 3 etapas: hidrólise dos glicosídeos cianogénicos, separação da mistura e determinação do cianeto (Borges *et al.*, 1993).

Entre os métodos de análise, destacam-se actualmente os seguintes:

Método de Willians e Edwards (1980): Este método, modificado pelo Centro Internacional de Agricultura Tropical (1981), é um método qualitativo, rápido, de baixo custo, fácil aplicação e apropriado para o campo, mas tem como desvantagem baixa precisão e exactidão. Este método é usado em estudos de melhoramento de mandioca porque permite detectar rapidamente as variedades com alto teor de cianeto.

Métodos titulométricos: Método de Teles (1972), recomendado pela AOAC (Carvalho *et al.*, 1985; Borges *et al.*, 1993) que consiste na destilação do HCN por arraste de vapor, seguida de argentimetria ácida, têm sido muito utilizados na avaliação do teor de cianeto de mandioca e seus derivados. Este método só pode ser utilizado no laboratório, é simples, barato, mas mais caro que o método anterior. A sua desvantagem é que apresenta hidrólise incompleta dos glicosídeos cianogénicos e baixa recuperação do ácido cianídrico (Wood 1969, Sanchez, 1990) citados por Borges(1993).

Método de Smith: O método de Smith, melhorado por Rossi (1985) , é um método colorimétrico, que consiste na reacção colorimétrica. O reagente colorimétrico é o ácido pícrico. Este método tem a vantagem de recuperar todo o HCN formado em relação ao método de Teles, mas tem a desvantagem de ser laborioso, a reacção com o picrato alcalino não é específica (Mendoza *et al.*, 1984) e é perigoso, por se trabalhar com cianeto de potássio.

Método de Cook: É um método enzimático (Cook, 1978 citado por Essers, 1995), tem sido considerado o mais eficiente para a avaliação do teor de cianeto em mandioca e derivados (Nambisan e Sundersean, 1984; Borges, 1993). Como outros métodos também apresenta desvantagens: Tempo de análise relativamente longo, custo elevado e emprego de reagentes tóxicos.

A falta de uma metodologia analítica rápida, eficiente e de baixo custo, para a quantificação de cianeto, tem sido, até o momento, um dos maiores entraves em estudos de melhoramento genético de mandioca para a selecção de variedades com baixo teor de cianeto, dado o número de genótipos avaliados (Borges *et al.*, 1993).

Para este trabalho foram utilizados, para análise de cianetos, os métodos de Teles e Smith, por se mostrarem praticáveis nas condições disponíveis.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho consistiu em:

- 1) processamento de raízes de reserva de mandioca no laboratório com a finalidade de produzir farinha de raspa usando processamento manual e mecânico;
- 2) determinação diária da humidade dos pedaços de mandioca durante o processo de secagem;
- 3) determinação do teor de ácido cianídrico (HCN) nos produtos obtidos em cada fase de processamento.

Na determinação da humidade, usou-se duas repetições e na determinação do teor de HCN usou-se dois métodos de análise com duas repetições para cada. O trabalho de laboratório foi realizado no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia.

3.1. Amostra

Para o presente trabalho foi utilizado uma amostra de 7.820 Kg de raízes de reserva de mandioca da variedade "Precoce de Angola" com 12 meses de idade colhida no dia 12 de Janeiro de 1998 na Unidade Experimental de Umbelúzi do Instituto Nacional de Investigação Agronómica (INIA).

3.2. Descrição da Variedade

A variedade, conhecida por "Precoce de Angola" é de origem angolana, segundo informações do INIA-Sector de Raízes e Tubérculos. Em Moçambique esta variedade está a ser produzida no

distrito de Nhancoongo, Província de Inhambane. A planta tem as seguintes características: caule de coloração branca, o pecíolo das folhas e as folhas novas apresentam uma coloração roxa, as raízes são amargas e quando frescas têm teores elevados de glicosídeos cianogénicos

3.3. Equipamento e reagentes

Para o processamento mecânico de mandioca foram usadas os seguintes materiais:

Picadora: Conhecida também por raspadeira, é uma máquina do tipo brasileiro, importada do IITA Nigéria, que accionada manualmente corta as raízes de mandioca em pedaços pequenos de dimensões uniformes, produzindo pedaços com 100 mm² de secção.

Moinho: É um moinho eléctrico de martelos, que é também usado para moenda de milho.

Água: Usada para a limpeza das raízes

Faca: Usada para o descasque das raízes

Para o processamento manual foram usados os seguintes materiais:

Água: Limpeza das raízes

Faca: Descasque e corte das raízes

Pilão: Moenda dos pedaços secos.

Os materiais necessários para a determinação de humidade e cianetos podem ser vistos na descrição dos respectivos métodos de análise.

3.4 Métodos de processamento de mandioca

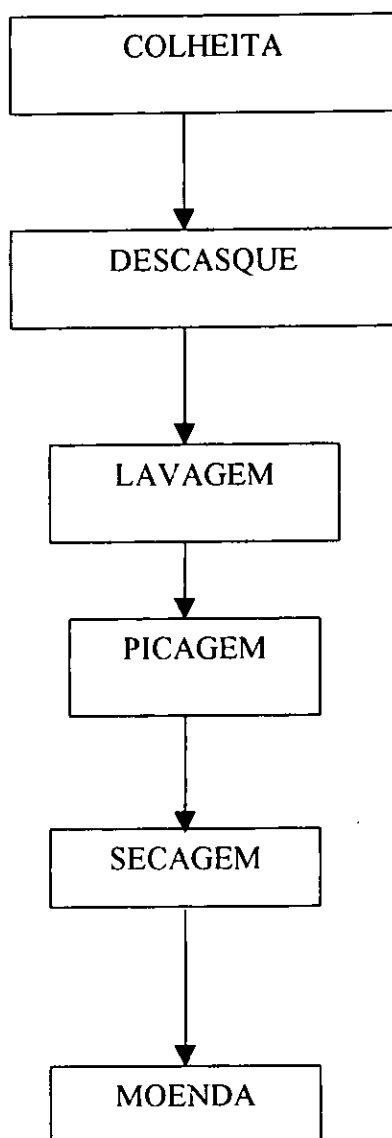
Procedimento do processamento mecânico:

1. Limpeza das raízes, que consiste na retirada da terra aderida à casca e das raízes imprestáveis.
2. Descasque das raízes com a faca, seguida de lavagem.
3. Picagem das raízes com picador. Depois de picados, os pedaços de raízes de mandioca foram espalhados uniformemente no pavimento de concreto, em camadas que permitem

uma boa aeração, permitindo uma secagem mais uniforme e rápida. A raspa foi considerada seca quando tivesse teor de humidade inferior 15%.

- 4 A moenda de raspa: as raspas depois de secas foram levadas para uma moageira para serem moídas com um moinho eléctrico.

Esquema do processamento mecânico de raízes de mandioca (Cardoso e Almeida, 1993)

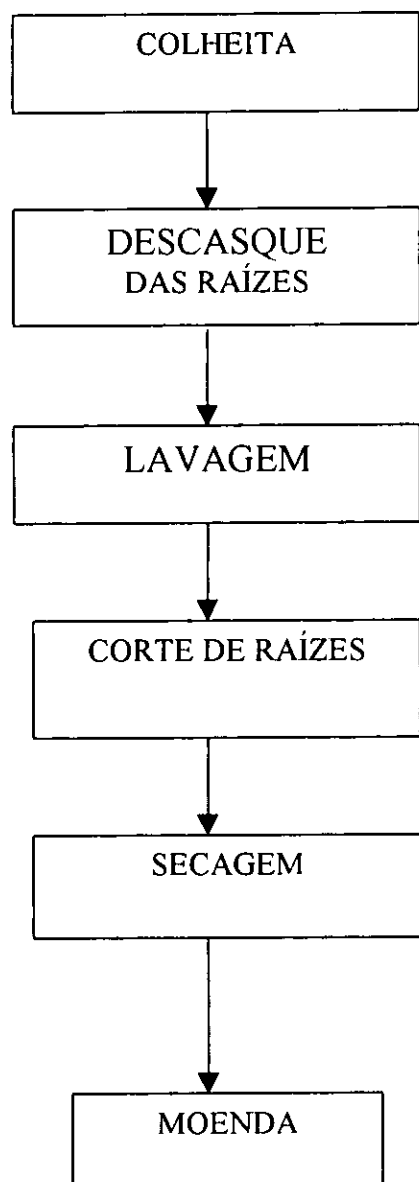


Procedimento do processamento manual:

1. Limpeza das raízes, que consiste na retirada da terra aderida à casca e das raízes imprestáveis.
2. Descasque das raízes com a faca seguida de lavagem com água da torneira.

3. Corte manual das raízes com auxílio de uma faca, o corte foi efectuado longitudinalmente e dependendo do comprimento da raiz fez-se divisões transversais. Depois os pedaços resultantes foram espalhados uniformemente no pavimento de concreto para a secagem. Foram considerados secos quando tivessem teor de humidade abaixo de 15%.
4. Moenda das rasas secas com ajuda do pilão e peneiração da farinha.

Esquema sequencial do processamento manual.



3.5. Método de Determinação de Humidade

O método usado é o recomendado pela AOAC (1984) segundo a publicação da NRI (1996).

Equipamento

Balança analítica com 4 decimais.

Excicador

Placas de Petri.

Espátula

Estufa.

Procedimento

Pesa-se cerca de 2 gramas do material (raízes frescas ou raspas) bem triturada em uma placa de Petri previamente limpa, seca e conhecida a sua massa.

Leva-se a placa com o material à estufa com a temperatura regulada para 105°C, por 4 horas, evita-se tocar as placas com as mãos.

Passado o tempo, tira-se a placa da estufa e deixa-se num excicador por 30 minutos, depois pesa-se.

Fórmula para o cálculo do teor da humidade (HU).

$$HU\% = (W2 - W3) / (W2 - W1) * 100$$

W1 = peso da placa de Petri

W2 = peso da placa de Petri mais amostra

W3 = peso da placa de Petri mais amostra seca

3.6. Métodos de Determinação de Ácido Cianídrico.

3.6.1. Método de Smith

O método de Smith com picrato alcalino baseia-se na determinação colorimétrica. A cor aparece quando a solução contém uma quantidade tão pequena de cianeto de potássio como 0,003255mg.

Equipamento

Balança analítica

Espectrofotômetro

Banho - Maria (100 °C)

Faca inox

Espátula

Tubos de ensaio de 15 x 160 mm

Pipetas -várias medidas.

Balões volumétricos de 100 e 1000ml.

Reagentes

Solução saturada de ácido pícrico (2,56g de ácido pícrico em 100ml H₂O).

Carbonato de sódio a 5 %. (5 g de carbonato de sódio em 100 ml)

Cianeto de potássio - Para curva padrão .

Determinação da Curva Padrão

Pesa-se 6,51 g de KCN e 2g KOH e dissolve-se a 1000ml com H₂O (solução A).

A partir da(solução A) Pipeta-se 10 ml e completa-se o volume a 100 ml com H₂O em balão volumétrico (solução B). Dessa (solução B) faz-se diluições para que 1 ml contenha as quantidades de KCN indicados na tabela 1.

- De cada diluição pipeta-se volumetricamente 1 ml em tubo de ensaio que já contenha 3 ml da solução de ácido pícrico saturada e 1 ml da solução de carbonato de sódio a 5%.
- Leva-se os tubos tapados em banho-maria 100°C, por 5 minutos.
- Arrefece-se em água corrente e completa-se o volume a 10 ml com H₂O destilada,
- Faz-se uma prova em branco procedendo da mesma maneira como nos padrões usando 1 ml de H₂O (usa-se branco para certar o zero da Transmitância do espectrofotômetro).
- Anota-se os resultados (Tabela 2) e traça-se a curva padrão (A leitura foi feita no espectrofotômetro de Marca "Analyser" MOD 800 à 540 nm). A curva padrão está no anexo 1.

Tabela 2. Soluções e valores de transmitância (T) para traçar a curva padrão.

Quantidade de KCN em 1ml (mg)	Para 100 ml Pipetar da solução "B" (ml)	T % Resultado obtido em 540nm
1. 0,009765	1,5	97,3
2. 0,016275	2,5	94,0
3. 0,032550	5,0	89,6
4. 0,065100	10,0	80,1
5. 0,097650	15,0	70,0
6. 0,130200	20,0	60,5
7. 0,162750	25,0	53,7
8. 0,227843	35,0	39,8
9. 0,325500	50,0	27,4
10. 0,651000		10,6

procedimento com as amostras

Raspas de Mandioca: Pesa-se 5 g de raspas e dilui-se em 100 ml de H₂O usando balão volumétrico. Deixa-se por 12 horas para maceração. Depois agita-se bem e deixa-se decantar o material, depois de 15 minutos pipeta-se do sobrenadante 1 ml para um tubo de ensaio com 3 ml de ácido pícrico saturado + 1 ml de solução de carbonato de sódio a 5%, Leva-se em banho-maria a 100°C por 5 minutos. Arrefece-se em água corrente e completa-se o volume a 10 ml com H₂O. Faz-se uma prova em branco, usando 1 ml de água destilada para acertar a T% do espectrofotometro - faz-se a leitura das amostras a 540 nm.

Mandioca Fresca: Pesa-se 40 g de mandioca e bate-se em liquidificador com água destilada durante 1 minuto e descansa-se 1 minuto. Bate-se novamente durante 1 minuto e transfere-se para balão volumétrico de 250 ml. Deixa-se por mais de 12 horas para maceração. Completa-se volume com água destilada e filtra-se em papel de filtro whatman GF/A. Usa-se 1 ml do filtrado para proceder a leitura.

Cálculo.

Fórmula

$$\text{mg KCN / Kg} = \frac{\text{mg KCN} \times A \times 1000}{P \times V_2}$$

$$\text{mg HCN/Kg} = 0,415 \text{ mg KCN/Kg}$$

mg KCN = é obtido da curva

A = Volume de diluição

P = Peso da amostra

V₂ = Volume para reacção colorimétrica

Ex: Produto - raiz descascada, P=40.07g, A= 250 ml, Transmitância = 63.3%, leitura na curva=0.115 mg de KCN e V₂ = 1 ml

$$\begin{aligned} \text{mg KCN/Kg} &= (0,115 \text{ mg de KCN} \times 250 \text{ ml} \times 1000) / (40.07 \text{ g} \times 1 \text{ ml}) \\ &= 717,494 \text{ mg/Kg de KCN} \end{aligned}$$

$$\text{mg HCN/Kg} = 0,415 \times 717,494 \text{ de KCN} = 297.473 \text{ mg/Kg de HCN}$$

3.6.2. Método de Teles (1972).

O método consiste na hidrólise enzimática (enzima endógena) dos glicosídeos cianogénicos e o ácido cianídrico formado é destilado, por arraste de vapor, e recebido em solução de AgNO₃ 0,02 N. Após a destilação, o excesso de AgNO₃ é titulado com KCNS.

Equipamentos

- Facas de aço inox
- Ralo de alumínio

- Condensador
- Destilador
- Balão de 1000 ml
- Balão volumétrica de 250 ml
- Erlenmeyer de 500 ml
- Balão volumétrico de 100 ml
- Erlenmeyer de 250 ml
- Funil de vidro
- Papel de filtro qualitativo

Reagentes

- Solução de ácido nítrico 1:1 (HNO_3): toma-se 25 ml de ácido nítrico e completa-se par 50 ml com água destilada.
- Alúmen férrico saturado (sulfato de ferro amoniacal) pesa-se 54,4 g e dissolve-se em 161 ml de água destilada.
- Solução de nitrato de prata 0,02 N (AgNO_3): pesa-se 6,8 g de nitrato de prata, dissolve-se em 100 ml de água destilada, e adiciona-se 2 ml de ácido nítrico concentrado, depois completa-se o volume para 2.000 ml.
- Solução de tiocinato de potássio 0,02 N (KCNS). Pesa-se 1,963 g de KCNS (depois de secar a 105°C por 24 h) dissolve-se e completa-se o volume para 1.000 ml com água destilada.

Procedimento

- Prepara-se 20 g de material a ser usado
- Pesa-se 10 g (de raspa); 20 g (polpa) da amostra e coloca-se em Erlenmeyer de 500 ml de água destilada e deixa-se por 12 horas para maceração.
- Adicionar ao frasco colector (Erlenmeyer de 250 ml) 20 ml de AgNO_3 , 0,02N, 30 ml de água destilada e 3 gotas de HNO_3 1:1.
- Inicia-se a destilação; colecta-se no mínimo 150 ml do destilado. Transfere-se o destilado para um balão de 250 ml e completa-se o volume com água destilada.

- Toma-se uma alíquota (em balão volumétrico ou pipeta volumétrica) de 100ml e coloca-se em um Erlenmeyer de 200 ou 250ml.
- Titula-se o excesso de AgNO_3 desta alíquota com KCNS 0,02 N usando-se 1 ml alúmen férrico, como indicador + 3 gotas de HNO_3 (1:1) até o aparecimento de cor de laranja-vermelhada

Cálculo do teor de cianeto

Fórmula:

$$\text{Cianeto (mg / Kg)} = \frac{(\text{ml Ag NO}_3 - (\text{ml KCNS} \times 2,5) \times 0,54)}{\text{Peso da amostra}} \times 1.000$$

3.7 Análise de dados:

Foram feitas as seguintes análises estatísticas: análise de variância nos resultados obtidos de teores de cianetos; comparação entre as médias dos produtos obtidos nas fases de processamento usando o teste de Duncan; comparação entre as médias da interação entre os produtos e os métodos de processamento e da interação entre os produtos e os métodos de análise de cianetos usando o teste de DMS. Mas antes da análise de variância foi feita o teste Bartlett para testar a homogeneidade das variâncias dos erros.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho consistem nos teores de humidade determinados durante a secagem dos pedaços de raízes de mandioca e nos teores de cianetos nos produtos obtidos em cada fase de processamento mecânico e manual das raízes de mandioca.

Sobre teores de humidade.

A secagem dos pedaços de raízes de reserva obtidos em ambos métodos de processamento foi feita nas mesmas condições ambientais. Este ensaio decorreu no mês de Janeiro, o que significa que a secagem foi feita nas condições de verão. A secagem dos pedaços resultantes do

processamento mecânico foi mais uniforme e rápida (2 dias) que dos pedaços resultantes do processamento manual, que tiveram secagem demorada (4 dias) de acordo com os resultados de humidade apresentados na tabela 3. A rapidez da secagem dos pedaços no método mecânico deveu-se ao aumento da superfície de contacto com o ar dos pedaços de tamanho mais reduzido.

Tabela 3. Resultados da determinação de humidade (%) nos pedaços de raízes de mandioca durante a secagem.

Tempo (Dias)	Raspas (Processamento Mecânico)			Raspas (Processamento Manual)		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
1º	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0
2º	49,2	49,3	49,3	54,5	54,5	54,5
3º	14,4	14,6	14,5	36,2	36,2	36,3
4º	10,7	11,0	10,9	19,6	19,6	19,4
5º	10,8	10,8	10,8	11,7	11,3	11,5

No 3º dia da secagem, na superfície de alguns pedaços de mandioca obtidos manualmente, observou-se uma coloração escura acinzentada, e a mesma não foi observada nas raspas resultantes do corte mecânico. Mas em todos os pedaços de ambas formas de processamento as superfícies apresentavam uma coloração ligeiramente castanha depois de secas.

A cor ligeiramente castanha na superfície das raspas pode ser o resultado das reacções de acastanhamento.

Segundo Essers (1995), a farinha com coloração escura acinzentada contém quantidade significativa de fragmentos de micélios, o que significa que a demora na secagem de mandioca favorece o ataque por fungos. Testes realizados por Essers (1995) com finalidade de detectar aflatoxinas foram negativos. Os géneros de fungos que foram identificados por Essers (1995) foram *Rhizopus*, *Mucor*, *Penicillium* e *Fusarium* spp. Ele observou também que a farinha escurecida apresentava baixo nível de glicosídeos cianogénicos comparada com a farinha mais clara.

Assim o método mecânico mostrou ser o mais rápido que o método manual no processamento de mandioca, com a finalidade de produzir a farinha de raspas, os processos de corte e moenda no método manual exigem do operador mais esforço físico. No processamento mecânico as raspas e a sua farinha apresentam qualidades físicas melhoradas.

Resultados sobre Cianetos

Tabela 4. Resultados da determinação do ácido cianídrico pelo método de Smith (mg/Kg peso húmido)

Produtos	Forma Mecânica			Forma Manual		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
RI.	380.050	366.252	373.151	380.050	366.252	373.151
RD	297.473	308.100	302.786	297.473	308.100	302.786
P S	161.000	161.726	161.363	123.479	165.054	144.266
FA	82.193	82.193	82.348	72.332	72.018	72.175

Tabela 5. Resultados da determinação do ácido cianídrico pelo método de Teles (mg/Kg), peso húmido

Produtos	Forma Mecânica			Forma Manual		
	Rep 1	Rep 2	Média	Rep 1	Rep 2	Média
RI	215.784	209.041	212.413	215.784	209.041	212.413
RD.	188.622	179.734	184.178	188.622	179.734	184.178
PS	80.329	73.918	77.123	67.389	62.861	65.125
FA	53.916	46.898	50.404	34.529	40.421	37.475

RI: Raiz Inteira, RD: Raiz Descascada, PS: Pedacos Secos, FA: Farinha

Efeito do processamento na redução do teor de HCN

No que diz respeito à redução do nível do HCN durante o processamento de mandioca, os dados obtidos revelam o seguinte:

O processamento mecânico e manual permitiram uma diminuição significativa do teor de HCN ao nível de significância de 0.01 (Tabela 6) em cada fase de processamento segundo a análise de variância usando o teste estatístico "F". Esta diminuição é significativa para os dois métodos de análise utilizados na determinação do conteúdo de HCN dos produtos obtidos em cada fase. A análise dos resultados é melhor ilustrado nos gráficos 1 e 2. No método de Smith a redução de

HCN foi de 77,93% no processamento mecânico e de 80,65% para o processamento manual e no método de Teles a redução foi de 76,27% no processamento mecânico e de 82,35% no processamento manual.

Tabela 6. Resultados de Análise de Variância para dados obtidos na determinação de ácido cianídrico

Fonte de variação	Graus liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F calculado	F Crítico	
					0.05	0.01
Produto (P)	3	284822.96	94940.987	1112,69 **	3.24	5.29
(MP)	1	340.6146	340.6146	3,99 ns	4.49	8.53
(MA)	1	77759.651	77759.651	911,33 **	4.49	8.53
P*MP	3	349.5007	116.50023	1,36 ns	3,24	5.29
P*MA	3	17617.339	5872.4463	68,82 **	3.24	5.29
MP*MA	1	0.644	0.644	0.007 ns	4.49	8.53
P*MP*MA	3	16.1507	5.3836	0.063 ns	3,24	5.29
Erro	16	1365,208	85,325	-----		
Total	31	382272,07				

P-Produto, MP-Método de Processamento, MA-Método de Análise

F crítico (Nas tabelas do Gomez & Gomez, 1984)

C. V. = 5,11%

** Significativo à 1%, n.s :não significativo

Gráfico 1. Resultados da determinação de HCN pelo método de Smith

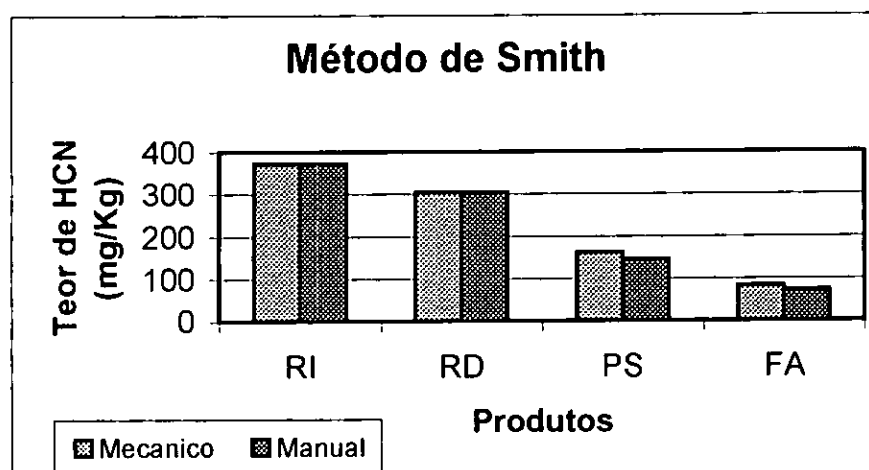
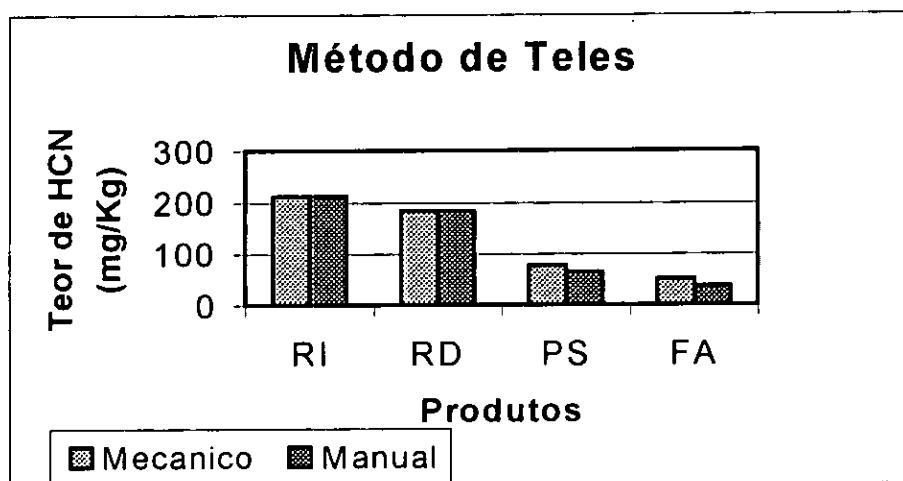


Gráfico 2. Resultados da determinação de HCN pelo método de Teles



RI: Raiz Inteira

RD: Raiz Descascada

PS: Pedacos Secos

FA: Farinha

Todos os produtos obtidos em cada fase de processamento possuem diferenças significativas quanto ao conteúdo do HCN residual segundo o teste de Duncan's ao nível de significância de 0.01 (ver a tabela 7).

Tabela 7: Resultados do teste de Duncan's para comparar as médias do teor de cianetos entre os produtos de cada fase de processamento

Pares comparados	Diferenças entre as médias	AMS $\alpha=0.05$	Decisão
RI -RD	49.300	13.491	Significativa
RI-PS	180.845	14,072	"
RI-FA	232.181	14,451	"
RD-PS	131.545	13,491	"
RD-FA	182.881	14,072	"
PS-FA	51.336	13,491	"

Diferença no efeito do processamento de raízes entre o método mecânico e manual na redução do teor de HCN: A análise de variância não mostrou diferença significativa ao nível de significância de 0.01 do efeito do processamento mecânico na redução de HCN em relação ao processamento manual na produção da farinha de raspa de mandioca. Contudo, os resultados mostram teores de HCN residual superiores nas raspas e farinha de raspa de mandioca do processamento mecânico que nas raspas e farinha de raspa do processamento manual. Esta diferença observa-se nos resultados dos dois métodos de análise. Na análise da interação entre os produtos e os métodos de processamento, o teor residual de cianetos nas raspas produzidas a partir do processamento mecânico foi significativamente superior ao teor residual de cianetos nas raspas produzidas pelo processamento manual (ver tabela 8), mas esta diferença não é observada na farinha de raspas.

Tabela 8. Resultados do teste de comparação das médias da interação Produto*Métodos de processamento (valor em mg de HCN/Kg de peso húmido).

	Produtos			
	RI	RD	PS	FA
Métodos				
Mecânico	292,782a	243,480b	119,243c	66,377d
Manual	292,782a	243,480b	104,696c	54,825d
Diferença	0,000ns	0,000ns	14,547*	11,550ns

$DMS_{\alpha=0,05} = 13,84$ e $DMS_{\alpha=0,01} = 19,07$ (valor de "t" nas tabelas de Gomez & Gomez, 1984).

(*) : diferença é significativa ao nível de significância de 0,05.

Letra diferente: a diferença entre as médias dos produtos é significativa.

ns: não significativa

Segundo Nambisam e Sundaresan (1985), os glicosídeos cianogénicos e o enzima linamarase, estão presentes em compartimentos subcelulares diferentes nos tecidos da mandioca. Quanto maior é a ruptura dos tecidos, maior será a possibilidade de contacto entre os glicosídeos cianogénicos e o enzima, permitindo assim a hidrólise. No entanto, a perda rápida de humidade durante a secagem inviabiliza a reacção de hidrólise enzimática. O que quer dizer, que apesar de haver maior ruptura do tecido da raiz de mandioca no processamento mecânico, a reacção enzimática é inibida devido à redução rápida da actividade de água durante a secagem. Por outro lado, o corte manual das raízes não permite ruptura elevada dos tecidos que é uma desvantagem para a hidrólise enzimática dos glicosídeos cianogénicos, mas a secagem é mais lenta, não

permitindo a redução rápida da actividade de água que é necessária para acção enzimática, conduzindo à maior formação de HCN que se evapora facilmente.

Comparação entre os métodos de análise: No que diz respeito aos métodos de análise de cianeto, estes mostraram diferenças significativas segundo o teste de DMS ($DMS = 15.468$) ao nível de 0.01 de significância. O método de Smith, um método colorimétrico, que tem como o reactivo o picrato alcalino, mostrou resultados superiores, com valor médio de 225.254 mg/Kg de HCN peso húmido, que o método de Teles que a média dos resultados é de 127.914 mg/Kg de HCN de peso húmido sendo a diferença entre os seus valores médios de 97.340 mg/Kg de HCN base húmida. A análise de interação entre os produtos e os métodos de análise mostra que as médias do teor de cianeto em cada produto obtidos pelo método de Smith são significativamente superiores as médias dos teores de cianeto dos produtos obtidos pelo método de Teles (Ver tabela 9).

Tabela 9. Resultados do teste de comparação das médias da interação Produto*Método de análise (médias de cada produto em cada método de análise em mg de HCN/Kg de peso húmido)

	Produtos			
	RI	RD	PS	FA
M. Análise				
Smith	373.15a	302.787b	152.815c	77.262d
Teles	212.413a	184.178b	71.125c	43.940d
Diferença	160.738**	118.609**	80.69**	33.322**

$DMS_{\alpha=0.05} = 13,84$ e $DMS_{\alpha=0.01} = 19,07$

(**) A diferença entre os dois métodos é significativa à $\alpha=0.01$

Letra diferente: A diferença entre as médias dos produtos é significativa à $\alpha=0.01$

O método de Smith tem a vantagem de recuperar todo o HCN formado durante a maceração da amostra, mas o ácido pícrico não é específico, podendo interferir com moléculas como glicose, amoníaco e acetona (Rossi, 1985) resultando em valores superiores do teor de HCN em relação aos reais. No caso do método de Teles, que consiste em destilar o HCN por arraste de vapor e posterior titulação, segundo Sanchez (1990) citado por Borges *et al.* (1990), a hidrólise enzimática não é completa e a destilação não permite recuperar todo o HCN formado na hidrólise de glicosídeos cianogénicos, sendo os resultados obtidos inferiores aos reais.

V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. CONCLUSÕES

Ambos os processamentos mecânico e manual reduzem significativamente o teor de HCN na produção da farinha de raspa (Karakata). Em média a redução foi de 77,1% para o método mecânico e de 81,3% para o método manual. O teor de cianeto na farinha de raspa, em ambos processamentos é inferior ao teor recomendado pelo CIAT (1981) que fixa o limite máximo de 100 mg/Kg peso húmido, mas é superior aos recomendados pela FAO/WHO (1991) que fixa o limite máximo em 10 mg/Kg para os produtos secos de mandioca.

As raspas de mandioca obtidas pelo método mecânico tiveram teor de HCN significativamente superior ao teor de HCN nas raspas produzidas pelo método manual, diferença também encontrada pelo Nambisan & Sundaresan (1985) e Essers (1995) em ensaios semelhantes ao presente trabalho. Contudo a diferença do teor de HCN na farinha de raspa obtida em ambos processamentos não foi significativa.

A redução mecânica do tamanho das raízes em pedaços de dimensões mais uniformes, permitiu uma secagem mais rápida e homogênea, o que torna o processamento mecânico mais rápido e as raspas obtidas por este processamento tenham qualidades físicas melhoradas.

Em relação aos métodos de análise de cianetos, estes apresentaram diferenças significativas quanto ao teor de HCN detectado. O método de Smith foi mais sensível que o método de Teles, estimando os resultados, em média, em mais de 76%. O método de Teles, mostrou-se bastante simples, rápido e o acesso aos reagentes e aparelhos é mais fácil que o método de Smith.

5.2. RECOMENDAÇÕES

Promover o uso de máquinas picadoras manuais no sector familiar.

Apesar de o método de Smith ser o mais sensível na detecção do HCN, é na prática mais laborioso, e segundo a literatura, mais susceptível a interferências, desta feita, o método de análise de cianeto recomendável é o de Teles, que não obstante ser menos sensível, é um método simples, rápido e de fácil acesso aos reagentes e aparelhos.

Proceder com outros estudos utilizando outras variedades, em especial as consideradas mais tóxicas e de outros estudos comparativos de métodos de análise de cianetos.