

ASPECTOS SOBRE A FERMENTAÇÃO DA FÉCULA DE MANDIOCA. III – DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS¹ /

M. P. CEREDA*
U. de ALMEIDA LIMA**

Summary

The objective of this work was to survey the actual conditions of the fermented cassava starch industries in laboratory, under similar conditions to those used in commercial production. We determined six organic acids and the method used was an acid silicic column chromatography.

The following organic acids were determined in samples of both, commercial and laboratory fermented cassava starch: propionic, butiric, acetic, formic, succinic and lactic in highly varied quantities.

Introdução

Além das aplicações normais na alimentação, a mandioca é utilizada também em fermentações para produção de acetona, butanol, etanol, glicerina, bebidas alcoólicas, etc., como relatado na literatura por (4, 5, 22).

Na maioria dos casos a fermentação se faz após sacarificação do amido, durante a qual formam-se por hidrólise açúcares fermentescíveis (maltose e glucose) (13). Na fabricação da “tiquira”, aguardente obtida da mandioca descrita por Lima (18), a sacarificação do amido é realizada por enzimas de fungos como *Monilia citophila*, *Aspergillus niger* e *Penicillium*

purpurogenum que crescem sobre a massa cozida de mandioca ralada. Quando a sacarificação se completa, a massa é diluída em água e submetida a uma fermentação natural, após o que se procede a destilação da “tiquira”.

Outros tipos de alimentos são obtidos sem hidrólise prévia da matéria prima. Nestes casos, como a fermentação é natural há formação de diversos ácidos orgânicos.

No Brasil diversos são os produtos alimentícios obtidos por este processo. Albuquerque (1) e Malta (20), citam o carimã, a farinha d'água, a mandioca puba. Alguns destes produtos tem preparo semelhante ao do polvilho azedo. No preparo da “farinha d'água” as raízes são submetidas à ação de microrganismos da flora ambiente. Albuquerque (2), supõe tratar-se de uma “fermentação péctica”, devido a flora de *Clostridium* sp. que dá ao produto seu sabor e odor característico. O produto tem cheiro butirico acentuado.

Segundo Silveira (24), o polvilho azedo é produzido do polvilho doce através de uma fermentação natural. A literatura não esclarece a natureza das fermentações que ocorrem. Leme Junior (16) supõe tratar-se de fermentação acética, butirica ou láctica, e talvez, mais de uma concomitantemente. Gravatá (12), em seu relato sobre o polvilho azedo ou carimã,

1 Recebido para publicação em 20 de dezembro 1983
Realizado com auxílio da FAPESP
Se agradece Sra. Fátima Helena Lima Goldoni, pelo auxílio prestado na elaboração da Literatura citada e FAPESP, cujo auxílio tornou possível a realização do presente trabalho

* Professora Assistente Doutora do Departamento de Tecnologia dos Produtos Agropecuários da Faculdade de Ciências Agronômicas – Campus de Botucatu – UNESP – S. P.

** Professor Titular do Departamento de Tecnologia Rural da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Piracicaba – S. P.

propõe que a flora bacteriana ocorrente na fermentação desenvolve-se a custas dos açúcares fermentescíveis contidos no polvilho, produzindo ácidos (butírico, láctico) e também acetona. Leme Junior (17), relata ainda que o produto é de cheiro característico e gosto azedo, devido principalmente à fermentação butírica, que é percebida pelo seu cheiro característico e desagradável.

Cereda, Lima e Brasil (8), analisando 25 amostras de polvilho azedo comercial, mostraram que a composição química é muito variável, principalmente no que diz respeito à acidez titulável.

Cereda (7), sugere que esta variação provavelmente se deve às oscilações ocorrentes durante a fermentação natural do produto, apesar das mesmas sempre apresentarem as características de bolhas e espuma descritas na literatura como indicando o final do processo fermentativo.

Com a finalidade de esclarecer melhor este fato, no presente trabalho foram identificados e dosados os ácidos orgânicos, ocorrentes em fermentações naturais de fécula de mandioca.

Material e métodos

Material

Amostras de Polvilho Azedo Comercial:

As amostras de polvilho azedo comercial, foram obtidas em fábricas de polvilho azedo, procurando-se cobrir as regiões produtoras do país.

No Estado de São Paulo, foram feitas visitas às fábricas, onde foram recolhidas amostras e informações sobre a fabricação. Aos demais estados foi solicitado o auxílio das Secretarias de Agricultura e, em Minas Gerais, à Associação de Crédito Agrícola Rural.

As 25 amostras obtidas, com cerca de 500 gramas cada uma, foram catalogadas e colocadas em vidros rotulados, fechados e armazenados em local seco até o momento de serem usados.

Amostras de Polvilho Doce Comercial:

As amostras de polvilho doce comercial utilizadas como matéria prima para os ensaios de fermentação de laboratório foram obtidas no comércio. Utilizou-se produto de boa qualidade, sempre da mesma marca a fim de evitar tanto quanto possível as variações decorrentes da matéria prima utilizada.

Nos ensaios de fermentação foram utilizada técnicas que permitissem obter o polvilho azedo em condições semelhantes às da indústria e que, ao mesmo tempo fossem passíveis de realizarem-se em condições de laboratório.

Na determinação dos ácidos orgânicos, utilizou-se o líquido sobrenadante destas fermentações. Em alguns casos foram adicionadas mais de uma fração, formando uma amostra composta.

Métodos

Ensaio de Fermentação:

Foram adotadas duas técnicas de condução, segundo Cereda (7) a primeira sem troca de água (fermentações número 10, 11, 12, 13, 14, 15 e 16) e a segunda com troca de água a cada dois dias (fermentações número 17, 18, 19, 20 e 21).

Foram realizadas determinação dos Ácidos Orgânicos, segundo o método de cromatografia descrita por Faria (10). Utilizou-se aparelho para coleta automática de frações marca Gilson Linear Fractionator e coluna cromatográfica de vidro, preparada com ácido silícico P.A.

Resultados e discussão

Os resultados das determinações dos ácidos orgânicos de vinte e cinco amostras de polvilho azedo comercial, estão reunidos no Quadro 1. Os teores de ácidos nas fermentações realizadas em laboratório, com e sem troca de água, estão reunidos no Quadro 2 e 3, respectivamente.

Pelo método utilizado, foi possível determinar a presença dos seguintes ácidos: butírico, propiônico, acético, fórmico, succínico e láctico. A literatura mostra que estes são os mais frequentes no que se refere a alimentos. Leme Junior (16, 17), supõe a presença, na fermentação de polvilho azedo, de ácido acético, butírico, láctico e talvez mais de um, concomitantemente. A presença de ácido láctico em alimentos fermentados é amplamente relatada na literatura (14), inclusive em alimentos a base de mandioca (23). Gravatá (12) faz menção à provável existência de ácido succínico e láctico no polvilho azedo, que dariam ao produto um gosto picante de queijo. Oke (23), descreve a fabricação de "gari", um alimento fermentado de mandioca, citando a presença de ácido láctico e fórmico.

Muitos microrganismos são relatados na literatura como ativos produtores de ácidos orgânicos, além de outras substâncias.

Quadro 1. Teor de ácidos orgânicos no polvilho azedo comercial (g/100 g).

Amostras	ÁCIDOS ORGÂNICOS						Total
	Butírico	Propiônico	Acético	Fórmico	Succínico	Lático	
1	0 0680	0 0148	0 0605	0 0184	0 0248	0 0666	0 2531
2	0 0286	0 0148	0 0120	0 0437	0 0752	—	0 1743
3	0 0211	0 0222	0 0346	0 0304	0 0649	0 1638	0 3370
4	0 0206	0 0186	0 0302	0 0240	0 0648	0 1636	0 3218
5	0 0363	0 0061	0 0119	0 0202	0 0600	0 2252	0 3597
6	0 1760	0 0740	—	—	0 0944	0 7560	1 1004
7	0 0103	0 0127	0 0013	0 0174	0 0632	0 2341	0 3390
8	0 1035	0 0089	0 0046	—	0 0042	0 0850	0 2060
9	0 0160	0 0038	0 0012	0 0317	0 0422	0 1814	0 2763
10	0 2288	0 3552	0 0192	0 0736	0 5192	0 1980	1 3940
11	0 0220	—	—	0 0483	0 0502	0 3094	0 4299
12	0 0040	0 0163	0 0019	0 0386	0 0555	0 1008	0 2171
13	0 3520	0 0296	0 0192	—	0 4012	0 2340	1 0360
14	0 0123	0 0052	—	0 0483	0 0330	0 1307	0 2295
15	0 0303	0 0532	0 0450	0 0144	0 0940	0 0450	0 2819
16	0 1452	—	0 0696	0 1403	0 0944	—	0 4495
17	0 1408	0 0099	0 1312	0 1135	0 4720	1 1190	1 9864
18	0 0528	0 0355	0 0595	0 0147	0 0354	0 3240	0 5219
19	0 2112	0 1776	0 0192	0 0552	0 6844	0 9720	2 1196
20	0 2332	0 0703	0 0672	0 0253	0 0354	0 0675	0 4989
21	0 0176	0 0296	0 0115	—	0 2053	0 1872	0 4512
22	0 0170	0 0080	0 0206	0 0356	0 0393	0 1800	0 3005
23	0 0211	0 0030	0 0019	0 0736	0 2065	0 0684	0 3745
24	0 0405	0 0118	0 0806	0 0340	0 0625	0 1260	0 3554
25	0 0772	0 0361	0 0250	—	0 0115	0 5821	0 7319

As bactérias homofermentativas do gênero *Streptococcus* e *Lactobacillus* produzem somente ácido láctico, enquanto que as do gênero *Leuconostoc*, heterofermentativas, produzem além deste, ácido acético, álcool e CO₂ (25). As bactérias do grupo coliforme (*Escherichia*) e certas *Pseudomonas*, produzem ácido fórmico, acético, succínico e lático, além de etanol, CO₂ e H₂ (11, 25). O mesmo ocorrendo com o *Bacillus polymyxa*. Já as bactérias do gênero *Clostridium* e *Bacillus macerans* produzem ácido butírico, acético, CO₂, H₂, butanol etanol, acetona e álcool iso-propílico. O gênero *Propionibacterium* e alguns outros anaeróbicos produzem grande quantidade de ácido succínico, propiônico e acético (25).

Os resultados obtidos, permitem verificar que na fermentação da fécula de mandioca, dificilmente ocorre um tipo isolado de fermentação, mas sim um conjunto delas. Dentre as fermentações possíveis, predominará aquela cujos microrganismos responsá-

veis, melhor se adaptem às condições existentes. Isto deve ter acontecido nas fermentações comerciais e nas fermentações efetuadas em laboratório, com ou sem troca de água.

A sensibilidade do método utilizado permitiu a determinação de ácidos orgânicos, mesmo em teores muito baixos. Apesar disto, é difícil a interpretação dos dados obtidos, que são resultantes de ação conjunta dos organismos presentes. É fato conhecido que os ácidos podem ser consumidos pelos microrganismos (6, 19, 25), e esta fato pode mascarar o resultado real.

Do exame do Quadro 1, pode-se notar que no polvilho azedo comercial, alguns ácidos estiveram presentes em algumas amostras e não em outras, o que torna difícil citar qual o mais importante. O mesmo podemos dizer das fermentações levadas a efeito em laboratório (Quadro 2 e 3).

Quadro 2. Teor de ácidos orgânicos na fermentação realizada em laboratório, com troca de água (g/100 g).

Amostras	Dia de Fermentação	ÁCIDOS ORGÂNICOS						Total
		Butírico	Propiônico	Acético	Fórmico	Succínico	Lático	
10 A	18 ^o a 30 ^o *	0.0286	0.0262	0.0623	0.0475	0.0592	0.0797	0.3035
11 A	4 ^o	0.0018	0.0022	0.0019	0.0055	0.0177	0.0252	0.0543
11 B	17 ^o	0.0318	0.0127	—	0.0297	0.0314	0.0479	0.1535
12 A	4 ^o	0.0220	0.0072	—	—	0.0118	0.0180	0.0590
12 B	12 ^o	—	0.0444	0.0024	0.0046	0.0649	0.0900	0.2063
13 A	4 ^o	0.0264	0.0444	—	0.0069	0.0089	—	0.1574
13 B	14 ^o	0.0070	0.0053	0.0046	0.0328	0.0299	0.0374	0.1164
13 C	20 ^o	0.0111	0.0047	—	0.0106	0.0186	0.0147	0.0597
14 A	1 ^o	—	—	0.0024	—	0.0177	0.0270	0.0471
14 B	6 ^o	0.0097	0.0089	0.0166	0.0062	0.0086	0.0225	0.0724
14 C	16 ^o	0.0352	0.0074	0.0024	0.0023	0.0295	0.0630	0.1398
15 A	4 ^o	0.0005	0.0004	0.0001	0.0006	0.0010	0.0023	0.0033
15 B	6 a 10 ^o *	0.0012	0.0020	0.0060	0.0005	0.0014	0.0022	0.0079
16 A	1 ^o	0.0126	0.0109	0.0206	0.0203	0.0337	0.0772	0.2673
16 B	3 ^o	0.0004	0.0007	—	—	0.0024	0.0014	0.0050
16 C	10 ^o	0.0168	0.0148	—	0.0133	0.0260	0.0324	0.1023
16 D	20 ^o	0.0009	0.0096	—	—	0.0130	0.0081	0.0316

* Amostra constituída da mistura das frações coletadas a cada dia

Quadro 3. Teor de ácidos orgânicos na fermentação realizada em laboratório, com troca de água (g/100 g).

Amostras	Dia de Fermentação	ÁCIDOS ORGÂNICOS						Total
		Butírico	Propiônico	Acético	Fórmico	Succínico	Lático	
17 A	4 ^o	0.0114	0.0048	—	0.0037	0.0059	0.0063	0.0321
17 B	12 ^o	—	0.0011	—	—	0.0044	0.0090	0.0145
18 A	3 ^o	0.0046	0.0054	0.0050	0.0025	0.0097	0.0158	0.0430
18 B	13 ^o	—	0.0038	—	0.0008	0.0069	0.0012	0.0127
18 C	18 ^o	0.0018	0.0006	0.0023	0.0004	0.0162	0.0045	0.0258
19 A	4 ^o	—	0.0048	0.0039	0.0034	0.0139	0.0336	0.0596
19 B	26 ^o	—	0.0018	0.0013	0.0010	0.0070	0.0220	0.0331
19 C	30 ^o	0.0018	0.0015	—	0.0016	0.0059	0.0014	0.0122
20 A	2 ^o	—	0.0111	—	—	—	—	0.0111
20 B	6 ^o	—	—	0.0024	0.0023	0.0059	0.0270	0.0376
20 C	13 ^o	0.0022	0.0044	—	0.0018	0.0071	0.0063	0.0218
20 D	26 ^o	—	0.0105	0.0027	—	0.0137	0.0096	0.0365
20 E	30 ^o	0.0059	0.0123	0.0064	—	—	0.0225	0.0471
21 A	19 ^o	0.0110	0.0044	0.0015	—	0.0047	0.0034	0.0250
21 B	26 ^o	—	0.007	0.0002	0.0005	0.0008	0.0002	0.0024

O maior teor total de ácidos encontrado, foi de 2.1196 g em 100 g da amostra 10 (Quadro 1) e o

menor de 0.1743 g em 100 g da amostra 2 (Quadro 1).

No Quadro 2 e no Quadro 3, observou-se que os primeiros ácidos formados geralmente foram o láctico e o succínico. Também é possível verificar que existe a tendência dos ácidos aumentarem do início para o final das fermentações.

Houve pequena diferença entre as fermentações conduzidas com ou sem troca de água, a não ser quanto ao teor de ácidos formados. As primeiras apresentaram um total de ácidos mais baixos que as outras, uma vez que estes acompanhavam o líquido sobrenadante quanto era retirado.

Conclusão

Tanto no polvilho azedo comercial, como nas fermentações realizadas em laboratório, foram detectados os seguintes ácidos orgânicos: propiônico, butírico, acético, fórmico, succínico e láctico; em teores variáveis

Resumo

O polvilho azedo, ou fécula fermentada, é produzido a partir de fermentações naturais. Com o intuito de conhecer melhor o processamento, e através de seu controle, obter um produto de melhor qualidade, foram identificados e dosados seis ácidos orgânicos. O método utilizado foi a cromatografia em coluna de ácido silícico e as amostras foram obtidas de fermentações industriais e de fermentações conduzidas em laboratório.

Tanto no polvilho azedo comercial, como nas fermentações de laboratório, foram detectados os seguintes ácidos orgânicos em quantidades bastante variáveis: propiônico, butírico, acético, fórmico, succínico e láctico.

Literatura citada

- ALBUQUERQUE, M. de. Notas sobre a mandioca. Boletim Técnico Instituto Agrônomo do Norte (41):1-92. 1961
- ALBUQUERQUE, M. A mandioca na Amazônia. Manaus, Superintendência do Desenvolvimento da Amazônia, 1969. 277 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Comissão de Estudo de Documentação, Rio de Janeiro. Referências bibliográficas. In Normas brasileiras em documentação. ed. atual. Rio de Janeiro, 1978. pp. 13-31
- BANZON, J. *et al.* Fermentation utilization of cassava; the butyl-acetonic fermentation Iowa Academy Science 48:233-236. 1941.
- BANZON, J. *et al.* Fermentative utilization of cassava: the production of ethanol. Iowa St. Coll. J. Sci. 23:219-235. 1949.
- BREED, R. S. *et al.* Bergey's manual of determinative bacteriology. 7. ed. Baltimore, Williams & Wilkins, 1957. 1 094 p.
- CEREDA, M. P. Alguns aspectos sobre a fermentação da fécula de mandioca. Botucatu, 1973. 89 f. (Tese – Doutorado – Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas de Botucatu).
- CEREDA, M. P.; LIMA, U. de A.; BRASIL, M. A. M. Características do polvilho azedo comercial. Ciência e Cultura, São Paulo (supl.) 26:459-460. 1974.
- D'ARO, N. A mandioca; alguns tipos de farinhas. Campo, 8:46-48. 1937.
- FARIA, V. P. de. Effects of maturity on composition and digestibility of a bird resistant grain sorghum. (Thesis – M. S. – Ohio State University). Columbus, 1968. 75 p.
- FIELD, J. T. *et al.* Fermentation of polyhydric alcohols by the genera *Escherichia* and *Aerobacter*. II. Inositology. Applied Microbiology 1:112-116. 1953.
- GRAVATA, A. G. Mandioca "for ever", carimã e polvilho azedo. Chacaras Quint. 62:440-441. 1940.
- GREENWOOD, C. T. Structure, properties, and amyolytic degradation of starch Food Technology 18:138-142. 1964.
- HESELTINE, C. W.; SHIBASAKI, K. III-Pure culture fermentation with *Saccharomyces rouxii*. Applied Microbiology 9:515-518. 1961.
- INDUSTRIALIZAÇÃO da mandioca. Seleções Agric. 18:66-68. 1963.
- LEME, Jr., J. *Amidéria e fecularia*. In ENCICLOPEDIA – DELTA–LAROUSSE, 2. ed. Rio de Janeiro, Ed. Delta. 14:7 652-7 656. 1967.

17. LEME, Jr. J. Industrialização da mandioca. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz" s.d. 29f. (mimeo).
18. LIMA, O. G. de. Identificação e estudo dos mofos sacarificantes do amilo na elaboração da aguardente tiquira, uma bebida regional do Maranhão. Anais da Sociedade de Biologia Pernamb. 4:11-30, 1943.
19. LODDER, J. and KREGER-VANRIJ, N. J. W. The yeasts; a taxonomic study. 2. ed. Amsterdam, North Holland Publ., 1970. 1 385 p.
20. MALTA, A. Cultura da mandioca. Bol. Agric. Dep. Prod. veg., Belo Horizonte 7:45-52. 1958.
21. MARAVALHAS, N. Cinco estudos sobre a farinha de mandioca. Manaus, INPA, 1964. 9 p. (Publicação Química, 6).
22. MORAIS, M. E. de Aproveitamento da mandioca como matéria prima na indústria nacional (*Manihot utilissima*). Bol. Agric., São Paulo, 45:295-301. 1944.
23. OKE, O. L. Cassava as food in Nigeria. Wld. Rev. Nutr. Diet. 9:227-250. 1968.
24. SILVEIRA, A. H. da Polvilho. Bol. Agric., Belo Horizonte 5:55-56. 1956.
25. STAINER, R. Y. *et al.* Mundo dos micróbios. Trad. E. Kirchnrr, São Paulo, EDUSP, 1969. pp. 396-341.