

ARTIGO ORIGINAL

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DO ÁCIDO CIANÍDRICO

EM MANDIOCA

QUANTITATIVE DETERMINATION OF HYDROCYANIC ACID IN CASSAVA

Ana Luiza Freitas de Assis Linhares^{*1}; Bruna da Costa Seixas²; Marcelo José de Oliveira Maia³

1. Mestranda em Farmácia (Fisiopatologia e Toxicologia). Universidade de São Paulo. São Paulo, SP. assis.analuizaf@gmail.com

2. Graduada em Biomedicina. Centro Universitário de Belo Horizonte – UniBH. Belo Horizonte, MG. bruninhacseixas@hotmail.com

3. Mestre em Ciências Técnicas Nucleares. Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. Professor do Centro Universitário de Belo Horizonte – UniBH. Belo Horizonte, MG. marcelomaiah@hotmail.com

*autor para correspondência: Ana Luiza Freitas de Assis Linhares: assis.analuizaf@gmail.com

Recebido em: 30/11/2017 - Aprovado em: 25/01/2019 - Disponibilizado em: 31/01/2019

RESUMO: A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é a espécie cianogênica de maior importância no Brasil e a raiz mais consumida na alimentação humana e animal. Os glicosídeos cianogênicos, linamarina e lotaustralina, são capazes de gerar ácido cianídrico (HCN) após a hidrólise. O HCN é responsável pela toxicidade da mandioca e quando é consumida insuficientemente detoxificada pode causar intoxicações agudas além de estar relacionada a doenças como neuropatia tropical atáxica, bócio, cretinismo e konzo em intoxicações crônicas. A quantificação do HCN na mandioca proveniente de agricultura familiar foi realizada nas principais etapas do processamento para a produção de farinha seca a partir do método de Volhard. Os teores cianogênicos variaram entre 120,42 e 127,02 mg HCN/kg, sendo que a massa triturada não teve diferença em relação a massa prensada. Houve um decréscimo de concentração de HCN na amostra após a produção da farinha seca, mas os resultados continuaram acima do limite permitido pela Sociedade Brasileira de Mandioca (100 mg HCN/kg). O processamento da mandioca em farinha seca pode ser eficaz para a detoxificação do HCN, diminuindo a possibilidade do desenvolvimento de uma doença relacionada a sua toxicidade.

PALAVRAS-CHAVE: ácido cianídrico, mandioca, linamarina, saúde humana.

ABSTRACT: Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) is the most important cyanogenic species in Brazil and the most consumed roots in food and feed. The cyanogenic glycosides, linamarin and lotaustralin, are capable of generating hydrogen cyanide (HCN) after hydrolysis. HCN is responsible for the toxicity of cassava and when it is consumed insufficiently detoxified can cause acute poisoning as well as being related to diseases such as ataxic tropical neuropathy, goiter, cretinism and konzo in chronic poisoning. Quantification of HCN in cassava from family farming was held in the main processing steps for the production of dry flour by Volhard method. The cyanogenic content varied between 120.42 and 127.02 mg HCN/kg, and the crushed mass had no difference from the pressed mass. There was a HCN concentration decrease in the sample after the production of dry flour, but the results remained above the limit allowed by the Brazilian Society of Cassava (100 mg HCN/kg). Processing the cassava flour dry can be an effective technique for the detoxification of cyanide, decreasing the possibility of developing a disease related to its toxicity

1. INTRODUÇÃO

A *Manihot esculenta* Crantz é uma espécie de mandioca pertencente ao gênero *Manihot* da família Euphorbiaceae, sendo uma das culturas mais importantes no mundo (GOMES, 2010). Segundo o IBGE (2016), a produção nacional de mandioca, da safra de 2016, foi estimada em 23 milhões de toneladas, com um rendimento médio de 15 toneladas de raízes por hectare. Esta se apresenta com uma prevalência de consumo de 3,2% para homens e 2,9% para mulheres. O ambiente rural consome uma maior quantidade de mandioca (5,8%) em relação ao ambiente urbano (2,5%). A região Centro-Oeste demonstra maior consumo de mandioca, com 5,4% de prevalência, enquanto que a região Norte se encontra com 3,0%, Nordeste com 3,4%, Sudeste com 2,0% e Sul com 4,3 %. Quando comparado a farinha de mandioca, estes valores mudam, sendo que a região Norte apresenta maior percentual de consumo (45,3%) (IBGE, 2009).

A raiz da mandioca apresenta elevado conteúdo de amido, aproximadamente 80% da massa seca, e dessa forma é utilizada na alimentação humana de diversas maneiras: cozida, frita ou processada como tapioca ou farinha (GOMES, 2010). Os principais produtos derivados da mandioca são as farinhas d'água, seca e mista (mistura entre a massa ralada e fermentada) (CHISTÉ, COHEN, 2008). Apesar de a mandioca ser uma grande fonte energética, a maioria consumida é pobre em alguns nutrientes, tendo baixos teores de proteína, gorduras, minerais e de algumas vitaminas (GOMES, 2010). O seu consumo está sendo limitado, devido a sua toxicidade, já que possui um teor de glicosídeos cianogênicos nos tecidos da planta (JUNIOR, 2004).

A mandioca possui dois glicosídeos cianogênicos, linamarina e lotaustralina que são capazes de gerar ácido cianídrico (HCN) após a hidrólise (CHISTÉ, COHEN, 2008). Quando há ruptura do tecido da

planta, a linamarina e a lotaustralina produzem HCN por hidrólise a partir da enzima linamarase (β -glicosidase) que está na parede celular através do processo chamado cianogênese. Após a clivagem, há produção de glicose e α -hidroxinitrilas, sendo que esta última, ao ser catalisada por uma hidroxinitrila-liase, transforma-se em HCN e as suas cetonas correspondentes, espontaneamente em pH acima de 4,0 e temperaturas acima de 30°C (JÚNIOR, 2004; CHISTÉ, COHEN, 2008; GOMES, 2010). A síntese desses compostos está relacionada com algumas substâncias como aminoácidos e o nitrogênio. Há evidências de que a maior disponibilidade de nitrogênio no solo favorece a produção dos glicosídeos cianogênicos na planta (OLIVEIRA et al., 2012).

Todos os tecidos da mandioca apresentam linamarina e lotaustralina com exceção das sementes. Os maiores teores de cianoglicosídeos encontram-se nas folhas da mandioca enquanto as raízes apresentam níveis bem mais baixos (WHITE et al., 1998). A concentração depende do cultivo, das condições ambientais e da idade da planta (AKINPELU et al., 2011). A função dos glicosídeos cianogênicos ainda é desconhecida, mas a sua presença parece estar relacionada à proteção contra herbívoros (GOMES, 2010).

O ácido cianídrico é responsável pela toxicidade da mandioca sendo que a mansa é classificada em valores abaixo de 50mg HCN/Kg, a moderadamente venenosa de 50 a 100 mg HCN/Kg e a venenosa ou brava em valores acima de 100 mg HCN/Kg (CHISTÉ, COHEN, 2008).

A linamarina não hidrolisada, restante do processamento, pode causar problemas a saúde, sendo hidrolisada no organismo, liberando cianeto livre, principalmente quando forem ingeridos crus ou mal processados (CHISTÉ, COHEN, 2008).

A detoxificação da mandioca no processamento industrial ocorre a partir da dissolução em água ou volatilização, envolvendo processos como maceração, embebição em água, fervura, torrefação, fermentação das raízes ou a combinação desses processos (CHISTÉ, COHEN, 2008). A detoxificação endógena ocorre a partir da transformação do cianeto em tiocianato, principal metabólito do cianeto, na presença da enzima rodanase e cisteína. O tiocianato formado não é tóxico e é liberado através da urina (CHISTÉ et al., 2010).

O cianeto é extremamente tóxico. Quando entra na célula consegue interromper a cadeia respiratória com o bloqueio da enzima citocromo oxidase, gerando anóxia celular. O sistema nervoso é o primeiro alvo do cianeto, pois este necessita de energia aeróbia e não anaeróbia. Após ser biotransformado em tiocianato, compete com o iodo pela proteína transportadora, reduzindo a captação deste pela tireoide, inibindo a produção dos hormônios T3 e T4. A hipófise começa a produzir uma quantidade maior de TSH para aumentar a produção dos seus hormônios, podendo desenvolver um quadro de hipertireoidismo (ZACARIAS, 2009).

A mandioca insuficientemente detoxificada pode causar sintomas como taquipneia, cefaleia, vertigem, pulso fraco, arritmia cardíaca, vômitos, convulsões e coma em intoxicações agudas (OMS, 2004). A exposição a altos níveis de HCN causa uma breve estimulação do sistema nervoso central e em seguida depressão, convulsões, coma e pode levar a morte. A exposição a pequenas doses por tempo indeterminado pode levar a sintomas como tontura, respiração ofegante, entorpecimento e dores de cabeça (ZACARIAS, 2009). A ingestão prolongada pode levar a algumas doenças como a neuropatia tropical atáxica (NTA), konzo, bócio e cretinismo. A neuropatia tropical atáxica (NTA) é uma doença crônica, a qual há perda gradual da coordenação motora e da capacidade auditiva, visual e sensorial. O konzo é uma paralisia súbita e irreversível das pernas. O bócio e o

cretinismo estão relacionados à insuficiência de iodo (GOMES, 2010).

A mandioca é a espécie cianogênica de maior importância no Brasil e a raiz mais consumida na alimentação humana e animal. Devido a isto, este trabalho visa analisar a problemática do alto teor de cianeto na mandioca e possível intoxicação através da alimentação. Este estudo tem como objetivo geral quantificar a concentração de ácido cianídrico total na mandioca adquirida de agricultura familiar através do método de Volhard. Os objetivos específicos são comparar a concentração de ácido cianídrico total nas etapas de produção da farinha seca, verificar a aplicabilidade do processamento da mandioca na sua detoxificação e ressaltar as consequências de altas concentrações do HCN para a saúde humana.

2. METODOLOGIA

Foi realizado um experimento nos laboratórios do Centro Universitário de Belo Horizonte, utilizando amostra de mandioca colhida em maio de 2016, proveniente de propriedade familiar situada na cidade de Nova Serrana, no interior de Minas Gerais, através de um estudo experimental. A quantificação de HCN foi realizada em três pontos do processamento para a produção de farinha seca: massa triturada, massa prensada e farinha seca.

O processamento da farinha seca foi adaptado de Araújo & Lopes (2008), na qual um quilo da mandioca colhida foi descascado com o auxílio de uma faca e lavado com água corrente. As raízes limpas foram levadas para um multiprocessador e trituradas até formar uma massa homogênea. Foram reservados 20g da amostra e o restante foi prensado manualmente em um pano limpo, para extrair o máximo possível de água da raspa de mandioca, formando blocos compactos. Após a prensagem, reservou-se 20g da amostra, e o restante foi desmembrado em uma peneira repetidas vezes,

eliminando pedaços de raízes e cascas que não foram triturados completamente. A massa desmembrada foi levada para secagem na estufa de circulação de ar por 24 horas à 40°C, na qual após o processo de torração, obteve-se a farinha seca. Para isso foi realizado o seguinte processo descrito no Fluxograma 1.

Fluxograma 1 – Etapas do processamento da farinha seca



Fonte: Adaptado de Chisté et al., 2010.

Foi utilizada a metodologia adaptada de Teófilo et al.(2004) para quantificação de cianeto nas etapas propostas por Chisté et al.(2010), na qual 20g da amostra triturada, prensada e seca foi transferida para um erlenmeyer de 500mL e depois, foram adicionados 150mL de água destilada fria. Em um erlenmeyer de 250mL (coletor), adicionou-se 30mL de nitrato de prata (AgNO_3) 0,02N, 20mL de água destilada e 3 gotas de ácido nítrico (HNO_3) 1:1 (v/v). O conteúdo foi transferido para um destilador de arraste por corrente de vapor e então, a destilação foi iniciada. Foram coletados 150mL de destilado e completou-se o volume para 300mL com água destilada. O excesso de AgNO_3 foi titulado a partir de uma alíquota de 100mL pelo método de Volhard, com tiocianato de

potássio (KSCN) 0,02N. O alumínio férrico foi utilizado como indicador.

A análise foi realizada em triplicata e nas três principais etapas do processamento para obtenção da farinha seca. O resultado encontrado na titulação foi multiplicado por 3 (fator de diluição).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 refere-se aos valores de concentração de HCN (média das triplicatas + desvio padrão), encontrados na variedade de mandioca estudada, sendo ela a Mandioca Familiar (MF). Os teores cianogênicos variaram entre 120,42 e 127,02 mg HCN /kg. É possível observar que a variedade se encontra relativamente acima do valor aceitável para consumo humano 100 mg HCN /kg (BOLHUIS, 1954), podendo acarretar ou não algum dano à saúde humana. Não há legislação vigente pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que controle o limite permitido de consumo do HCN, porém a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) preconiza que as cultivares de mandioca devem apresentar valores abaixo de 50 ppm ou 50 mg de ácido cianídrico por quilo de mandioca (EMBRAPA, 2003).

Tabela 1 – Concentração de ácido cianídrico presente na mandioca familiar

Etapas	Teor de HCN (mg HCN/kg)
Triturada	127,02 ± 1,93
Prensada	127,02 ± 3,96
Farinha Seca	120,42 ± 1,95

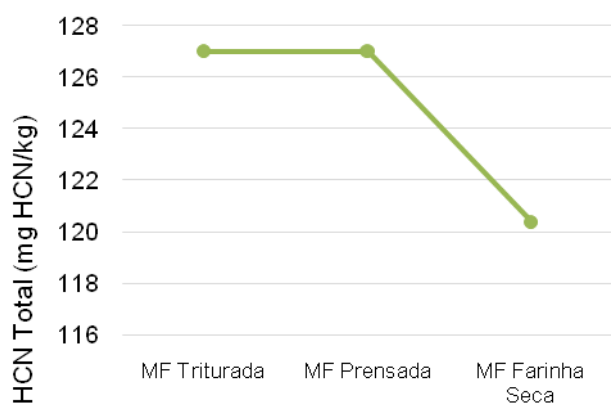
Nota: HCN: ácido cianídrico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 1 é possível perceber que o teor de HCN na massa triturada (127,02± 1,93 mg HCN/kg) não apresentou diferença em relação a massa prensada

(127,02± 3,96 mg HCN/kg). Isto pode ocorrer devido a resíduos não eliminados no processamento da farinha. Houve um decréscimo de concentração de HCN na amostra após a produção da farinha seca (120,42 ± 1,95mg HCN/kg), porém ainda apresentando valor acima do permitido mesmo após a secagem.

Figura 1 - Concentração de ácido cianídrico nas etapas de processamento da farinha de mandioca- Mandioca de Produção Familiar



Nota: MF: Mandioca de produção familiar; HCN: ácido cianídrico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Segundo Chisté et al.(2010), após o despedaçamento do tecido vegetal a linamarase entra em contato com a linamarina e se inicia o processo de cianogênese. Por ser solúvel em água, a grande parte dos glicosídeos cianogênicos, como a linamarina e a lotaustralina, são retirados após o processo de prensagem, a qual a massa triturada é prensada para a remoção do líquido residual que é usado na produção do tucupi, denominado manipueira. O processo de secagem promove a volatilização do composto devido à exposição às altas temperaturas do forno, gerando um decaimento acentuado da concentração de HCN da amostra (CHISTÉ et. al., 2010). Teófilo et al.(2004) verificou a toxicidade cianogênica de raízes de mandioca vendidas em dois supermercados de Sobral (Ceará), encontrando valores de 46 mg HCN/kg e 63 mg HCN/kg, estando em conformidade com o

preconizado, entretanto os resultados da quantificação de ácido cianídrico no presente trabalho foram inconclusivos.

O processo de detoxificação da mandioca através da produção da farinha, que consiste basicamente em ralar, prensar, esfarelar e secar, geralmente é efetivo, pois ao ralar, coloca-se a enzima e o substrato em melhores condições para a reação, sendo um pH ótimo entre 5,5 e 6,0 e temperatura ambiente. Após estas condições favoráveis à hidrólise, a prensagem carrega a linamarina, que possa estar íntegra, e o substrato, ambos solúveis em água. Ao final, o cianeto livre, presente na forma de HCN, é eliminado pelo aquecimento em forno aberto. Os resíduos não eliminados podem ser devido a adaptações do processo, falta de equipamentos mais eficazes, processamento demorado, etapas cortadas, que podem levar a condições ruins de detoxificação. Estas condições como falta de estrutura, processamento manual ou demora no processamento podem levar a uma acidificação do meio e a um tempo excessivo a temperatura ambiente, ocasionando a sua fermentação (CHISTÉ, COHEN, 2008). Além disto, a temperatura de secagem utilizada no presente trabalho (40°C) pode ter interferido na baixa diminuição do HCN da amostra após a secagem, já que em seu estudo, Chisté et al. (2010) utilizou temperatura maior e encontrou teor de 5,00 mg HCN/kg.

O processo de fabricação da farinha de mandioca, no caso da farinha seca, pode gerar produtos diferentes em relação ao teor de HCN, devido a fatores como o processamento mecanizado ou manual, o tipo de cultivo, o tipo de solo cultivado e a idade da planta (CHISTÉ, COHEN, 2008). As possíveis diferenças nos teores de HCN podem estar relacionadas às características da matéria prima, como variedade, teor de nitrogênio no solo, clima e idade da planta. As mandiocas com altas concentrações de linamarinacapas de hidrolisar a cianeto na raiz

podem conter alto valor residual após a produção da farinha de mandioca, caso a detoxificação não tenha sido eficiente (CHISTÉ et al., 2010).

4. CONCLUSÃO

A quantificação de ácido cianídrico é importante para a avaliação do risco à saúde do consumidor, pois ao ingerir um alimento com concentrações acima do valor permitido, o indivíduo pode apresentar um quadro clínico devido a sua toxicidade. O processamento da mandioca em farinha seca permite a detoxificação do HCN, visto que alguns autores demonstraram em seus estudos que é eficaz, garantindo uma diminuição dos teores de HCN a níveis muito baixos. A redução na análise efetuada foi pequena (5,2%), pois a metodologia empregada no processamento da amostra, a falta de estrutura para reproduzir o método e a baixa temperatura de secagem utilizada podem ter interferido no processo de detoxificação da mandioca. Dessa forma, este resultado é inconclusivo, sendo necessária a utilização de técnicas mais adequadas para verificar a detoxificação e quantificar a concentração de HCN das amostras. A quantificação de HCN é importante para a avaliação do risco à saúde do consumidor, pois ao ingerir um alimento com concentrações acima do valor permitido, o indivíduo pode apresentar um quadro clínico relacionado a toxicidade do ácido cianídrico.

5. REFERÊNCIAS

AKINPELU, A.O. et al. Health implications of cassava production and consumption. **Journal of Agriculture and Social Research**, Ibadan, v. 11, n.1, 2011.

ARAÚJO, J. S. P.; LOPES, C. A. Produção de farinha de mandioca na agricultura familiar. **Manual Técnico**, 13. Niterói: Programa Rio Rural, 2008.

BOLHUIS, G. G. The toxicity of cassava roots. **Netherlands Journal of Agricultural Science**, Wageningen, v. 2, n. 3, p. 176-185, 1954.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O. Determinação de cianeto total nas farinhas de mandioca do grupo seca e d'água comercializadas na cidade de Belém – PA. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, Ponta Grossa, v.2, n. 2, p. 96-102, 2008.

CHISTÉ, R. C. et al. Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 40, n. 1, p. 221-226, 2010.

EMBRAPA. **Cultivo da Mandioca para a Região Semiárida**. Sistemas de Produção Embrapa.

Disponível em:

<https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaold=5307&p_r_p_-996514994_topicold=1307>. Acesso em: 03 janeiro 2019.

GOMES, P. T. C. **Avaliação de características nutricionais da mandioca e de seus híbridos interespecíficos**. Dissertação (Mestrado em Nutrição Humana) – Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

IBGE. **Pesquisa de Orçamentos Familiares - POF 2008-2009**: Análise do Consumo Alimentar Pessoal no Brasil. Rio de Janeiro, 2011.

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. Rio de Janeiro, 2016. (Pesquisa mensal de previsão e acompanhamento das safras agrícolas no ano civil, v.29, n.12, p.1-82).

JÚNIOR, N. S. C. **Efeito do nitrogênio sobre o teor de HCN e características agronômicas da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. Dissertação (Mestrado em Agronomia) –Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Vitória da Conquista, 2004.

OLIVEIRA, N. T. et al. Ácido cianídrico em tecidos de mandioca em função da idade da planta e adubação nitrogenada. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.47, n.10, p.1436-1442, out. 2012.

OMS - ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE.
Hydrogencyanide and cyanides: human health aspects.Geneva, 2004. Disponível em:
<<http://apps.who.int/iris/handle/10665/42942>>. Acesso em: 03 janeiro 2019.

TEÓFILO, T. J. S. et al. Toxicidade cianogênica de raízes de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) vendidas em dois supermercados de Sobral – CE. **Essentia**, Sobral, v. 5, n.1, p. 1-231, 2004.

WHITE, W. L. B. et. al. Cyanogenesis in Cassava: the role of hydroxynitrilelyase in root cyanide production. **Plant Physiology**, Rockville,v. 116, p.1219-1225, 1998.

ZACARIAS, C. H. Exposição ocupacional a cianetos - uma breve revisão. **Revista Intertox de Toxicologia, risco ambiental e sociedade**, São Paulo,v. 2, n. 3, 2009.