



XVII
Congresso
Brasileiro
de Mandioca
II Congresso
Latino-americano
e Caribênho de
Mandioca

Belém
12 a 16
MAR
2018

LOCAL: Hangar Centro de Convenção & Feiras da Amazônia

RESIDUAL DE CIANETO EM FOLHAS E MANIVAS COZIDAS DE MANDIOCA, MACAXEIRA (MANIHOT ESCULENTA CRANTZ) E MANIÇOBEIRA (MANIHOT CF. PSEUDOGLASIOVII PAX & K. HOFFM)

Laura Figueiredo Abreu, Raimundo Nonato Brabo Alves, Moisés de Souza Modesto Júnior, Kelly Taíse Cabral Thomáz, Breno Augusto Cabral Thomáz, Trícia Noronha Cardoso.

laura.abreu@embrapa.br, raimundo.brabo-alves@embrapa.br, moises.modesto@embrapa.br,
kelly.thomaz@hotmail.com, breno_thomaz@hotmail.com, tricianoronha_@hotmail.com

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Introdução

As folhas da mandioca no estado do Pará são tradicionalmente utilizadas como alimento, para o preparo do prato típico “maniçoba”. A maniçoba é preparada a partir da maniva, denominação dada para as folhas moídas e cozidas de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), macaxeira (mandioca mansa) ou maniçobeira (*Manihot* cf. *pseudoglasiovii* Pax & k. Hoffm), adicionada dos mesmos ingredientes proteicos comuns à feijoada. Para obtenção da maniva, são necessários dias de cozimento das folhas para redução de sua toxidez, por eliminação de compostos cianogênicos, próprios da espécie. Com isso, várias fábricas se estabeleceram no estado para fornecer a maniva previamente cozida, para uso culinário. As folhas de mandioca são ricas em linamarina, o principal composto cianogênico da planta. Quando o tecido da planta é danificado, a linamarina é hidrolisada por uma enzima endógena denominada linamarase, resultando inicialmente na formação do intermediário cianidrina e por final na liberação do cianeto na forma de ácido cianídrico (HCN), substância altamente tóxica (MONTAGNAC; DAVIS; TANUMIHARDJO, 2009). O conjunto destas substâncias é analisado como cianeto total (ou potencial) expresso em termos de ácido cianídrico (MONTAGNAC; DAVIS; TANUMIHARDJO, 2009; ESSERS, et al., 1993; ESSERS, 1994). As variedades de mandioca, comumente utilizadas na produção de maniva são classificadas como perigosamente venenosas, ou seja, com valores de cianeto total maiores que 100 mgHCN/Kg. Contudo, a macaxeira e a maniçobeira são indicadas como variedades que possuem baixos teores destes compostos, menos que 50 mgHCN/Kg.

O consumo de cianeto em altas concentrações, de 0,5 a 3,5 mg HCN/kg de peso corpóreo, pode levar ao envenenamento letal e, em pequenas quantidades, é totalmente convertido a tiocianato e eliminado na urina. Já o consumo constante de residuais de cianeto, tem sido relacionado ao desenvolvimento de doenças da tireoide (bócio), e dois tipos de paralisia: a paraparesia espástica e neuropatia atáxica tropical, principalmente se o consumidor tiver uma condição nutricional deficiente. Atualmente, existe um limite de ingestão de cianeto total estabelecido pela FAO/WHO, de 10mg de HCN por quilograma de farinha, em base seca (JECFA, 1993; CAC, 1996). De acordo com a Instrução Normativa ADEPARA Nº 1 DE 06/05/2016, o limite aceitável de residual de ácido cianídrico na maniva cozida é de 0 a 0,5mg/Kg.

A conversão da linamarina a cianeto, e o fato do cianeto ser extremamente volátil sob aquecimento, determina a sequência das técnicas de processamento industrial para diminuição desse princípio tóxico nas folhas. Os processos envolvem normalmente etapas como a maceração, imersão em água, e fervura para evaporação, ou ainda, a combinação desses processos (CAGNON; CEREDA; PANTAROTTO, 2002).



XVII
Congresso
Brasileiro
de Mandioca
II Congresso
Latino-americano
e Caribênho de
Mandioca

Belém
12 a 16
MAR
2018

LOCAL: Hangar Centro de Convenção & Feiras da Amazônia

Atualmente, existem dois modos de produção de maniva: moer as folhas antes ou depois do seu cozimento. O modo tradicional, e mais utilizado, ainda é a moagem anterior ao cozimento (ABREU; MATTIETTO, 2016). Contudo, como a eliminação do cianeto por evaporação não é mensurada durante o processo, torna-se uma etapa empírica e que resulta em diferentes níveis de eliminação. Tradicionalmente, por segurança, as folhas são fervidas por sete dias, ou cerca de 100 horas, se forem contabilizadas as interrupções diárias. A IN 01/2016 da ADEPARÁ convencionou um limite mínimo de cozimento por 50 horas à 100°C. Desta forma, a determinação dos residuais de compostos cianogênicos, em amostras de manivas de fábricas situadas no Estados do Pará, foi o objetivo desta atividade.

Material e métodos

Foram coletados cinco quilogramas de folhas tanto in natura, quanto cozidas, em três empresas processadoras de maniva, situadas em três diferentes municípios do nordeste paraense que trabalham com moniçobeira, macaxeira e mandioca, respectivamente. A empresa que utiliza folhas de mandioca, adota dois tipos de processamento, moendo as folhas de mandioca antes ou depois do cozimento. Portanto, foram coletadas duas amostras de folhas cozidas desta empresa, totalizando assim sete amostras. As amostras in natura foram coletadas na recepção das empresas, imediatamente antes do início do processamento e acondicionadas em sacos de ráfia. As respectivas amostras cozidas foram coletadas, posteriormente, ao final do processamento, nas embalagens próprias de comercialização (sacos de PEBD de um quilograma).

As amostras foram quarteadas para retirada de alíquota de 40g, necessária para o preparo dos extratos. As alíquotas foram misturadas em liquidificador, com 200 mL de meio de extração refrigerado (ácido ortofosfórico 0,1M contendo 25% de etanol 96% v/v e 2,5% de cloreto de sódio m/v), com posterior centrifugação (ESSERS et al., 1993). Três alíquotas de 20mL (uma para cada forma de cianeto) foram acondicionadas em frascos plástico sob congelamento, até o momento da análise.

Análise de cianeto

Foram analisados os teores de cianeto total, cianeto não-glicosídico e cianeto livre, de acordo com metodologia de ESSERS et al. (1993). Para reação colorimétrica, utilizou-se reagente de cor à base de ácido 1,3 dimetilbarbitúrico/ácido isonicotínico, seguido de leitura em espectrofotômetro, à 605nm de comprimento de onda. As análises foram feitas em triplicata para cada extrato.

Obtenção da enzima linamarase

A enzima utilizada para análise foi obtida de acordo com metodologia descrita por COOKE (1979), a partir de 200g de entrecasca de mandioca da variedade POTI (Banco de Germoplasma Mandioca da Embrapa Amazônia Oriental).

Curva analítica

Com a mesma reação utilizada para análise de cianeto livre, curvas analíticas foram construídas a partir de uma solução padrão de 1µg/mL de KCN. Foram estabelecidos de seis a onze pontos equivalentes a uma faixa de 0,02 a 2,00 µg de HCN, por tubo de reação. Cálculo dos resultados A partir da Equação 01, calculou-se o correspondente valor de HCN em µg/g (mg/Kg ou ppm) nas amostras;

Concentração de cianeto (µgHCN/g) = (X . V. F) / (m. v) Equação 01

X: µg de HCN presente na reação, é obtido da curva de calibração; $X = (A_{605} - a)/b$;

V: volume total do extrato (mL); V = volume de meio de extração + volume de água na amostra

F: Fator de diluição quando necessário;

m: massa da amostra (g);

v: volume de extrato utilizado na análise (mL).



XVII
Congresso
Brasileiro
de Mandioca
II Congresso
Latino-americano
e Caribenhos de
Mandioca

Belém
12 a 16
MAR
2018

LOCAL: Hangar Centro de Convenção & Feiras da Amazônia

Os resultados foram expressos em mg HCN/Kg de farinha, em base seca. Para determinar o volume de água da amostra e para os cálculos de base seca, foi determinada previamente a umidade das amostras em estufa à 105°C (AOAC, 2002). Utilizou-se a Equação 02, tanto para a média quanto para o desvio padrão.

Base seca = $(100 \cdot R) / (100 - U)$ Equação 02

R: valor a ser transformado (mg HCN/Kg);

U: valor da umidade da farinha (%);

Resultados e discussão

Na tabela 01 estão apresentados os valores de cianeto total, não glicosídico e livre de amostras de folhas de mandioca, maniçoeira e macaxeira in natura e cozidas (maniva).

Tabela 1. Cianeto total (CT), cianeto não glicosídico (CNG) e cianeto livre (CL) de manivas comerciais do estado do Pará (b.s).

Amostras	CT (mg/Kg)	CNG (mg/Kg)	CL(mg/Kg)
Folha de maniçoeira	58,93 ± 2,11	21,13 ± 1,00	3,05 ± 0,31
Maniva cozida Maniçoeira	1,28 ± 0,00	0,88 ± 0,08	3,05 ± 0,07
Folha de macaxeira	257,09 ± 35,06	6,79 ± 0,82	5,27 ± 0,09
Maniva cozida de Macaxeira	n.d.	n.d.	1,26 ± 0,01
Folha de mandioca	97,46 ± 5,37	95,01 ± 6,63	3,70 ± 0,12
Maniva de mandioca 1	1,77 ± 0,13	2,23 ± 0,12	1,39 ± 0,03
Maniva de mandioca 2	12,96 ± 0,84	2,20 ± 0,33	2,51 ± 0,03

1 - Cozida após moer; 2 - Cozida antes de moer.

Os resultados indicaram que os processos adotados pelas fábricas reduzem, significativamente, os teores de cianeto das folhas de maniçoeira, macaxeira e mandioca. Contudo, todas as amostras ainda apresentaram residual acima do recomendado pela IN 02/2016 da ADEPARÁ, que é de 0,5mg/Kg. Destaca-se os valores mais baixos de cianeto total das folhas de maniçoeira. As manivas de maniçoeira e de mandioca cozida, após a moagem, apresentaram os menores teores de cianeto total. Contudo, processo de cozimento antes da moagem demonstrou ser em torno de dez vezes menos eficiente na redução nos teores de cianeto potencial das folhas de mandioca. Este fato pode ser devido à inativação prévia de parte da enzima linamarase, durante o cozimento, indicando a necessidade de estudos mais detalhados.

Conclusões

As folhas de maniçoeira apresentaram valores mais baixos de cianeto total em relação às folhas de mandioca e macaxeira. O cozimento das folhas antes da moagem indicaram menor eficiência na redução dos teores de cianeto na maniva cozida. Todas as manivas apresentaram residual acima do estabelecido pela legislação vigente.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo financiamento da pesquisa e concessão de bolsas.

Referências

ABREU, L. F.; MATTIETTO, R. A. Procedimentos de fabricação dos derivados de mandioca: Recomendações para obtenção de produtos seguros e de qualidade. In: MODESTO JR.; M. S.; ALVES, R. N. B. Cultura da

mandioca: aspectos socioeconômicos, melhoramento genético, Sistemas de cultivo, manejo de pragas e doenças e agroindústria. Brasília, DF : Embrapa, 2016. P. 223-241.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. Official methods of analysis of AOAC international. 17. ed., Washington, 2002.

CAC. Codex Alimentarius (2 ed.), Vol. 7. Codex Standard for Edible Cassava Flour - CODEX STAN 176 – 1989 (Rev. 1 -1995). Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations. p. 133. 1996.

CEREDA, M. P. Produtos e subprodutos. In: SOUZA, L. S.; FARIAS, A. R. N.; MATTOS, P. L. P.; FUKUDA, W. M. G. (Ed.). Processamento e utilização da mandioca. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2005a. Cap. 1, p. 13-60.

COOKE, R. D. Enzymatic assay for determining the cyanide content of cassava and cassava products. 1979, Cali: Centro Internacional de Agricultura Tropical; 1979. 14p.

ESSERS, A. J. A.; BOSVELD, M.; GRIFT, R. M. V. D; VORAGEN, A. G. J. Studies on the quantification of specific cyanogens in cassava products and introduction of a new chromogen. J Sci Food Agric. 1993; 63:287- 296.

ESSERS, A. J. A. Further improving the enzymic assay for cyanogens in cassava products. Acta Horticultura, The Netherlands, n.375, p. 97-104, 1994.

JECFA Cyanogenic glycosides. In: Toxicological evaluation of certain food additives and naturally occurring toxicants. Geneva, World Health Organization, 39th Meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (WHO Food Additives Series 30), 1993. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v30je18.htm>. Acesso em: 26/12/2016.

MONTAGNAC, J. A., DAVIS, C.R., TANUMIHARDJO, S. A. Processing techniques to reduce toxicity and antinutrients of cassava for use as a staple food. Comp Rev Food Sci Food Safety. 2009; 8(1):17–27.

MOURA, E. F.; FARIAS NETO, J. T. de; SAMPAIO, J. E.; SILVA, D. T. da; RAMALHO, G. F. Identification of duplicates of cassava accessions sampled on the North Region of Brazil using microsatellite markers. Acta Amazonica, v. 43, p. 461-467, 2013.

PARÁ - Instrução Normativa ADEPARA nº 1, de 06 de maio de 2016. Regulamento técnico de produção da maniva cozida. Diário Oficial do Estado, Belém, PA, 9 mai 2016.

Palavras chave: Maniva.

