

A côr e a aparência do polvilho para exportação

Eng.^o Agr.^o JOSÉ ARLINDO DE CAMARGO PACHECO

Instituto Agronômico — Campinas

O polvilho que exportamos para os Estados Unidos, é lá consumido principalmente no seguinte :

1 — **Fabricação de colas**, as quais deverão apresentar além de uma alta adesividade, côr muito clara e uma grande transparência.

2 — **Indústrias de Papel e Têxteis**, nas quais a aparência dos produtos será grandemente prejudicada se a fécula utilizada apresentar coloração escura.

3 — **Alimentação**, principalmente sob a forma de tapioca, que terá uma aparência desagradável, e, conseqüentemente menor consumo, se o polvilho da qual fôr feita tiver má coloração e pouca transparência.

Justifica-se assim a exigência do consumidor norte-americano quanto ao comportamento dos nossos polvilhos destinados à exportação, quando submetidos ao chamado "test" de coloração e transparência" Realmente, uma fécula que não satisfazer às especificações estabelecidas, produzirá forçosamente maus resultados quando de sua utilização em qualquer dos fins citados acima.

Esse "test" assim se executa : — A 8 gramas de fécula

misturam-se 10cc. de água destilada, em um copo de vidro; passa-se a pasta resultante para um tubo de ensaio, tampona-se com algodão e aquece-se em banho-maria em ebulição, durante 3 minutos, mergulhando o tubo o suficiente para que o nível da pasta fique abaixo do da água do banho. Ao fim dos 3 minutos remove-se o tubo e deixa-se esfriar á temperatura ambiente. Na parte central do tubo há formação de um bastonete de coloração variável, rodeado de u'a massa gelatinosa de maior transparência. Após o resfriamento compara-se a côr do bastão com os quadros coloridos do Dicionário de Cores de **Maerz e Paul**, (10) e na falta dêste, com um bastão obtido em idênticas condições usando um polvilho padrão. As firmas norte-americanas geralmente fornecem essa amostra padrão às fábricas, e também a ordem de preferência no caso do uso do Dicionário, especificando os graus de brancura, aceitáveis e não aceitáveis; a pasta ao redor do bastão deve ser translúcida.

Submetidos a êsse "test", nossos produtos nem sempre satisfazem ás especificações, apresentando-se muitos deles com péssima classificação. As côres do bastão variam do branco ao cinza, ás vezes com tonalidades amareladas, róseas ou azuladas, sendo em alguns casos pronunciadamente escura, e então a simples inspeção da fécula, já denota a má coloração que se vai acentuar com a realização do "test".

Comumente a côr acinzentada do bastão e a insuficiente transparência da geléia, provêm da má execução da Lavagem e Descascamento das raízes, operação quase sempre feita sem grandes cuidados, mas que reputamos da mais alta importância para a obtenção de produtos bem claros. Pode-se, é verdade, por meio de peneiragens muito bem feitas e lavagens rigorosas e sucessivas da fécula, compensar o mau efeito causado por um descascamento insuficiente, mas tais providências, além de encarecerem as operações e de exigirem mais tempo, são de efeito bastante problemático, de vez que a ralação enérgica a que são submetidas as raízes, reduz a pelícu-

la a partículas que difficilmente serão retiradas por peneiras ou separadas por diferença de densidade.

As vezes porém, a côr, embora clara, apresenta tonalidades de branco que não são bem recebidas pelos compradores, concorrendo para a desvalorização do produto e muitas vezes tal fáto pode ser provocado pela presença de corpos químicos. E assim por exemplo que a presença do manganes confere ao polvilho quando submetido ao "test", e consequentemente sempre que gelatinizado, uma coloração levemente rósea. Os sais de ferro comunicam ao produto tonalidades amareladas que, si bem que muito ténues ou mesmo inaparentes no produto sêco, acentuam-se sobremaneira com a gelatinização.

No que se refere ao setor de aparência do produto os autores são acordes em que os fatores que influem desfavoravelmente são os seguintes:

- I — Má qualidade de água utilizada na indústria.....
- II — Substâncias tânicas ou cianídricas.
- III — Máu estado dos encanamentos, peneiras e demais peças metálicas que entrem em contacto com a fécula. a

Para a verificação da qualidade da água são importantes os seguintes pontos, segundo Fritsch (1) :

A) Deve ser isenta de substâncias orgânicas, restos de vegetais ou produtos de sua decomposição, que atravessando as peneiras e — mesmo ás vezes não se separando nas centrifugas, vão comunicar côr cinzenta á fécula.

B) Não deve possuir fermentos ou fungos, que além de modificarem algumas propriedades do polvilho dificultando algumas operações, como por exemplo a decantação, produzem ainda colorações e odores indesejáveis.

C) A presença de amoníaco ou nitratos pode indicar a existência de putrefações, e não deve portanto ser observada.

D) Deve ser isenta, ou apresentar um baixo teor, de sais de ferro os quais, por simples oxidação ou por reações químicas mais complexas, podem comprometer a aparência do produto.

Quanto á influência das substâncias tânicas ou cianídricas, é interessante que fiquem claros os seguintes pontos :

a) O ácido cianídrico da mandioca, que em contacto com sais de ferro pode dar origem a compostos de coloração escura, encontra-se em maiores quantidades na casca branca do que no cilindro central, em porcentagens que podem variar dentro de limites relativamente largos.

Realmente, determinações levadas a efeito por Correa (2) em diversas variedades, acusaram na casca de 0,032% a 0,119%, e no cilindro central de 0,002% a 0,031%. O mesmo autor chegou á conclusão que do ácido cianídrico total da mandioca, 60% encontram-se na casca e 40% no cilindro central. — Carlos Teixeira Mendes (11) cita resultados obtidos por Zehntner, que dão porcentagens de HCN total na mandioca variando desde 0,0231% a 0,0041% e por Peckolt que encontrou desde simples vestígios até 0,0760%.

b) Os princípios tânicos encontram-se também em maior quantidade na casca branca do que no cilindro central, não havendo referências sôbre sua existência na película. Godoy (3) em determinações feitas em 3 variedades, encontrou na casca de 0,900% a 0,260%, sendo as % mais elevadas as obtidas em raízes de dois ciclos vegetativos, e na parte central, de 0,019% a 0,204%, maiores também no segundo ciclo. Esses princípios tânicos oxidam-se com grande facilidade, tomando coloração pardacenta que se acentua com o aquecimento, e em combinação com ferro produzem tonalidades azuladas.

Encanamentos e outras peças metálicas, de ferro principalmente, em máu estado de conservação e de limpeza, influem também desfavoravelmente sôbre a qualidade de fécula, seja por se apresentarem enferrujados, seja por servirem de abrigo a fermentos e fungos.

Todos êsses fatores podem, de per si ou combinados, dar origem á formação de vários compostos capazes de alterar com maior ou menor intensidade a côr normal da fécula.

Dentre todos êles porém, a qualidade da água é salientada pelos diversos autores como sendo a maior responsável pelas desagradáveis colorações ás vezes apresentadas, sendo que especial menção é sempre feita aos sais de ferro que pode conter.

Assim é que Juvenal de **Godoy** (3) diz, referindo-se a êste assnuto :

“Deve-se evitar a utilização de águas ferruginosas por trazer a desvantagem de prejudicar a pureza de côr do produto, em consequência do ácido cianídrico dar coloração escura com o ferro”.

Fritsch (1) escreve :

“II est également très important que l'eau soit exempte de sels de fer... Ces impuretés sont dangereuses pour la féculerie, em ce sens qu'elles communiquent au produit une couleur jaunâtre et déprécient sa valeur. Les tuyaux de fer que conduisent les eaux peuvent également produire ces impuretés”.

Igualmente **Radley** (4) referindo-se á necessidade de águas o tão isentas de ferro quanto possivel diz :

“This is specially important in the manufacture of tapioca starch in which the presence of tannin leads to the formation of iron tannate, which cannot be removed, and gives the starch a dull grey appearance”.

Villavecchia (6) escrevendo sôbre as águas industriais esclarece :

“El agua destinada a las fabricas de almidón debe ser clara, con pocas substancias organicas, exenta de amoniaco, nitritos, nitratos, hierro, e con escasso residuo fijo”.

Estudando o efeito do ferro nas fecularias, Manoel de Barros Ferraz, segundo citações de Castro (5), chegou á conclusão que seu teor não deve ultrapassar 0,2 miligramas por litro.

Como se verifica, grande importância é dada ao ferro; há mesmo tendência em se suprimir esse metal de todas as peças que possam entrar em contacto com a fécula, visando a eliminação de possíveis contaminações com a ferrugem. Naturalmente tais providências terão muito alcance, mas achamos que maior atenção deveria também ser dada á perfeita execução da lavagem e do descascamento, bem como em diminuir o tanto quanto possível o tempo que medeia entre a colheita das raízes e o início das operações de preparo da fécula.

Esses dois fatores, má descascamento e excessiva demora em industrializar as raízes, têm influência tão grande quanto o ferro na aparência do produto final.

Isso ficou bem claro na seguinte observação por nós feita:

Uma das nossas usinas (A), muito embora fizesse tratamento de água, e trabalhasse dentro das normas gerais de fabricação, usando equipamento semelhante, sinão igual, ao comumente encontrado em nossas fecularias, apresentava produtos que, uma vez submetidos ao “test”, demonstravam má coloração, sendo o bastão de cor cinzento azulada, embora a transferência fosse satisfatória.

Interessados pelo assunto, levantamos “a priori” a hipótese de que talvez o tratamento da água fosse inefficiente, permanecendo ela ferruginosa. E’ interessante notar que uma fábrica vizinha (B) — usando o mesmo processo para o tratamento da água e igual marcha de fabricação, bem como idêntico aparelhamento, não apresentava o defeito da primeira.

O tratamento da água em ambas era executado usando-se sulfato de alumínio como agente coagulante e filtros de areia, sendo a necessária correção de acidez feita com $\text{Ca}(\text{OH})_2$. De acôrdo com Radley (4) o Ca e o Al têm pouco ou nenhum efeito sobre a cor do amido.

Para verificar a veracidade da hipótese, coletamos amostras de água para a determinação do ferro. Para que ficasse claro o efeito do tratamento, retiramos em cada fábrica duas amostras, uma antes e outra depois do tratamento.

Feita a dosagem, por método colorimétrico em fotômetro Leifo, obtivemos os seguintes resultados :

	Fe203	
	GRS/ litro	
	Usina A	Usina B
S/ Tratamento	0,0016	0,0042
C/ Tratamento	0,0014	0,0015

Verifica-se do exame desses dados que a usina **B** apresentava na água natural, sem tratamento, uma quantidade de ferro, dosado como Fe203, praticamente 3 vezes mais elevada que a da usina **A**. Após o tratamento os teores eram praticamente idênticos apresentando ainda a usina **B** uma quantidade ligeiramente mais elevada que a **A**, sendo ambos mais altos que o desejável.

Não procedemos á determinação do ferro na água dentro da fábrica, após ter entrado em contacto com os encanamentos, o que seria interessante, pois os teores poderiam elevar-se. Tal fato, aliás muito provavel, deve ter-se dado porém com muito maior intensidade na usina **B** desde que o exame do estado dos seus encanamentos mostrou que êles encontravam-se em condições nitidamente inferiores, muito mais enferrujados e sujos que os da outra.

Fizemos também determinações de ferro nos polvilhos produzidos em uma outra, com os seguintes resultados :

	Fe203	
	Grs % de amido	
Amostra	Usina A	Usina B
I	0,0025	0,035
II	0,0027	0,036

Ainda aquí os produtos da usina **B** eram mais ricos em

ferro e portanto deveriam dar coloração pior, o que em realidade não acontecia.

Foram feitas ainda determinações de amoníaco e nitratos na água com e sem tratamento das duas fábricas. Todas as amostras revelaram-se livres de amoníaco. A dosagem de nitratos deu os seguintes resultados :

		N205	
		Grs/ Litro	
		Usina A	Usina B
S/ Tratamento	0,0015 0,0029
C/ Tratamento	0,0012 0,0018

As determinações de nitratos, se bem que feitas por curiosidade, por isso que, dada a qualidade da água, não era provável a existência de fermentações, mostraram-nos que mesmo considerando-se o índice em nitratos como indicativo de qualidade, a fábrica A possuía água em melhores condições, o que não estava de acôrdo com a côr do polvilho produzido.

Verificado que o defeito não parecia provir da água, procuramos pelo exame das várias operações, paralelamente nas duas usinas, descobrir qual a razão da primeira, mesmo possuindo uma água industrialmente melhor, ter produtos inferiores sob o ponto de vista da coloração.

De nossas observações concluímos que diferença apreciável era observada na lavagem e descascamento, que embora executada em aparelhos idênticos, mostrava resultados flagrantemente diversos. Na usina A as raízes apresentavam-se ao sair do lavador com grande quantidade de película aderente; na outra porém o descascamento era muitíssimo mais perfeito, saindo as mandiocas quase que completamente despelculadas.

Outra diferença que notamos foi exatamente no tempo decorrido entre a colheita das raízes e o início das operações, que era muito mais dilatado na usina A que na B. De fato, verificamos que na primeira, as raízes apresentavam-se, á entrada do lavador, frequentemente com veias azuladas, que como é sabido indicam início de decomposição.

Corrigido o primeiro defeito, isto é, melhorada a lavagem, com injeção mais forte de água e submetendo-se as raízes no primeiro compartimento do lavador a um atrito mais forte pela diminuição da água em depósito, melhorou sensivelmente a coloração.

Posteriormente soubemos que uma terceira usina, que apresentava o mesmo defeito da primeira, conseguiu corrigilo nesta safra exclusivamente por melhoria de descascamento. E' interessante notar que nesta fábrica, não se faz tratamento de água, que é proveniente de poço e que portanto, embora clara e limpa, póde ser mais rica em sais de ferro.

Achamos portanto que muita atenção deve ser dada pelo fabricante á esmerada execução da fundamental operação do descascamento, pois só assim conseguirá êle obter produtos bem claros como exige o consumidor.

Não queremos em absoluto concluir que o teor em ferro não tem influência sobre a coloração, mas sim que não é bastante que a água seja livre de ferro, pois a permanencia de pedaços de película na mandiôca a ser ralada além de influir por simples presença, deve levar ainda apreciável quantidade de terra e possivelmente de ferro.

E' interessante notar que pelo exame do Dicionário de Côres verifica-se que as tonalidades aceitaveis são levemente amareladas ou róseas, enquanto que as não aceitaveis são quase sempre acinzentadas.

Em experiências feitas, adicionando a polvilhos que originalmente apresentavam-se com classificação ótima, pequenas quantidades de sais de ferro, as tonalidades obtidas foram sempre amareladas, enquanto a adição de tanino isoladamente produziu tonalidades levemente róseas.

Quanto á formação de tanato de ferro temos a dizer o seguinte.

Uma fábrica que industrializa 1.000 quilos de raízes por hora tem um gasto de água de pouco mais ou menos 7 litros por segundo, ou seja de 25.200 litros por hora.

Supondo-se que o teor em ferro apresentado por essa água seja de 0,0015grs/litro, para tonelada de raízes trabalha-

da corresponderá uma quantidade de ferro, calculado como Fe203, de 37,5gramas.

Por outro lado, tomando-se as médias das determinações feitas por Juvenal de Godoy, já citadas, da quantidade de princípios tânicos no cilindro central e na casca, dadas sobre a matéria sêca e convertendo-se para porcentagem expressa sobre a raiz inteira e fresca, consideradas as proporções de película, casca e cilindro central, vemos que ela é igual a 0,537 grs %, e portanto, por simples regra de três verificamos que para cada tonelada de raízes corresponde uma quantidade de tanino igual a 537 gramas.

Considerando-se também que, de 1.000 quilos de raízes que apresentem uma riqueza média de 30%, sejam produzidos 280 quilos de polvilho, poderemos concluir que :

1 — Para a obtenção de 10 gramas de fécula são necessários 1250 centímetros cúbicos de água.

2 — Tal quantidade de água conterà 0,00182grs de Fe203, ou calculando como Fe0,00127 gramas.

3 — A quantidade de raízes necessárias para fabricar essa quantidade de fécula, conterà princípios tânicos na quantidade de 0,0268 gramas.

De acôrdo com experiências que fizemos, tais quantidades de tanino e de ferro, diluídas em 1250 cc de água, produzem uma solução de côr azulada, suficientemente escura para manifestar-se e transmitir-se a mais de 10 gramas de um polvilho nela posto em suspensão e que inicialmente apresentava ótima coloração. Essa côr é retirada tenazmente pelo amido, não sendo eliminada por sucessivas lavagens. Submetido ao "test", um polvilho assim tratado deu uma côr arroxeadada bastante intensa.

Embora teóricamente exato, tal fato não ocorre certamente na prática, pois a maior parte dos princípios tânicos, cremos, é eliminada juntamente com o bagaço, permanecendo talvez uma pequena quantidade de efeito muito ligeiro ou mesmo sem efeito algum sobre a coloração. Se assim não fosse

não seria possível a obtenção dos produtos absolutamente claros, de vez que nenhuma fecularia elimina a casca, justamente a parte mais rica em tanino, dada a sua riqueza em fécula. Por outro lado, as operações de lavagem, descascamento, ralação e separação do bagaço, são relativamente rápidas, o que diminui ainda mais a probabilidade de o tanino influir na coloração. Além disso boa parte da água necessária na fábrica, só entra em contacto com o leite de fécula depois que o bagaço foi separado, diminuindo assim a quantidade de ferro, que contido na água é posto em presença do tanino e a parte da água que é utilizada no descascador-lavador só entra em contacto com a parte externa da casca.

Da mesma forma o HCN, queremos crer, não tem papel muito acentuado na aparência do polvilho, mesmo porque deve ser eliminado em grande parte com as sucessivas lavagens por que passa o leite de fécula. Uma única determinação por nós feita, de ácido cianídrico em polvilho, usando o método de **Liebig**, acusou um resultado de 0,0002 gramas por cento, quantidade que pode ser considerada como inexistente, de vez que o método não é suficientemente preciso para tais quantidades.

Tentativas também foram feitas para a determinação qualitativa de tanino no polvilho, usando-se o método descrito por **Godoy** (3), sempre com resultados negativos, seja por se encontrar em um estado tal que não permitiu a sua extração, seja por não existir realmente.

O ferro pode se apresentar na água sob forma férrica ou ferrosa. Em águas superficiais apresenta-se geralmente como óxido de ferro hidratado, sob forma coloidal, enquanto que em águas subterrâneas sua forma mais comum é a de carbonato. No solo o ferro encontra-se quase sempre sob forma de Fe_2O_3 insolúvel que pode entretanto ser reduzido a óxido ferroso o qual pela ação do ácido carbônico dará carbonato ferroso, solúvel em água. Quando exposto ao ar verifica-se uma oxidação que produz hidrato insolúvel.

Tais formas insolúveis podem ser adsorvidas fácilmente pelo amido em virtude de sua extrutura, sendo depois difficilima, senão impossivel, a sua remoção.

Para as águas que contém ferro em forma férrica os métodos comuns de coagulação e filtração são suficientes. Apresentando-se porém em forma ferrosa é necessário submeter a água a fortes aereações que o converterão á forma férrica insolúvel e mais fácilmente separável.

Nas indústrias de papel da mesma forma que em Fecularia e Amidonaria, o ferro tem maus efeitos, comunicando colorações amareladas ao papel branco e obscurecendo os papeis coloridos. Nestas indústrias o limite permitido de ferro é segundo Skinner (7) de máximo 0,2 partes por milhão.

Ainda com relação á influencia de lavagem queremos fazer notar que o "test" denominado pelos americanos "contaminação com casca e sujeira" apresenta resultados que acompanham via de regra os apresentados no "test" de coloração e tansparência. Uma grande "contaminação" quase sempre é acompanhada de u'a má coloração, fato que realça a influencia da lavagem, descascamento, peneiragens e lavagens na aparência do produto.

De tudo que ficou dito podemos, resumindo, dizer que :

Os polvilhos brasileiros não satisfazem às exigências do consumidor americano no que se refere á coloração que apresentam.

Em experiências feitas, verificou-se que o tanino e o ácido cianídrico da mandioca pouca influencia parecem ter na coloração da fécula.

Por outro lado tais experiências demonstraram que a qualidade da água empregada, o tempo decorrido entre a colheita das raízes e sua industrialização, e a melhor ou pior execução da lavagem e descascamento da matéria prima, influem decisivamente sôbre a côr do produto.

Portanto, para a obtenção de polvilhos sastisfatórios em aparência e côr, é necessário que :

1 — A água empregada seja de boa qualidade apresentando o menor teôr possivel de ferro.

2 — A operação de lavagem e descascamento seja esmeradamente executada.

3 — As raízes esperem, depois de colhidas, o menor tempo possível sua industrialização.

ABSTRACT

Brazilian starch does not satisfy exactly the american market, in what appearance and colour concern.

The researches have demonstrate that cassava tannin an hidrocyanic acid have little or no influence on the starch colour. This colour is, however, influenced by the quality of industrial water, by the time between plucking out the roots and its industrialization, and by the care must have in washing and peeling them.

To obtain starch which will satisfy in appearance and colour, it is necessary that :

1 — The industrial water must as little iron as possible.

2 — The washing and peeling be made carefully.

3 — The time between plucking out the roots and its industrialization must be as short as possible.

LITERATURA CONSULTADA

1 — FRITSCH, J. Em Fabrication de la féculé et de l'amidon dâpres les procedés les plus récents, pags. 365-368, 2.a ed., Jules-Rousset, 1906.

2 — CORRÊA, F. A. Acido cianídrico em algumas variedades de mandioca, Brangatia 7: 15-22. 1947.

- 3 — GODOY, J. M. **Em** Fecularia e Amidonaria, pags. 91, 134, 2.a ed., 1940.
- 4 — RADLEY, J. A. **Em** Starch and its derivatives, pag. 159, 2.a ed. Chapman & Hall Ltd, 1943.
- 5 — CASTRO, J. B. Ante projeto de classificação de polvilho para exportação, 1943, não publicado.
- 6 — VILLAVECCHIA, V. **Em** Química Analítica Aplicada, vol. I, pag. 46, 2.a ed., Gustavo Gili, 1944.
- 7 — TUCKER, E. C. e outros. **Em** The manufacture of pulp and paper, vol. IV, § 7, pag. 3-7, 3.a ed., Mc Graw Hill Boock Company, 1938.
- 8 — FLEMING, J. **Em** industrial water for pulp, paper and Paperboard manufacture, pag. 5-12. Tech. Assoc. of the Pulp and Paper Ind.
- 9 — WALTON, R. P. **Em** A comprehensive survey of Starch Chemistry. Vol. I, pag. 155, The chemical Catalog Company, 1928.
- 10 — MAERZ e PAUL. Dicionário de Cores — 1.a ed. Mc Graw Hill Book C., Inc. 1930.
- 11 — MENDES, C. T. Contribuição para o estudo da mandioca — Secretaria da Agricultura Ind. e Com. — Dir. Publ. Agr. 1940.