



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

ELIVALDO NUNES MODESTO JUNIOR

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE FOLHAS DE MANDIOCA (*Manihot
esculenta* Crantz) DURANTE TRATAMENTOS DE SECAGEM EM ESTUFA E
COCCÃO**

BELÉM PA

2018

ELIVALDO NUNES MODESTO JUNIOR

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE FOLHAS DE MANDIOCA (*Manihot
esculenta* Crantz) DURANTE TRATAMENTOS DE SECAGEM EM ESTUFA E
COCCÃO**

Apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal do Pará, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena

Co-orientador: Prof. Dr. Renan Campos Chisté

BELÉM - PA

2018

ELIVALDO NUNES MODESTO JUNIOR

CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE FOLHAS DE MANDIOCA (*Manihot
esculenta* Crantz) DURANTE TRATAMENTOS DE SECAGEM EM ESTUFA E COCÇÃO

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Rosinelson da Silva Pena
(PPGCTA/ITEC/UFPa) – Orientador

Prof. Dr. Renan Campos Chisté
(PPGCTA/ITEC/UFPa) – Co-orientador

Prof^a. Dr^a. Alessandra Santos Lopes
(PPGCTA/ITEC/UFPa) – Membro Interno

Dr^a. Laura Figueiredo Abreu
(EMBRAPA-CPATU) – Membro Externo

Dedico

Aos meus pais Elivaldo Nunes Modesto e Ruth Selma do Nascimento Muniz, meus irmãos Caio Enrick Ramos dos Santos e Joyce Raquyane do Nascimento Muniz, minha vó (*in memoriam*) Judith da Conceição, minha vó Maria dos Anjos e meu avô Orlando Modesto.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus pelo dom da vida e por estar ao meu lado em todos os momentos, me auxiliando e iluminando os caminhos que percorri e que ainda irei trilhar.

A minha família, meus pais Ruth Selma do Nascimento Muniz e Elivaldo Nunes Modesto, minha irmã Joyce Muniz e meu irmão Caio Enrick, pois sempre estiveram e sei que estarão comigo em cada novo passo que eu acreditar e decidir seguir e por saber que mesmo quando os pensamentos forem adversos nunca se permitirão deixar de me amar. Agradeço também a minha vó Judith da Conceição Nunes, que mesmo hoje não estando mais presente nesse plano de vida carnal eu sei e acredito que ela está sempre ao meu lado em cada passo que dou, pois sempre acreditou em mim mesmo nos momentos em que eu mesmo desacreditei e essa conquista também é uma forma de homenageá-la e agradecer a ela por todo gesto de amor e carinho dedicados a mim, mesmo após essa vida. A minha vó Maria dos Anjos Vaz do Nascimento que está comigo desde meu primeiro momento nesse mundo, por dedicar noites em claro junto a minha mãe e pelo amor que me tem, agradeço meu avô Orlando Modesto por ter gerado o meu maior exemplo de vida, meu pai e pelos seus gestos de amor e dedicação.

A meu orientador Professor Dr. Rosinelson da Silva Pena, por sua imensa dedicação e paciência comigo em cada etapa dessa pesquisa e por ter acreditado que eu seria capaz de realizá-la para que estivesse hoje concretizada e por antes de ser um excelente profissional, ser um exemplo de ser humano e por acreditar no potencial de cada um de seus orientados. A meu coorientador Professor Dr. Renan Campos Chisté, que também é um exemplo de dedicação e inspiração, obrigado por todo auxílio para que hoje eu pudesse estar concluindo mais uma missão nessa carreira profissional.

Agradeço também a um anjo que entrou de forma muito intrigante na minha vida, uma pequena senhorita de nome Juliana do Carmo Rodrigues, que no último dia das inscrições para o processo seletivo me ajudou e Deus permitiu que começássemos a tricotar uma amizade que sobreviveu e que espero que sobreviva por muito anos, pois somos a prova viva de que opostos se atraem e se dão muito bem.

A Brenda Brito, Mayara Galvão, Luan Milomes, Adriano Lucena e Jaqueline Moraes e Gilson Chagas, por motivos muito óbvios, que nem só de estudos vive o homem, mais ainda porque me ensinaram que não importava a situação, se um precisasse de ajuda o esquadrão

estava formado. Foram mais que amigos, foram pessoas singulares que entraram e de forma alguma eu deixarei sair da minha vida e quero que estejam certos do quanto sou grato a vocês.

A todos que de forma direta e indiretamente ajudaram a seu modo para que esse trabalho estivesse hoje concluído. Agradeço também a todos que entraram e saíram de minha vida, pois nada foi por acaso e independente de que suas passagens foram boas ou não, mas eu pude criar experiências, guardar lembranças e aprender com as lágrimas que também foram derramadas, tenham sido elas de tristeza ou alegria.

Elivaldo Nunes Modesto Junior

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

As folhas da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), além de serem utilizadas para a alimentação animal, na forma de silagem, feno, ou mesmo frescas, também são utilizadas na alimentação humana, na preparação de alimentos típicos das regiões Norte e Nordeste do Brasil. A mandioca apresenta os glicosídeos cianogênicos linamarina e lotaustralina em sua composição, que ao sofrerem hidrólise liberam o ácido cianídrico (HCN). O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da temperatura e do tempo de aplicação de processos térmicos sobre a degradação do HCN das folhas da mandioca, visando estabelecer condições de processamento para a obtenção de um produto seguro para o consumo humano. As folhas de mandioca utilizadas foram coletadas após seis meses de plantio em uma fazenda no município de Salvaterra (Marajó-PA). Nove variedades de folhas foram caracterizadas quanto aos parâmetros: umidade, pH, acidez total, cinzas, lipídeos totais, proteína bruta, atividade de água, carboidratos, valor energético total e teores de HCN. Entre as nove variedades, três foram submetidas à secagem e à cocção, em diferentes temperaturas, e a degradação térmica do HCN foi avaliada. As folhas das nove variedades de mandioca apresentaram características físico-químicas semelhantes e teores de HCN total entre 90,64 e 560,88 mg HCN/kg folha e de HCN livre entre 16,65 e 59,24 mg HCN/kg folha. Os resultados das secagens das folhas de mandioca mostraram que o aumento da temperatura aumenta a difusividade efetiva (D_{eff}) das folhas, facilitando a perda de água, e temperaturas superiores a 50 °C forem mais eficazes. Os estudos da degradação térmica do HCN mostraram que o processo de secagem e cocção foram eficazes na remoção do HCN total após 180 minutos. Foi observado um acentuado decréscimo no teor de HCN após 20 minutos de cocção, indicando que água no processo de cocção auxilia na volatilização do composto. Com relação ao HCN livre, a secagem foi mais eficaz que a cocção, exibindo altos percentuais de degradação (74,07%-92,19%).

Palavras-Chave: ácido cianídrico; cocção; cinética de degradação; processos térmicos; Secagem.

ABSTRACT

Cassava leaves (*Manihot esculenta* Crantz), despite their use in animal feeding as silage, hay, or raw material, they are commonly used for human consumption in regional dishes in the North and Northeast of Brazil. Cassava presents cyanogenic glycosides in its composition linamarin and lotaustralin, which release hydrocyanic acid (HCN) after hydrolysis. The goal of this work was to study the effect of temperature and time of thermal processes application on the degradation of HCN from cassava leaves in order to establish processing conditions to obtain a safe product for human consumption. The cassava leaves were collected after six months of cultivation in a cassava farm from Salvaterra (Marajó-PA). Nine varieties of cassava leaves were characterized regarding their moisture, pH, total acidity, ashes, total lipids, crude protein, water activity, carbohydrates, total energetic value and HCN contents. Among the nine varieties, three of them were submitted to drying process at different temperatures and the thermal degradation of HCN was studied under drying and boiling conditions.. The physicochemical characteristics of all studied cassava leaves were similar and total HCN content varied from 90.64-560.88 mg HCN/kg leaves (total HCN, wet basis) and free HCN 16.65-59.24 mg HCN/kg leaves (free HCN, wet basis). Concerning the drying process, the increase in the temperature increased the effective diffusivity (D_{eff}) of cassava leaves, which facilitates water loss; and temperatures above 50 °C are more effective. Thermal degradation studies of HCN showed that the drying and boiling processes were effective on total HCN removal after 180 minutes. Furthermore, a remarkable decrease in HCN contents was observed after 20 minutes of boiling, since the water facilitates HCN volatilization during the cooking process. Regarding free HCN, the drying method was more effective than cooking, showing high degradation percentages (74.07%-92.19%).

Keywords: Hydrocyanic acid; Boiling; Degradation Kinetics; Thermal processes; Drying.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química dos glicosídeos cianogênicos: linamarina ($C_{10}H_{17}NO_6$) e lotaustralina ($C_{11}H_{19}NO_6$).....	18
Figura 2 - Esquema da atuação das enzimas responsáveis pela formação do ácido cianídrico (HCN).....	20
Figura 3 - Folhas das variedades de mandioca estudadas: (A) Manipeba, (B) Tareza 1, (C) Tareza 2, (D) Pai Mané, (E) Pacajá, (F) Roxinha, (G) Macaxeira Amarela, (H) Folha Fina, (I) “Zolhuda”.....	24
Figura 4 - Curva analítica utilizada no cálculo do ácido cianídrico (HCN).....	26
Figura 5 - Curvas de secagem das folhas das diferentes variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (+) e 40 °C (○).	36
Figura 6 - Valores experimentais e curvas previstas pelo modelo de Page para a secagem das folhas das diferentes variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (+) e 40 °C (○).	41
Figura 7 - Valores experimentais e curvas previstas pelo modelo de Midili para a secagem das folhas das diferentes variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (+) e 40 °C (○).	42
Figura 8 - Valores experimentais normalizados e curvas previstas pelo modelo de Weibull para a degradação de HCN total, por secagem das folhas das variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (▽) e 40 °C (○).	45
Figura 9 - Valores experimentais normalizados e curvas previstas pelo modelo de Weibull para a degradação de HCN livre por secagem das folhas das variedades: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (▽) e 40 °C (○).....	48
Figura 10 - Valores experimentais normalizados e curvas previstas pelo modelo de Weibull para a degradação de HCN total das folhas das diferentes variedades de mandioca, por cocção: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 70 °C (□), 80 °C (○), 90 °C (△) e 100 °C (◇).	52
Figura 11 - Comportamento da degradação do HCN livre (■) e total (■) para a cocção das folhas de mandioca da variedade M1 a 70 °C (A), 80 °C (B), 90 °C (C) e 100 °C (D).....	54
Figura 12 - Comportamento da degradação do HCN livre (■) e total (■) para a cocção das folhas de mandioca da variedade M2 a 70 °C (A), 80 °C (B), 90 °C (C) e 100 °C (D).....	55

Figura 13 - Comportamento da degradação do HCN livre (■) e total (■) para a cocção das folhas de mandioca da variedade M3 a 70 °C (A), 80 °C (B), 90 °C (C) e 100 °C (D)..... 55

Figura 14 - Valores de HCN total (■) e livre (■) das folhas das variedades (M1, M2 e M3) de mandioca liofilizadas..... 58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos matemáticos usados nos ajustes aos dados de secagem das folhas de mandioca.....	28
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas das folhas das variedades de mandioca.....	33
Tabela 3 - Teor de ácido cianídrico (HCN) total e livre nas folhas das diferentes variedades de mandioca.....	35
Tabela 4 - Valores de difusividade efetiva (D_{eff}) para os processos de secagem das folhas das variedades de mandioca M1, M2 e M8, nas diferentes temperaturas.	37
Tabela 5 - Valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados de secagem das folhas de mandioca.....	39
Tabela 6 - Degradação do HCN total nas folhas das diferentes variedades de mandioca. M1, M2 e M8, nas diferentes temperaturas de secagem.	43
Tabela 7 - Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Weibull aos dados de degradação do HCN das folhas de mandioca, durante a secagem.....	44
Tabela 8 - Degradação do HCN livre nas folhas de mandioca das variedades M1, M2 e M8, em diferentes temperaturas de secagem.	46
Tabela 9 - Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Weibull aos dados de degradação do HCN livre nas folhas de mandioca, durante a secagem.	47
Tabela 10 - Degradação do HCN total nas folhas de mandioca das variedades M1, M2 e M8, em diferentes temperaturas de cocção.	49
Tabela 11 - Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Weibull aos dados da degradação do HCN total das folhas de mandioca, por cocção.....	51
Tabela 12 - Degradação do HCN livre nas folhas das variedades de mandioca M1, M2 e M8, em diferentes temperaturas de cocção.	53
Tabela 13 - Degradação do HCN total para as diferentes condições de secagem e cocção.	56
Tabela 14 - Degradação do HCN livre para as diferentes condições de secagem e cocção.	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. GERAL	17
2.2. ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1. MANDIOCA	18
3.2.1. Aspectos econômicos	18
3.2.2. Uso das folhas da mandioca	19
3.3. COMPOSTOS CIANOGENICOS	20
3.4. PROCESSO DE SECAGEM.....	21
3.5. DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN)	22
3.5.1. Cocção	22
3.5.2. Secagem.....	22
3.6. CINÉTICAS DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO	23
4. MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1. MATERIAL.....	24
4.2. MÉTODOS	25
4.2.1. Caracterização físico-química	25
4.2.2. Determinação do ácido cianídrico total e livre	26
4.2.3. Secagem das folhas de mandioca	27
4.2.4. Cálculo da difusividade efetiva da secagem.....	27
4.2.5. Modelagem matemática da secagem	28
4.2.6. Estudo de degradação do ácido cianídrico (HCN)	29
4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31

5.1.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FOLHAS DE MANDIOCA.....	31
5.2.	CINÉTICAS DE SECAGEM DAS FOLHAS DE MANDIOCA	35
5.3.	MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS DE SECAGEM.....	37
5.4.	DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN) POR SECAGEM	42
5.5.	DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN) POR COCÇÃO.....	49
5.6.	COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE SECAGEM E COCÇÃO	56
6.	CONCLUSÃO	59

1. INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma importante cultura em nível mundial devido a sua fácil propagação em diferentes ambientes, rusticidade e baixa exigência de fertilidade do solo (ALVES, 2002), o que a torna a terceira maior fonte alimentícia nas regiões tropicais, após o arroz e o milho (FAOSTAT, 2014). Esse é um motivo pelo qual a mandioca é amplamente cultivada por pequenos produtores; principalmente nos países em desenvolvimento (CAGNON; CEREDA; PANTAROTO, 2002; DALLAQUA; CORAL, 2002).

A parte aérea da mandioca pode ser utilizada na alimentação animal, na qual as folhas e hastes são utilizadas na forma de silagem, feno, ou mesmo frescas e, também, na alimentação humana, na preparação de alimentos típicos das regiões Norte e Nordeste do Brasil (CARDOSO et al., 2006). Por sua vez, nas folhas da mandioca são encontradas substâncias consideradas antinutritivas e/ou tóxicas, como: ácido cianídrico, compostos fenólicos, nitrato, ácido oxálico, saponinas, hemaglutinina e inibidores de tripsina (MELO et al., 2007; WOBETO et al., 2007).

Estudos foram realizados com as folhas de mandioca objetivando reduzir os níveis de substâncias antinutritivas e/ou tóxicas do produto, nos quais foram investigadas condições de secagem das folhas, a idade da planta e a cultivar, por serem fatores que influenciam tanto nos teores de nutrientes quanto de compostos bioativos (CORRÊA et al. 2004; SIMÃO et al., 2013). As folhas da mandioca apresentam variabilidade na composição, em função da variedade, da fertilidade do solo, do clima e da idade da planta, bem como do tempo de maturação no momento da colheita. De acordo com Ravindran (1992), as folhas da mandioca apresentam de 65 a 70% de umidade, 28 a 32% de proteína bruta, 12 a 16% de carboidratos, 1% de gordura, e minerais como cálcio e ferro.

A mandioca também apresenta na composição os glicosídeos cianogênicos linamarina e lotaustralina, que ao sofrerem hidrólise liberam o ácido cianídrico (HCN). A hidrólise ocorre pela ação da enzima linamarase, devido a danos mecânicos nos tecidos ou a perda da integridade fisiológica das plantas, como no caso do murchamento das folhas; ou ainda pela ação da β -glicosidase, no trato digestivo de animais (AGOSTINI, 2006). Uma característica química muito importante dos glicosídeos cianogênicos é a facilidade com que eles são hidrolisados, liberando o açúcar e a cianidrina, a qual é degradada dando origem ao HCN, que é o responsável pela toxicidade das folhas (ESSERS, 1994).

Muitos estudos sugerem que uma forma de promover a redução considerável do teor de HCN das folhas da mandioca, pode ser a combinação de processos simples como a secagem e

a cocção, que são os métodos mais utilizados na preparação das folhas para o consumo humano (LANCASTER; BROOKS, 1983; ESSERS, 1989; BOKANGA, 1994).

Considerando o fato de que as folhas de mandioca são amplamente comercializadas e consumidas na região Norte do Brasil, para a alimentação humana, na forma da maniçoba, um prato típico amplamente consumido no Estado do Pará, e devido a existência de dados incipientes na literatura científica sobre as cinéticas de degradação do HCN das folhas da mandioca, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de degradação do HCN, empregando diferentes operações de processamento como a secagem e a cocção, afim de obter um produto final seguro para o consumo humano.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Estudar o efeito da temperatura e do tempo de aplicação de processos térmicos sobre a degradação do HCN das folhas da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), visando estabelecer condições de processamento para a obtenção de um produto seguro para o consumo humano.

2.2. ESPECÍFICOS

- Caracterizar as folhas de diferentes variedades de mandioca utilizadas na produção de maniva, com ênfase no HCN;
- Obter as curvas de degradação térmica de compostos cianogênicos, na forma de HCN total e livre, das folhas da mandioca, submetidas a secagem e a cocção, em diferentes condições de temperatura;
- Modelar matematicamente os dados obtidos na cinética de degradação térmica do HCN das folhas da mandioca.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. MANDIOCA

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é amplamente cultivada em continentes tropicais e subtropicais, como a África, a Ásia e a América Latina, com produção estimada de 276,7 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2013). A importância econômica da mandioca como alimento e cultura industrial depende das suas raízes, devido a produção de amido (30 - 60% da matéria seca) e, portanto, é considerada como a segunda fonte de amido, após o milho (FAO 2013). Nos últimos trinta anos, a produção de mandioca no mundo dobrou de aproximadamente 118 milhões para 233 milhões de toneladas (BURNS et al., 2012), sendo estimada uma produção de aproximadamente 291 milhões de toneladas para 2020 (SCOTT; ROSEGRANT; RINGLER, 2000).

A mandioca é uma cultura temporária que faz parte do grupo das plantas cianogênicas, por apresentar na composição os glicosídeos cianogênicos linamarina e lotaustralina (Figura 1), capazes de liberar o ácido cianídrico (HCN), em condições específicas.

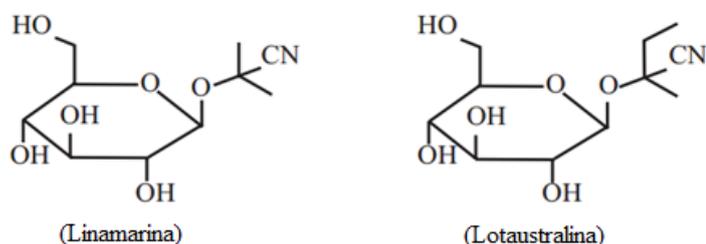


Figura 1 – Estrutura química dos glicosídeos cianogênicos: linamarina (C₁₀H₁₇NO₆) e lotaustralina (C₁₁H₁₉NO₆).

Embora a mandioca apresente na composição os referidos compostos cianogênicos, esta cultura apresenta grande variabilidade de uso, estendendo o seu aproveitamento tanto para a alimentação humana quanto para alimentação animal. Tanto as raízes, quanto as partes aéreas e as hastes da planta podem ser aproveitadas (CONAB, 2014).

3.2.1. Aspectos econômicos

O Brasil figura como um dos maiores produtores de mandioca e também como grande consumidor do produto. De acordo com o IBGE (2016), a estimativa da produção brasileira de

mandioca em 2016 alcançou 23,7 milhões de toneladas, com um aumento de 4,2% em relação a 2015. A produção deve crescer 11,8% na Região Norte, com destaques para o Pará (+3,1%), o Amazonas (+100,0%), o Amapá (+5,2%), o Acre (+3,1%) e Roraima (+0,9%), e 9,0% na Região Nordeste, com destaques para o Piauí (+59,2%), o Ceará (+70,4%), a Paraíba (+22,7%) e a Bahia (+13,0%).

A mandioca de mesa é comercializada e/ou consumida em todo o país, tanto *in natura*, quanto minimamente processada ou na forma pré-cozida e congelada (AGUIAR, 2011; CONAB, 2014). No estado do Pará, a mandioca é utilizada como principal fonte de carboidrato para uma significativa parcela da população, além de ter importância econômica para os municípios produtores e para o Estado, devido a sua comercialização na forma de farinha (CHISTÉ et al., 2007). A mandioca é uma cultura de grande demanda, devido ao crescimento da cadeia produtiva, que está diretamente vinculada ao setor industrial, pela produção da fécula e outros derivados da mandioca (SEBRAE, 2008). As folhas da mandioca por sua vez, são pouco aproveitadas principalmente por apresentarem alguns nutrientes de difícil digestão, tanto para humanos como para animais, ao que é atribuído a existência de poucos dados na literatura, em relação ao seu potencial econômico.

3.2.2. Uso das folhas da mandioca

As folhas da mandioca são consumidas em pelo menos 60% dos países da África subsaariana e em alguns países asiáticos, como a Indonésia, a Filipinas e a Malásia (BOKANGA, 1994; NGUDI; KUO; LAMBEIN, 2003; ACHIDI et al., 2005). As folhas da mandioca são consumidas, como fonte de vitaminas e minerais, por mulheres grávidas, em Serra Leoa e na Libéria, para aumentar produção de leite materno (AREGHEORE, 2012). No Brasil, para combater a desnutrição, o pó da folha da mandioca foi formulado como um suplemento alimentar “multimistura”, para ser utilizado principalmente por mulheres grávidas e crianças (CÂMARA; MADRUGA, 2001).

Embora as folhas da mandioca sejam uma fonte de nutrientes valiosos, elas também apresentam toxicidade, devido à presença de glicosídeos cianogênicos, e aos fatores antinutricionais, como os altos conteúdos em fibras, taninos, compostos fenólicos e ácido fítico, que reduzem a biodisponibilidade e a digestibilidade de nutrientes, e eventualmente podem ter efeitos tóxicos, dependendo do tipo de processamento e da quantidade consumida (WOBETO et al., 2007; MONTAGNAC; DAVIS; TANUMIHARDJO, 2009b). Bokanga (1994) relataram

que as folhas da mandioca com pecíolos têm um potencial cianogênico de 5 a 20 vezes maior que o parênquima da raiz.

3.3. COMPOSTOS CIANOGENICOS

Os glicosídeos cianogênicos são os compostos mais tóxicos presentes nas folhas da mandioca, sendo as três formas mais comuns: os glicosídeos cianogênicos, as cianidrinas e o HCN livre (MONTAGNAC; DAVIS; TANUMIHARDJO, 2009a; MONTAGNAC; DAVIS; TANUMIHARDJO, 2009b).

As enzimas linamarase e hidroxinitriliase são liberadas quando o tecido da planta é rompido por operações do processamento ou pela mastigação. A linamarase catalisa a hidrólise da linamarina à glicose e a cianidrinas, enquanto a hidroxinitriliase catalisa a hidrólise das cianidrinas a HCN e a uma propanona, de acordo com a Figura 2. A linamarase está localizada nas paredes celulares e no tecido foliar da mandioca e é responsável pela reação de formação do HCN nas plantas de mandioca (SANTANA et al., 2002).

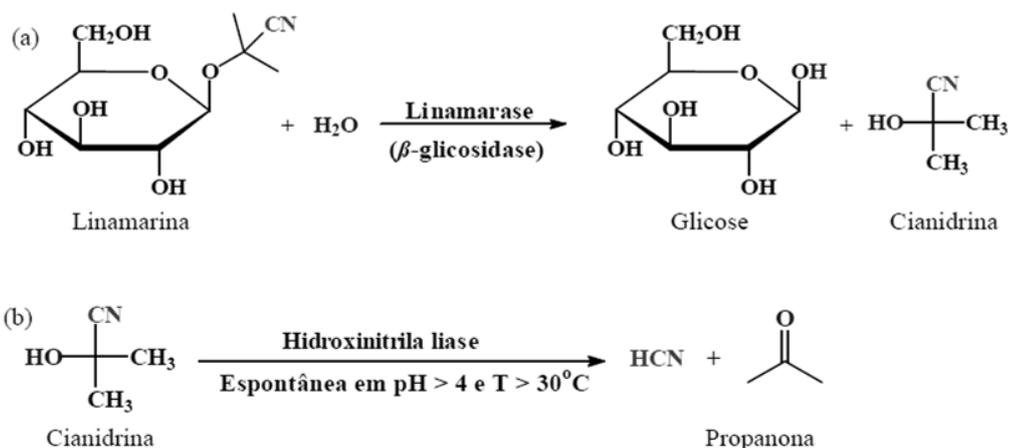


Figura 2 - Esquema da atuação das enzimas responsáveis pela formação do ácido cianídrico (HCN).

Fonte: Montagnac et al. (2009).

As linamarases provenientes de algumas plantas possuem especificidades de substrato tão amplas, que são designadas de β -glicosidase generalizadas e não de linamarase especificamente (TULL et al., 1991; YEOH; YEOH, 1994). A linamarase apresenta atividade máxima em pH entre 5,5 e 6,0 e temperaturas inferiores a 50 °C, e não apresenta atividade em

temperaturas superiores a 70 °C. Sua natureza e atividade em tecidos vegetais é significativa, pois influencia no grau de hidrólise dos glicosídeos cianogênicos durante o processamento e, conseqüentemente, nos níveis finais de glicosídeos (NAMBISAN, 1994).

O potencial de formação do HCN nas folhas da mandioca diminui como a idade da folha. Folhas jovens contêm níveis mais altos deste composto e quando maduras, os níveis reduzem para 50%. Nas folhas velhas a concentração é 70% menor, enquanto as folhas senescentes apresentam quantidades insignificantes (traços) de HCN (NAMBISAN; SUNDARESAN, 1994). O sabor amargo dos glicosídeos cianogênicos pode ser empregado como um alerta na alimentação e é utilizado popularmente para diferenciar a mandioca amarga (altos teores de HCN) da mandioca doce (baixos teores de HCN), embora não seja um método totalmente confiável (BURNS et al., 2010).

Nas folhas de mandioca o teor de cianeto varia de 53 a 1.300 mg HCN/kg em base seca – b.s. (SIRITUNGA; SAYRE, 2003; WOBETO *et al.*, 2007), e no parênquima da raiz de 10 a 500 mg HCN/kg (b.s.) (ARGUEDAS; COOKE 1982; DUFOUR 1988; SIRITUNGA; SAYRE 2003). O teor de HCN na mandioca difere entre variedades, sendo as raízes classificadas de acordo com a concentração de glicosídeos cianogênicos em: raízes não-amargas, quando apresentam uma concentração de glicosídeos cianogênicos menor que 100 mg HCN/kg base úmida (b.u.); raízes amargas, quando apresentam de 100 a 450 mg HCN/kg b.u.; e raízes muito amargas, quando apresentam uma concentração de glicosídeos cianogênicos superior a 450 mg HCN/kg b.u. (SUNDARESAN; NAMBISAN; ESWARI AMMA 1987). O teor de HCN na mandioca pode variar entre plantas de uma mesma variedade e entre raízes de uma mesma planta (COOKE, 1978).

3.4. PROCESSO DE SECAGEM

O objetivo de secar alimentos até atingir níveis de umidade suficientes para reduzir a ação de micro-organismos e reações bioquímicas deteriorantes é garantir melhorias na qualidade final do produto, bem como prolongar o armazenamento, reduzindo custos com aspectos relacionados à embalagem e ao transporte (PINTO; TOBINAGA, 1996; DOE, 1998; KROKIDA et al., 2003).

O secador mais simples é o secador de bandeja, ou estufa de secagem. Este tipo de secador é uma câmara onde o material é colocado em bandejas ou tabuleiros. É uma unidade de operação descontínua, normalmente usada para operações em pequena escala (FOUST et al., 1982). Embora o processo de secagem gere uma maior estabilidade ao produto, por um maior

período de estocagem, condições do processo acabam alterando parâmetros de qualidade do produto, tais como: dureza excessiva, degradação da cor, aroma e sabor (RATTI, 2001).

3.5. DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN)

Operações como a trituração, geralmente favorecem a liberação do HCN, por promoverem a completa ruptura das células vegetais da mandioca, o que permite o contato direto entre a linamarase (enzima) e a linamarina (glicosídeo cianogênico) (OKE 1994; CARDOSO et al., 2005). Os compostos potencialmente tóxicos da mandioca (glicosídeos cianogênicos, cianidrinas e HCN livre) apresentam toxicidades e respostas diferentes aos tratamentos e técnicas empregadas para a degradação do HCN (COOKE; MADUAGWU, 1978). Vários processos e condições tem sido estudados como vias de degradação do HCN, e cada um apresenta vantagens e limitações.

3.5.1. Cocção

Em uma prática comum, as folhas da mandioca são trituradas por aproximadamente 15 min e, em seguida são submetidas a um processo de fervura em água (cocção), em tempos que podem variar de 10 a 120 min; ou mais (LANCASTER; BROOKS, 1983; NGUDI; KUO; LAMBEIN, 2003; BRADBURY; DENTON, 2011). Nestas condições, o teor de compostos cianogênicos é reduzido em 63 a 73%. Por sua vez, quando as folhas são esmagadas (maceradas), em substituição à trituração, e em seguida à cocção é aplicada, podem ser eliminados até 97% dos glicosídeos cianogênicos, com a eliminação total da cianidrina e do HCN livre (MONTAGNAC; DAVIS; TANUMIHARDJO, 2009b). Cooke e Maduagwu (1978) observaram uma redução de 45 a 50% em glicosídeos e apenas níveis residuais de HCN livre e cianidrina em fatias de raízes de mandioca, após 25 min de cocção.

3.5.2. Secagem

Ao submeterem as raízes de mandioca à secagem em estufa, Cooke e Maduagwu (1978) observaram que um aumento da temperatura de secagem foi acompanhado por um aumento da retenção do HCN. Os autores observaram uma redução de HCN de 29% a 46 °C e de 10% a 80 °C. Por sua vez, Nambisan (1994) observaram reduções do cianeto de 45% a 50% e de 53% a 60% ao secarem raízes de mandioca com 10 mm de espessura, a 50 e 70 °C, respectivamente. Uma vez que as temperaturas de secagem estão convencionalmente acima do ponto de ebulição do HCN (26 °C), este é facilmente eliminado (MLIGI; BAINBRIDGE, 1994).

3.6. CINÉTICA DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO

Geralmente, as reações responsáveis pela degradação de compostos químicos, com a formação de produtos indesejáveis, são reações complexas, cujas etapas limitantes e produtos intermediários são de difícil determinação (TAOUKIS et al., 1997). Dentre os fatores que mais contribuem para a evolução de uma reação química, pode-se citar: a natureza dos reagentes e produtos, a concentração das espécies reagentes, o efeito da temperatura e a influência de agentes externos, denominados de catalisadores (ATKINS; JONES, 2001). Assim sendo, com o estudo da cinética de uma reação é possível estabelecer relações que são utilizadas para definir a ordem da reação.

O emprego da modelagem matemática aos experimentos de cinética permite a discussão de hipóteses, que visam elucidar as tendências gerais do sistema estudado, bem como fazer comparações quantitativas (LABUZA; RIBOH, 1982; CUNHA-SANTINO, 2003). Na reação de ordem zero a velocidade da reação é independente da concentração dos reagentes. Esta ocorre, frequentemente, em alimentos onde há limitação da difusão de certos participantes da reação. Por sua vez, a reação de primeira ordem, que depende da concentração dos reagentes, é a mais comum e bastante estudada em alimentos (VITALI; TEIXEIRA NETO, 2002). Na literatura os dados com relação a cinéticas de degradação de HCN em folhas da mandioca ou em produtos derivados são incipientes, sendo a maioria dos estudos apenas em relação as vias de degradação do ácido, em tempos e temperaturas específicas e não a melhor relação desse binômio na redução do HCN.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. MATERIAL

As folhas da espécie *Manihot esculenta* Crantz utilizadas na pesquisa foram coletadas após seis meses de plantio, em uma fazenda de mandioca, no município de Salvaterra (Marajó-PA). Foram coletadas nove variedades que são empregadas na produção de maniva, para o preparo da maniçoba (Figura 3). Após a coleta, as folhas foram armazenadas em sacos plásticos e transportadas até o Laboratório de Fontes Amiláceas da Universidade Federal do Pará (Belém-PA). Após a higienização (100 mg/L de hipoclorito de sódio por 10 min), as folhas de cada variedade foram acondicionadas sob vácuo e armazenadas a -18 °C, até o momento da utilização. As folhas das variedades de mandioca utilizadas no estudo foram identificadas por meio de exsicatas, pelo departamento de identificação botânica da Embrapa Amazônia Oriental – Belém, Pará.

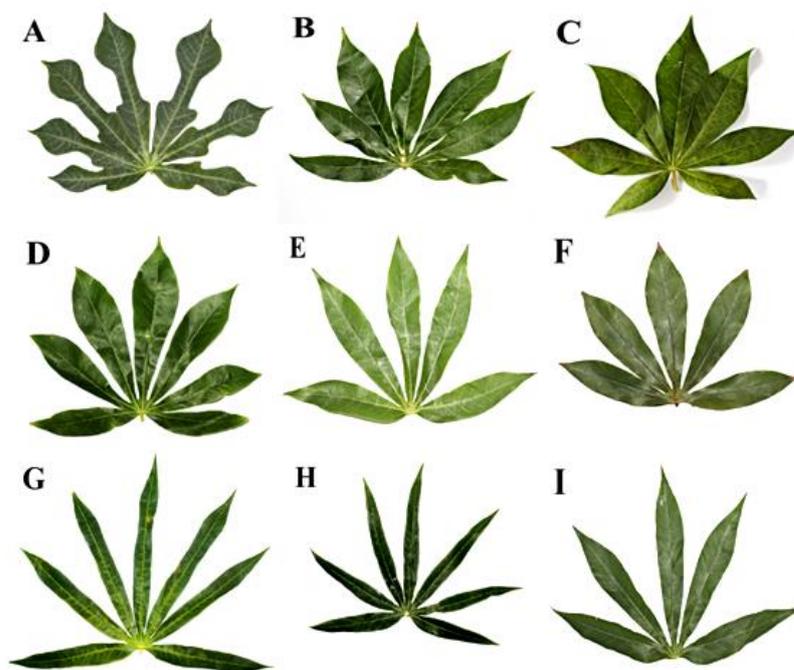


Figura 3 - Folhas das variedades de mandioca estudadas: (A) Manipeba, (B) Tareza 1, (C) Tareza 2, (D) Pai Mané, (E) Pacajá, (F) Roxinha, (G) Macaxeira Amarela, (H) Folha Fina, (I) “Zolhuda”.

Fonte: Autor (2018).

As variedades estudadas foram codificadas como M1 (Manipeba), M2 (Tareza 1), M3 (Tareza 2), M4 (Pai Mané), M5 (Pacajá), M6 (Roxinha), M7 (Macaxeira Amarela), M8 (Folha Fina) e M9 (Zolhuda).

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Caracterização físico-química

Umidade

A umidade foi determinada por secagem à pressão atmosférica em estufa a 105 °C, até peso constante, de acordo com o método nº 920.151 da AOAC (1997).

pH

A determinação do potencial hidrogeniônico (pH) foi realizada por medida direta em potenciômetro digital marca BEL Engineering, modelo W3B, conforme método nº 981.12 AOAC (1997).

Acidez total titulável

Foi determinada por titulação com NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem, de acordo com o método nº 942.15 AOAC (1997). O resultado foi expresso em mEq de NaOH/g da amostra.

Cinzas

O teor de cinzas foi determinado em mufla a 550±5 °C, até completa incineração da matéria orgânica da amostra, de acordo com o método nº 940.26 da AOAC (1997).

Lipídeos totais

Os lipídeos totais foram determinados por extração, em aparelho Soxhlet, com éter de petróleo, de acordo com o método nº 920.39 da AOAC (1997).

Proteína bruta

Para a determinação do teor de proteína bruta foi utilizado o método Kjeldhal, empregando o fator de conversão nitrogênio-proteína de 5,75; recomendado para proteínas vegetais. Para tal foi utilizado o método nº 920.152 descrito pela AOAC (1997).

Atividade de água

A determinação da atividade de água (a_w) foi realizada por medida direta, em equipamento Aqualab Series 4TE, na temperatura de 25 °C.

Carboidratos totais

O teor de carboidratos foi calculado por diferença, entre cem e a soma dos teores de umidade, cinzas, proteína e lipídios. O resultado foi expresso em gramas de carboidrato por 100 g do produto, de acordo com a FAO (2002).

Valor Energético Total

O valor energético total das folhas de mandioca foi calculado multiplicando os teores dos constituintes das folhas, sendo: proteínas e carboidratos por 4 kcal/g e lipídios por 9 kcal/g, de acordo com BRASIL (2005).

4.2.2. Determinação do ácido cianídrico total e livre

Para quantificar o ácido cianídrico (HCN) total e livre foi utilizada a metodologia proposta por Cooke (1978) e adaptada por Essers et al. (1993). A metodologia se baseia na reação de König, na qual o íon cianeto (CN^-) é oxidado a haleto de cianogênio cloroamina T ou N-clorosuccinimida. Este composto reage com o ácido isonicotínico para produzir um dialdeído, o qual acopla com aminas ou compostos com o grupamento metileno ativo, como o ácido dimetil-barbitúrico, para formar um complexo colorido, que é quantificado por espectrofotometria, em comprimento de onda de 605 nm. A curva analítica que foi utilizada para a quantificação foi construída na faixa de concentrações de 0,5 a 10,0 μg de HCN/mL, para cianeto total e livre, e está representada na Figura 4. As análises foram realizadas em triplicata.

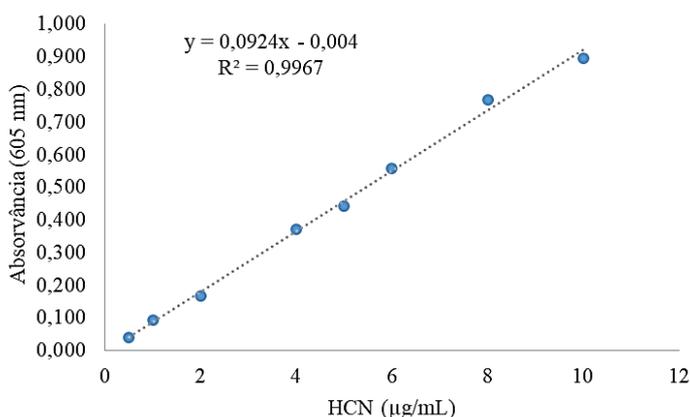


Figura 4 - Curva analítica utilizada no cálculo do ácido cianídrico (HCN).

4.2.3. Secagem das folhas de mandioca

As três variedades de folhas de mandioca que apresentaram os maiores teores de HCN foram selecionadas para os experimentos de secagem. As folhas foram trituradas em multiprocessador por 1 min e secas em estufa com circulação de ar forçado (Quimis - Q-316M5), nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C, até uma umidade de 10%. Para os experimentos de secagem foram utilizadas amostras com 10 g, as quais foram pesadas em balança analítica (Shimadzu, AY220), em recipientes de alumínio, com massa conhecida. As amostras foram pesadas a cada 10 min, nos primeiros 30 min; a cada 15 min, por 45 min; e a cada 30 min a partir do último tempo, até atingirem a massa correspondente a 10% de umidade, determinada por balanço de massa. Ao final do processo foi determinada a massa seca da amostra, por secagem em estufa a 105 °C. As curvas de secagem foram construídas baseadas na correlação entre a relação de umidade (MR) (Equação 2) e o tempo do processo.

$$MR = \frac{m - m_e}{m_i - m_e} \quad (2)$$

onde: MR = relação de umidade (adimensional); m, m_i e m_e = umidades no tempo t, inicial e no equilíbrio (g/100 g base seca – b.s.), respectivamente.

4.2.4. Cálculo da difusividade efetiva da secagem

Para o cálculo da difusividade efetiva da água no processo de secagem foi utilizada a equação que descreve a segunda lei de Fick para difusão, em estado não estacionário, a qual pode ser escrita como na Equação (3), em coordenadas cartesianas e na forma adimensional. As difusividades foram calculadas por regressão linear, levando em consideração a temperatura do ar de secagem e a espessura do leito de 0,5 mm.

$$\frac{\partial MR}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial MR}{\partial y} \right) \quad (3)$$

onde: D_{eff} = coeficiente de difusividade efetiva (m^2/s); t = tempo (min); y = coordenada retangular (m) e MR = relação de umidade (adimensional).

4.2.5. Modelagem matemática da secagem

Para a predição das curvas de secagem foram avaliados os ajustes de nove modelos matemáticos semi-empíricos, classicamente utilizados para descrever a cinética de processos de secagem em camada delgada (Tabela 1).

Tabela 1 - Modelos matemáticos usados nos ajustes aos dados de secagem das folhas de mandioca.

Modelo	Equação ^a	Nº de parâmetros
Newton	$MR = e^{-k \cdot t}$	1
Page	$MR = e^{-k \cdot t^n}$	2
Page Modificado	$MR = e^{-(k \cdot t)^n}$	2
Henderson e Pabis	$MR = a \cdot e^{-k \cdot t}$	2
Dois Termos Exponencial	$MR = a \cdot e^{-k \cdot t} + (1 - a) \cdot e^{-k \cdot a \cdot t}$	2
Logarítmico	$MR = a \cdot e^{-k \cdot t} + c$	3
Aproximação da difusão	$MR = a \cdot e^{-k \cdot t} + (1 - a) \cdot e^{-k \cdot b \cdot t}$	3
Midilli	$MR = b \cdot t + a \cdot e^{-k \cdot t^n}$	4
Dois Termos	$MR = a \cdot e^{-k_0 \cdot t} + b \cdot e^{-k_1 \cdot t}$	4

^aAkpınar, Bicer e Yildiz (2003).

O coeficiente de determinação (R^2) foi utilizado como critério primário para avaliar a adequação do modelo aos dados experimentais; mas, adicionalmente, foram utilizados os valores dos parâmetros qui-quadrado reduzido (χ^2) (Equação 4) e erro médio relativo quadrático (RMSE) (Equação 5), para confirmar a qualidade do ajuste.

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2}{N - n} \quad (4)$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{\text{exp},i} - MR_{\text{pre},i})^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

onde: $MR_{exp,i}$ e $MR_{pre,i}$ = relação de umidade obtida experimentalmente e predita pelo modelo, respectivamente; N = número medidas experimentais; n = número de parâmetros do modelo.

4.2.6. Estudo de degradação do ácido cianídrico (HCN)

Para a avaliação da degradação do HCN das folhas da mandioca foi levado em consideração o binômio tempo/temperatura. As folhas foram trituradas e submetidas a ensaios de cocção e de secagem em estufa, para a obtenção das cinéticas de degradação dos compostos cianogênicos, na forma de HCN total e livre.

Os ensaios de cocção foram realizados nas temperaturas de 70, 80, 90 °C, e na temperatura de ebulição ($\approx 100^\circ\text{C}$), em banho-maria (Marconi, N480D). Para tal, as amostras das folhas trituradas em multiprocessador (10 g) foram adicionadas em um volume de água destilada contida em um erlenmeyer, já na temperatura de trabalho, na proporção 1:5 (m/v, amostra/água). Após o tempo de aquecimento de cada experimento, procedeu-se com o resfriamento imediato da amostra, por adição de um volume de água destilada gelada ($\pm 10^\circ\text{C}$), correspondente a 5 partes para 1 da amostra (folhas trituradas), de modo a perfazer uma proporção final amostra/água de 1:10 (m/v). A temperatura da água gelada foi suficiente para cessar o processo de cocção, reduzindo a temperatura do sistema para $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Para estes ensaios, as determinações de HCN total e livre foram realizadas após 20, 30, 45, 60, 120 e 180 min de cozimento, e na amostra *in natura*, que correspondeu ao tempo zero.

No caso da secagem, os ensaios foram realizados nas temperaturas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C, e as quantificações do HCN total e livre foram realizadas nos tempos 0, 30, 45, 60 e 120 e 180 min. Para efeitos de comparação, as folhas trituradas da mandioca foram submetidas a um ensaio de liofilização, e as quantificações do HCN total e livre foram realizadas nas amostras liofilizada e não liofilizada.

Os dados obtidos no estudo da cinética de degradação térmica dos compostos cianogênicos das folhas de mandioca foram submetidos a ajuste matemático, utilizando o modelo de Weibull (Equação 6), o qual já foi aplicado no estudo de degradação de nutrientes como o ácido ascórbico (DEROSSI; DE PILLI; FIORE, 2010). Previamente foram testados modelos de ordem zero e um, os quais não apresentaram bons ajustes aos dados experimentais.

$$C/C_0 = \exp[-b(T)t^{n(T)}] \quad (6)$$

onde, C_0 e C são, respectivamente, a concentração de HCN no tempo zero e no tempo t ; $b(T)$ e $n(T)$ são os coeficientes da equação, dependentes da temperatura (T). $n(T)$ é o “Fator de forma”.

4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das análises físico-químicas (pH, umidade, acidez total, cinzas, lipídeos, proteínas e a_w) e das quantificações de HCN foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste complementar de comparação de médias de Tukey, com auxílio do programa estatístico Statistica 8.1. O mesmo programa foi utilizado para, por regressão não-linear, determinar os parâmetros modelo de Weibull, quando ajustado aos dados experimentais de degradação do HCN. Para avaliar a qualidade dos ajustes, foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2), o valor de P (que indica o percentual de significância do valor observado se é igual ou superior ao predito) e do erro médio relativo quadrático (RMSE).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FOLHAS DE MANDIOCA

Na Tabela 2 são apresentadas as médias dos valores obtidos para os resultados das análises físico-químicas realizadas nas folhas das nove variedades de mandioca estudadas. A umidade das folhas frescas variou de 68,70% a 72,80%, com diferença estatisticamente significativa entre as variedades ($p \leq 0,05$). Ravidran e Ravidran (1988) relataram um valor médio de 79,4% para a umidade de folhas de mandioca maduras. Por sua vez, Oni et al. (2011) encontraram valores de umidade superiores (88,44% a 90,10%), em folhas de quatro variedades de mandioca produzidas na África.

Os teores de proteína bruta das amostras apresentaram diferença significativa entre as variedades, com valores de 19,73 a 29,47% b.s.. Estes valores são próximos da faixa observada por Oni et al. (2011) (19,7 a 24,0% b.s.), para as folhas de quatro variedades de mandioca cultivadas na África. Por sua vez, Achidi et al. (2008) encontraram teores de proteína bruta de 33,8 e 37,4% b.s., para as folhas de dois cultivares de mandioca cultivadas na Nigéria.

O teor de lipídeos variou de 1,01 a 4,81% b.s. para as folhas das nove variedades de mandioca estudadas. Lancaster e Brooks (1983) encontraram valores de 3,5 e 6,8% b.s., para as folhas de duas variedades de mandioca e Achidi et al. (2008) observaram teores de lipídeos de 6,3 e 6,6% b.s, também para as folhas de dois cultivares de mandioca provenientes da Nigéria.

No caso das folhas de mandioca estudadas o teor de cinzas variou de 4,68 a 7,06% b.s. Achidi et al. (2008) encontraram teores de cinzas da mesma ordem de grandeza (5,68 e 6,13% b.s.), para as folhas de dois cultivares de mandioca. Os valores de cinzas do presente estudo são interessantes quando se leva em consideração que a análise é um indicativo para o teor de minerais presentes nas amostras analisadas. Porém alguns estudos na literatura obtiveram valores bem superiores, como no estudo de Oni et al. (2011), que reporta valores superiores para este constituinte (16,1, 16,0, 15,3 e 64,9 %), em folhas quatro variedades de mandioca.

Os teores de carboidratos apresentaram diferença significativa entre as amostras, com variação entre 66,10 e 72,06% b.s. Estes valores são próximos aos observados por Lancaster e Brooks (1983), que encontraram valores de 48,4% a 64,7 b.s. de carboidratos em dois cultivares de mandioca da África. Ravindran e Ravindran (1958) encontraram valores entre 38,2 e 45,8 % b.s. ao avaliarem folhas de mandioca em diferentes estádios de maturação.

As divergências observadas entre os valores obtidos e os dados apresentados na literatura podem ser justificadas pela grande variabilidade de cultivares de mandioca estudadas, além de fatores extrínsecos às folhas, como clima, localidade, forma de cultivo e solo, que interferem diretamente nas características físico-químicas do produto.

Tabela 2 - Propriedades físico-químicas das folhas das variedades de mandioca.

Parâmetros	Variedades								
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9
Umidade ¹	71,47±0,29 ^b	71,32±0,06 ^{bc}	70,79±0,16 ^{cd}	72,80±0,11 ^a	68,70±0,13 ^g	70,69±0,27 ^{de}	69,24±0,16 ^f	72,28±0,11 ^a	70,20±0,27 ^e
Proteínas ²	23,41±0,01 ^c	19,75±0,05 ^d	23,65±0,06 ^b	22,66±0,01 ^e	19,73±0,05 ^g	21,33±0,06 ^g	29,47±0,05 ^a	26,94±0,06 ^f	24,52±0,04 ^f
Lipídeos ²	4,81±0,01 ^b	4,18±<0,01 ^{bc}	3,31±<0,01 ^{bc}	1,01±0,07 ^d	3,92±0,07 ^b	1,19±0,11 ^d	3,12±0,03 ^c	3,23±0,02 ^c	2,95±0,02 ^c
Cinzas ²	5,98±0,33 ^a	5,62±0,02 ^a	5,73±0,04 ^a	5,84±0,08 ^a	6,05±0,05 ^a	5,70±0,02 ^a	7,06±0,07 ^a	6,06±0,08 ^a	4,68±0,01 ^a
Carboidratos ²	66,10±0,01 ^d	71,33±0,08 ^{bc}	68,12±0,11 ^c	58,73±0,29 ^f	72,06±0,28 ^a	70,15±0,14 ^{bc}	61,86±0,14 ^d	64,17±0,19 ^e	69,00±<0 ^b
a _w	0,98±<0,01 ^a	0,98±<0,01 ^a	0,98±<0,01 ^a	0,98±<0,01 ^a					
pH	5,52±0,01 ^c	5,69±0,02 ^b	5,69±0,01 ^b	5,11±0,03 ^e	5,40±0,01 ^d	5,71±0,03 ^b	5,36±0,01 ^d	5,55±0,01 ^c	5,89±0,02 ^a
Acidez total ³	4,24±0,05 ^a	3,43±0,11 ^b	3,03±0,11 ^{bcd}	3,03±<0,01 ^b	3,24±0,11 ^b	2,83±0,11 ^c	4,85±0,11 ^a	2,32±0,14 ^d	2,22±<0,01 ^d
Valor energético total (kcal/100g) ²	397,89±0,12 ^c	399,17±0,14 ^c	395,57±0,67 ^c	463,40±1,86 ^a	395,50±0,35 ^a	396,19±<0,01 ^c	385,94±0,54 ^b	391,92±0,29 ^d	396,85±<0,01 ^b

¹g/100 g base úmida²g/100 g base seca³mEq NaOH/100g folhas frescas

M1 - Manipeba, M2 - Tareza 1, M3 - Tareza 2, M4 - Pai Mané, M5 - Pacajá, M6 - Roxinha, M7 - Macaxeira Amarela, M8 - Folha Fina e M9 - Zolhuda.

Os resultados foram expressos como média ± desvio padrão (n =3).

Médias seguidas por letras distintas na mesma linha diferem entre si (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

O valor de a_w observado para as folhas das nove variedades de mandioca foi de 0,98, não sendo observada diferença estatisticamente significativa ($p > 0,05$) para este parâmetro. Para classificar um alimento como estável microbiologicamente, a a_w deve ser inferior a 0,60; o que geralmente é observado por alimentos desidratados (LABUZA, 1980). Logo, as folhas estarão mais susceptíveis à deterioração caso não sejam armazenadas adequadamente. Os valores de pH observados (5,11 a 5,89) indicam que a folha da mandioca é um produto com baixa acidez. Padmaja (1989) encontrou valores de pH nas folhas frescas de mandioca na faixa de 5,9 a 6,1; valores estes próximos ao encontrado no presente estudo.

Em relação a acidez, os valores observados (2,22 a 4,85 mEq NaOH/g folhas frescas) são atribuídos a presença de ácidos orgânicos nas folhas da mandioca e a acidez observada nas folhas pode ser correlacionada com a produção do HCN no tecido vegetal.

Os valores de valor energético total (VET) apresentaram diferença significativa entre as amostras, variando de 385,94 a 397,89 kcal nas folhas das diferentes variedades de mandioca. Por não haver esse parâmetro calculado nos estudos da literatura para folhas de mandioca, a caracterização físico-química de alguns autores permite com seus resultados que esse valor seja calculado como nos estudos de Achidi et al. (2008), que encontraram valores de 334,7 e 336,6 kcal (b.s.) em folhas cultivadas na Nigéria. No entanto, Lancaster e Brooks (1983) encontraram valores de 389,1 a 397 kcal b.s. para folhas de mandioca; valores estes próximos ao do presente estudo.

A Tabela 3 apresenta os teores de HCN para as folhas das variedades de mandioca estudadas. Os teores de HCN total encontrados nas folhas das diferentes variedades de mandioca (90,64 – 560,88 mg HCN/kg base úmida – b.u.) são considerados valores elevados, enquanto as concentrações de HCN livre (16,65 – 60,50 mg HCN/kg b.u.) são mais baixas.

Wobeto et al. (2004) encontraram concentrações de HCN total na faixa de 174,68 a 435,28 mg HCN/kg b.u. em cinco cultivares de mandioca, enquanto Oliveira et al. (2012) observaram um teor médio de 543,45 mg HCN/kg b.u., para HCN total, em folhas de mandioca coletadas 90 dias após o plantio. Estes valores estão de acordo com os valores observados para as folhas das variedades de mandioca estudadas. De acordo com Bokanga, (1994) e Nambisan e Sundaresan (1994), o córtex da raiz e as folhas maduras da mandioca são, em geral, as partes da planta que apresentam as maiores concentrações de HCN, que podem variar de 900 a 2000 mg/kg b.u.

Tabela 3 - Teor de ácido cianídrico (HCN) total e livre nas folhas das diferentes variedades de mandioca.

Variedades	mg de HCN/kg*	
	Total	Livre
M1	424,68 ± 102,21 ^b	59,24 ± 5,77 ^{ab}
M2	560,88 ± 42,34 ^a	44,03 ± 4,40 ^{abc}
M3	163,71 ± 19,29 ^{cd}	43,62 ± 4,48 ^{abc}
M4	103,74 ± 14,15 ^d	27,94 ± 2,53 ^{bc}
M5	156,30 ± 5,72 ^{cd}	42,09 ± 4,47 ^{abc}
M6	95,99 ± 21,74 ^d	39,22 ± 2,82 ^{abc}
M7	132,96 ± 52,89 ^{cd}	16,65 ± 1,12 ^d
M8	230,02 ± 24,77 ^c	60,50 ± 6,34 ^a
M9	90,64 ± 19,11 ^d	29,01 ± 3,19 ^{abc}

*Resultados em base úmida. Os resultados foram expressos como média ± desvio padrão (n = 3). Médias seguidas por letras distintas na mesma coluna diferem entre si (teste de Tukey, $p \leq 0,05$). Variedades: M1 - Manipeba, M2 - Tareza 1, M3 - Tareza 2, M4 - Pai Mané, M5 - Pacajá, M6 - Roxinha, M7 - Macaxeira Amarela, M8 - Folha Fina e M9 - Zolhuda.

Entre as variedades de mandioca estudadas, aquelas cujas folhas apresentam os teores mais elevados de HCN total foram as variedades M1 (424,68 mg HCN/kg b.u.), M2 (560,88 mg HCN/kg b.u.) e M8 (230,02 mg HCN/kg b.u.), valores estes que indicam potencial tóxico maior que as demais. A variedade M1 é cultivada por pequenos agricultores no estado do Pará, por ser popularmente utilizada na obtenção da maniva para produção da maniçoba, um prato típico da culinária da região norte. De acordo com Halstrom e Moller (1945), a dose letal de HCN para humanos varia de 0,5 a 3,5 mg HCN/kg de peso corporal. Desta forma, para atingir a dose letal mínima, um indivíduo de 80 kg teria que ingerir 71,3 g das folhas da variedade M2 e 173,9 g das folhas da variedade M8, *in natura*.

5.2. CINÉTICAS DE SECAGEM DAS FOLHAS DE MANDIOCA

A Figura 5 apresenta as curvas de secagem nas diferentes temperaturas (40 a 80 °C), para as folhas das três variedades de mandioca que apresentaram os maiores teores de HCN. De maneira geral, as curvas de secagem apresentaram comportamento semelhante, porém as folhas da variedade M1 demandaram maiores tempos de secagem, independente da temperatura

empregada. É possível verificar também que a secagem das folhas de mandioca é mais eficaz em temperaturas a partir de 50 °C.

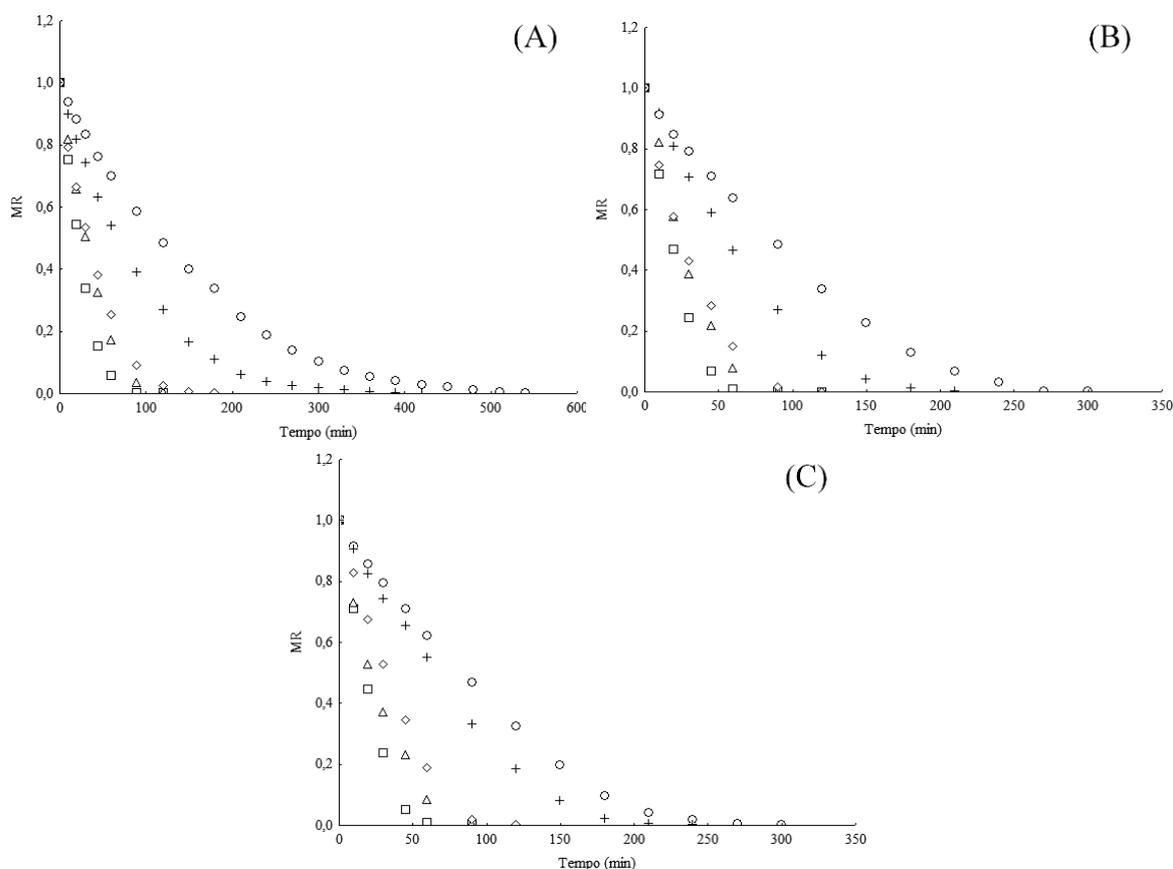


Figura 5 – Curvas de secagem das folhas das diferentes variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (+) e 40 °C (○).

A Tabela 4 apresenta os valores da difusividade efetiva (D_{eff}), para os processos de secagem das folhas das diferentes variedades de mandioca, nas diferentes temperaturas. Os valores de D_{eff} confirmam que, independente da variedade, o aumento da temperatura favoreceu a perda de água, e que esse efeito foi mais significativo para temperaturas superiores a 50 °C. Adicionalmente, os menores valores de D_{eff} para as folhas da variedade M1 confirmam que para esta variedade as taxas de secagem foram inferiores, podendo este comportamento estar ligado com as peculiaridades morfológicas das folhas.

Tabela 4 - Valores de difusividade efetiva (D_{eff}) para os processos de secagem das folhas das variedades de mandioca M1, M2 e M8, nas diferentes temperaturas.

Temperatura de secagem (°C)	Variedades/Difusividade efetiva		
	M1	M2	M8
	D_{eff} ($10^9 \text{ m}^2/\text{s}$)	D_{eff} ($10^9 \text{ m}^2/\text{s}$)	D_{eff} ($10^9 \text{ m}^2/\text{s}$)
40	1,15	1,67	1,77
50	1,93	2,55	2,23
60	3,88	5,05	4,32
70	4,48	5,67	5,83
80	6,32	7,73	7,97

Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Fina.

Segundo Goneli et al. (2014), o aumento da temperatura de secagem promove a redução da viscosidade da água, a qual é considerada como um parâmetro da medida da resistência de um fluido. A diminuição da viscosidade favorecer a difusão da água que se encontra nos capilares das folhas. O aumento da D_{eff} com o aumento da temperatura de secagem pode também ser atribuído ao aumento da intensidade das vibrações das moléculas de água, o que promove o aumento da difusão da água. Reis et al. (2011) observaram o aumento de D_{eff} com a temperatura, para o processo de secagem da pimenta Cumarí do Pará; Barbosa et al. (2007) obtiveram valores para D_{eff} de $2,91 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 40°C , $5,23 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 50°C , $7,14 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 60°C , $10 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 70°C e $11,71 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ a 80°C , para a secagem das folhas de erva-cidreira-brasileira, em um secador de bandeja. Estes valores são aproximadamente 1.000 vezes inferiores aos observados para a secagem das folhas de mandioca, indicando que no caso das folhas de mandioca a resistência à difusão da água é bem superior.

5.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DAS CURVAS DE SECAGEM

Os valores dos parâmetros estatísticos, coeficiente de determinação (R^2), qui-quadrado reduzido (χ^2) e erro médio relativo quadrático (RMSE), utilizados para avaliar os ajustes dos modelos matemáticos aos dados de secagem das folhas da mandioca, nas diferentes condições experimentais, são apresentados na Tabela 5.

Em todas as condições estudadas foram observados valores de $R^2 > 0,95$, para os ajustes de todos os modelos, o que de acordo com Kashaninejad et al. (2007), indica que os modelos

descrevem bem os processos de secagem estudados. Adicionalmente, valores de $\chi^2 < 0,005$ e $RMSE < 0,07$ confirmam que, de maneira geral, todos os modelos se mostraram capazes de prever com boa precisão as cinéticas de secagem das folhas de mandioca, no domínio experimental. Porém, os modelos de Page ($R^2 > 0,99$; $\chi^2 < 1,11 \times 10^4$ e $RMSE < 0,01$) e de Midilli ($R^2 > 0,99$; $\chi^2 < 0,63 \times 10^4$ e $RMSE < 0,01$) foram os que melhor se ajustaram a todas condições estudadas, o que pode ser observado nas Figura 6 e 7. O modelo de Page é biparamétrico, enquanto o modelo de Midilli apresenta quatro parâmetros. Assim, por ser de mais fácil solução matemática, o modelo de Page é o recomendado para a predição do processo de secagem das folhas de mandiocas, nas condições estudadas.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados de secagem das folhas de mandioca.

Modelo	T (°C)	M1			M2			M8		
		R ²	$\chi^2 \times 10^4$	RMSE	R ²	$\chi^2 \times 10^4$	RMSE	R ²	$\chi^2 \times 10^4$	RMSE
Newton	80	0,987	18,1	0,039	0,982	25,8	0,047	0,980	0,29	0,049
	70	0,987	16,3	0,038	0,980	0,28	0,049	0,994	7,37	0,025
	60	0,994	5,49	0,023	0,994	7,66	0,025	0,997	0,30	0,051
	50	0,996	1,72	0,012	0,978	0,19	0,041	0,975	0,35	0,056
	40	0,993	1,95	0,013	0,979	0,11	0,032	0,977	0,32	0,054
Page	80	0,999	1,45	0,010	0,998	2,12	0,012	0,998	2,32	0,012
	70	0,998	2,10	0,012	0,999	1,44	0,010	0,997	4,20	0,017
	60	0,997	3,35	0,016	0,996	5,44	0,020	0,996	5,92	0,021
	50	0,999	0,85	0,008	0,997	2,81	0,150	0,995	7,22	0,024
	40	0,997	1,11	0,010	0,994	5,56	0,021	0,994	8,03	0,026
Page Modificado	80	0,999	1,45	0,010	0,998	2,12	0,012	0,999	2,32	0,012
	70	0,998	2,10	0,012	0,999	1,44	0,010	0,997	4,20	0,017
	60	0,997	3,35	0,016	0,996	5,44	0,020	0,996	5,92	0,021
	50	0,999	0,85	0,008	0,997	2,81	0,150	0,995	7,22	0,024
	40	0,997	1,11	0,010	0,994	5,56	0,021	0,994	8,03	0,026
Henderson e Pabis	80	0,988	18,2	0,0369	0,984	0,26	0,044	0,982	0,31	0,047
	70	0,990	15,1	0,0348	0,984	0,026	0,044	0,994	8,05	0,024
	60	0,994	6,34	0,0225	0,994	8,61	0,025	0,981	0,29	0,047
	50	0,996	1,74	0,0124	0,984	0,15	0,036	0,980	0,31	0,050
	40	0,994	1,91	0,0131	0,982	0,11	0,031	0,981	0,28	0,049
Dois Termos Exponenciais	80	0,998	2,26	0,0130	0,997	4,32	0,018	0,997	4,81	0,018
	70	0,998	2,78	0,0149	0,998	2,05	0,012	0,997	4,06	0,017
	60	0,997	2,85	0,0150	0,996	5,01	0,019	0,994	8,09	0,024
	50	0,999	0,55	0,0072	0,996	2,66	0,014	0,994	9,45	0,028
	40	0,997	0,67	0,0078	0,993	4,70	0,020	0,993	9,86	0,029

Tabela 5 - Valores dos parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos aos dados de secagem das folhas de mandioca. (*Continuação*)

Modelo	T (°C)	M1			M2			M8		
		R ²	$\chi^2 \times 10^4$	RMSE	R ²	$\chi^2 \times 10^4$	RMSE	R ²	$\chi^2 \times 10^4$	RMSE
Logarítmico	80	0,992	2,71	0,013	0,988	5,18	0,018	0,989	6,01	0,018
	70	0,993	3,18	0,014	0,990	2,46	0,012	0,997	4,87	0,017
	60	0,997	3,25	0,015	0,998	6,02	0,019	0,994	9,70	0,024
	50	0,998	0,67	0,007	0,995	3,99	0,017	0,993	0,10	0,028
	40	0,998	0,70	0,007	0,996	5,13	0,020	0,994	8,76	0,026
Aproximação da Difusão	80	0,998	2,00	0,011	0,998	3,96	0,015	0,997	4,75	0,016
	70	0,998	2,99	0,013	0,998	2,05	0,011	0,997	4,52	0,016
	60	0,998	2,95	0,014	0,995	5,06	0,018	0,995	8,06	0,022
	50	0,999	0,55	0,006	0,997	3,31	0,015	0,995	8,74	0,025
	40	0,998	0,67	0,007	0,994	4,68	0,019	0,994	9,11	0,026
Midili	80	0,999	1,93	0,009	0,998	2,97	0,012	0,998	3,35	0,011
	70	0,998	1,74	0,010	0,999	1,95	0,009	0,998	4,51	0,015
	60	0,998	3,01	0,013	0,982	3,99	0,014	0,997	4,89	0,015
	50	0,999	0,63	0,007	0,998	1,72	0,010	0,997	4,91	0,018
	40	0,998	0,48	0,006	0,998	2,39	0,013	0,997	4,38	0,017
Dois Termos	80	0,988	3,39	0,013	0,984	6,48	0,018	0,982	8,01	0,018
	70	0,990	3,74	0,014	0,984	3,07	0,012	0,998	6,09	0,017
	60	0,994	3,80	0,015	0,994	7,52	0,019	0,995	0,12	0,024
	50	0,996	0,67	0,007	0,984	4,56	0,017	0,994	0,11	0,028
	40	0,994	0,74	0,007	0,982	5,64	0,020	0,995	8,00	0,023

Barbosa et al. (2007) secaram, em leito fixo, as folhas de erva-cidreira-brasileira, em temperaturas entre 40 e 80°C, e observaram que os modelos de Page e Midilli também foram os que melhor representaram as cinéticas de secagem do produto. Em trabalhos de secagem de outras espécies como: a carqueja, em secador de bandeja (Radunz et al., 2011); as folhas de fruta-de-lobo, em leito fixo (Prates et al. 2012); a *Gundelia tourneforti* L., em camada delgada (Evin, 2012); as folhas de capim-limão, em secador de bandeja (Martinazzo et al., 2007); e as folhas de manjericão, por infra vermelho (Reis et al. 2012), os autores observaram que o modelo de Midilli foi o que melhor representou as curvas de secagem dos produtos. De acordo com Goneli et al. (2014), o modelo de Midilli se ajusta bem aos dados de secagem de folhas, pois para estes tipos de produto o processo de secagem se dá por uma rápida perda de água no primeiro estágio do processo, como foi observado para as folhas da mandioca, especialmente para temperaturas superiores a 50 °C (Figuras 6 e 7).

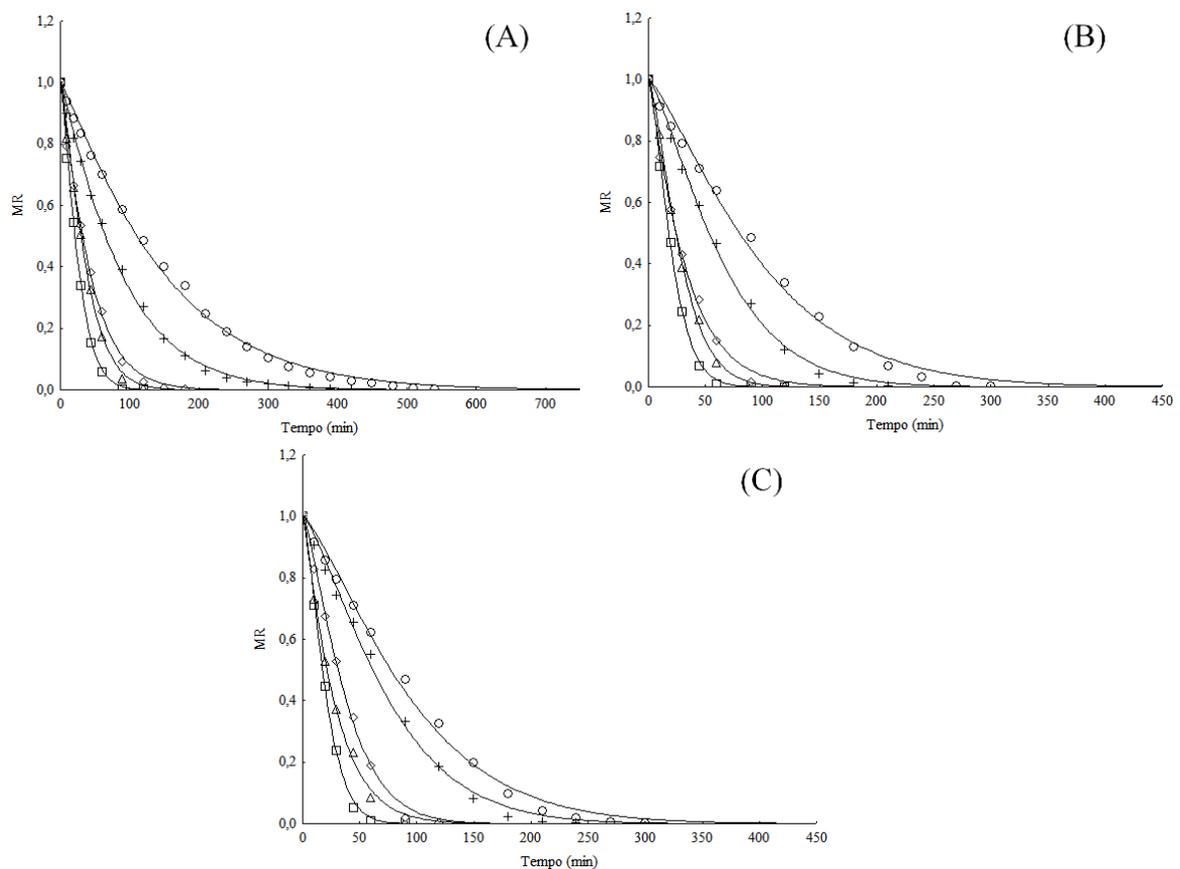


Figura 6 - Valores experimentais e curvas previstas pelo modelo de Page para a secagem das folhas das diferentes variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (+) e 40 °C (○).

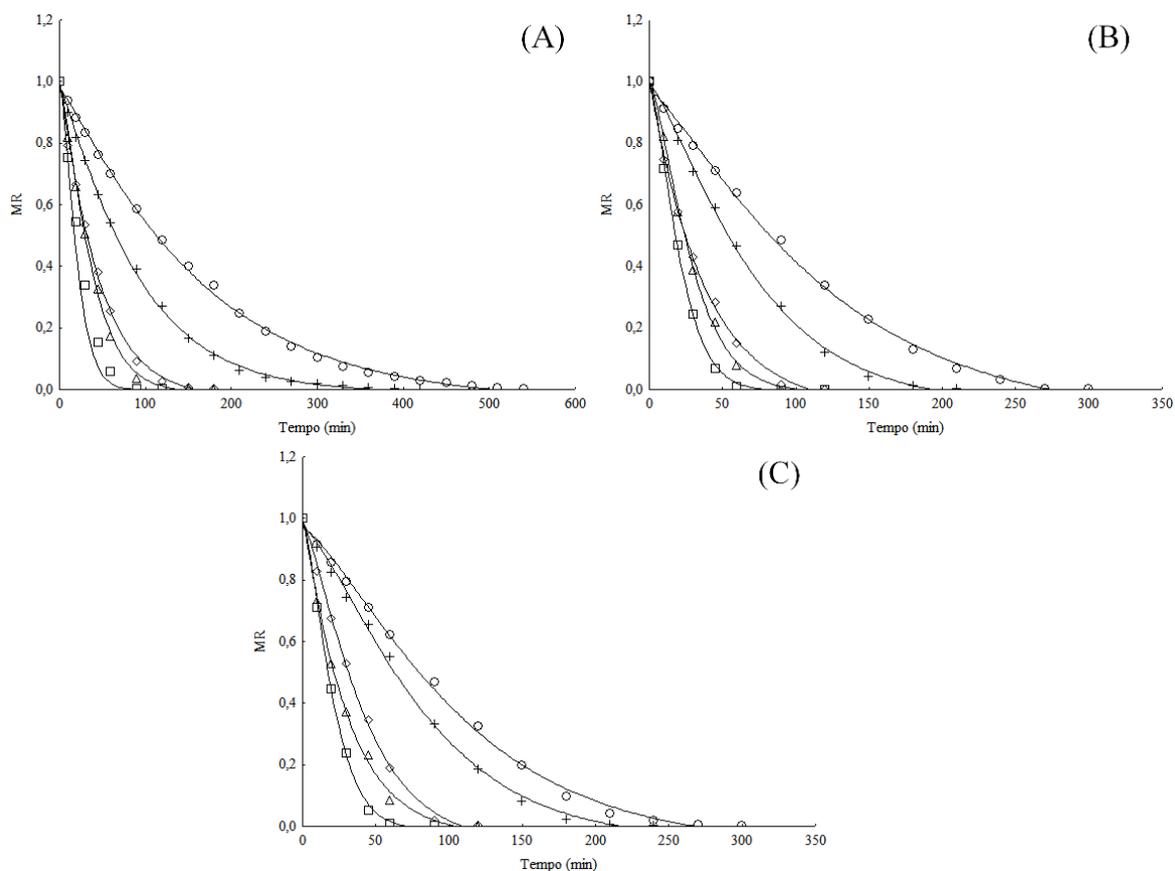


Figura 7 - Valores experimentais e curvas previstas pelo modelo de Midili para a secagem das folhas das diferentes variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (+) e 40 °C (○).

5.4. DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN) POR SECAGEM

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos nos experimentos de degradação do HCN das folhas de mandioca das variedades M1, M2 e M8, submetidas a diferentes temperaturas de secagem.

Tabela 6 - Degradação do HCN total nas folhas das diferentes variedades de mandioca. M1, M2 e M8, nas diferentes temperaturas de secagem.

Tempo (min)	mg/kg de HCN*				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
M1					
0	903,82±128,94 ^a	903,82±128,94 ^a	903,82±128,94 ^a	1022,14±73,87 ^a	930,39±85,87 ^a
30	316,63±4,53 ^b	296,96±28,02 ^b	318,61±34,64 ^b	155,83±4,06 ^b	201,23±9,17 ^b
60	285,69±19,28 ^b	290,262±24,18 ^b	306,12±2,64 ^b	132,81±2,83 ^b	150,21±7,80 ^b
120	279,15±0,94 ^b	273,63±6,62 ^b	261,80±27,19 ^b	94,08±11,88 ^b	109,51±0,62 ^b
180	271,31±10,18 ^b	211,75±6,89 ^b	268,04±2,21 ^b	94,55±10,34 ^b	106,32±30,65 ^b
M2					
0	1538,26±7,13 ^a	1874,79±113,42 ^a	1540,21±152,81 ^a	1550,62±144,48 ^a	1250,35±116,18 ^a
30	417,19±26,34 ^b	445,81±5,75 ^b	415,54±36,30 ^b	460,09±18,06 ^b	180,60±27,51 ^b
60	386,53±28,66 ^b	394,80±41,73 ^b	404,97±0,52 ^b	423,80±2,69 ^b	138,95±22,93 ^b
120	385,02±32,52 ^b	401,07±14,91 ^b	357,05±11,17 ^b	361,70±14,48 ^b	112,29±6,26 ^b
180	380,33±7,50 ^b	410,01±10,41 ^b	334,79±5,96 ^b	379,33±30,86 ^b	73,77±16,42 ^b
M8					
0	1978,75±96,33 ^a	1978,75±96,33 ^a	1978,75±96,33 ^a	1853,71±100,87 ^a	1853,71±100,87 ^a
30	477,95±0,98 ^b	433,36±3,69 ^b	441,25±0,20 ^b	282,52±15,67 ^b	311,75±2,54 ^b
60	461,05±5,84 ^b	409,86±3,91 ^b	395,71±16,44 ^b	264,73±7,80 ^b	239,66±19,99 ^b
120	467,00±17,78 ^b	396,80±4,83 ^b	384,09±0,34 ^b	210,94±6,67 ^b	184,92±30,17 ^b
180	447,36±6,29 ^b	408,61±0,25 ^b	373,38±11,98 ^b	229,23±28,22 ^b	156,48±7,88 ^b

*Resultados em base seca. Os resultados são expressos como média ±desvio padrão (n =3).

Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Fina.

Médias seguidas por letras distintas na mesma coluna, para cada variedade, diferem entre si (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Os resultados mostram que as três variedades apresentam diferença significativa entre os tempos de estudos ($p > 0,05$) e que a 180 min são observados decréscimos consideráveis no HCN total das folhas. Na temperatura de 40 °C percebe-se um decréscimo contínuo do teor de HCN total entre as três variedades e nas temperaturas de 50 a 70 °C é possível observar que em 180 min ocorre uma ligeira concentração do HCN, em ambas, o que pode ser atribuído à perda de água das folhas, ocasionando a concentração do composto. Embora as temperaturas mais baixas tenham sido capazes de promover a degradação do HCN, em 80 °C foi observada uma redução de 88,57 a 94,09% do teor de HCN total, com 180 min de secagem. Wobeto et al. (2004) submetem as folhas de cinco cultivares de mandioca provenientes de Lavras (MG), a processo de secagem a 30 °C por 90 min e observaram uma redução do HCN de 62,1 a 80,2%; valores estes similares aos verificados para a secagem a 40 °C (74,21%). Na maior temperatura de secagem (80 °C), o nível de degradação do HCN atingiu valores de 91,4% entre as variedades; valor este próximo aos observados por Ravindran, Kornegay e Rajaguru (1987),

para a secagem das folhas de mandioca do Sri Lanka, a 60 °C (88 a 92%). Vale ressaltar que uma maior ou menor degradação, em temperaturas inferiores, ocorre de acordo com a variedade estudada, levando em consideração as peculiaridades fisiológicas das folhas e a disposição do HCN em diferentes áreas das mesmas.

Os dados experimentais de secagem das folhas das três variedades de mandioca estudadas foram submetidos a modelagem matemática, com o modelo de Weibull e os valores dos parâmetros do modelo, bem como dos parâmetros estatísticos dos ajustes, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Weibull aos dados de degradação do HCN das folhas de mandioca, durante a secagem.

Temperatura (°C)	Parâmetro/Variedade					
	n	b	R ²	$\chi^2 \times 10^4$	P	RMSE
M1						
40	0,072	0,832	0,999	0,48	1,22	0,005
50	0,127	0,696	0,996	5,23	5,27	0,017
60	0,100	0,734	0,999	1,17	2,15	0,008
70	0,146	1,139	0,999	0,39	3,68	0,004
80	0,208	0,762	0,999	0,66	4,11	0,006
M2						
40	0,035	1,170	0,999	0,24	1,09	0,003
50	0,029	1,329	0,999	0,87	2,61	0,007
60	0,088	0,955	0,999	0,42	1,47	0,005
70	0,096	0,879	0,999	1,08	2,33	0,008
80	0,191	1,004	0,999	0,43	4,53	0,005
M8						
40	0,020	1,330	0,999	0,12	0,94	0,002
50	0,024	1,410	0,999	0,19	1,49	0,003
60	0,056	1,251	0,999	0,60	1,23	0,006
70	0,074	1,458	0,999	0,60	3,58	0,006
80	0,182	0,960	0,999	0,01	0,65	0,001

Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Filha.

Os parâmetros dos ajustes do modelo de Weibull indicam que o modelo apresentou excelentes ajustes aos dados experimentais de secagem (Figura 8), na faixa de temperatura estudada, uma vez que os valores de R² foram superiores a 0,99, e foram observados baixos valores de χ^2 , valores de P inferiores a 6% e valores de RMSE próximos a zero.

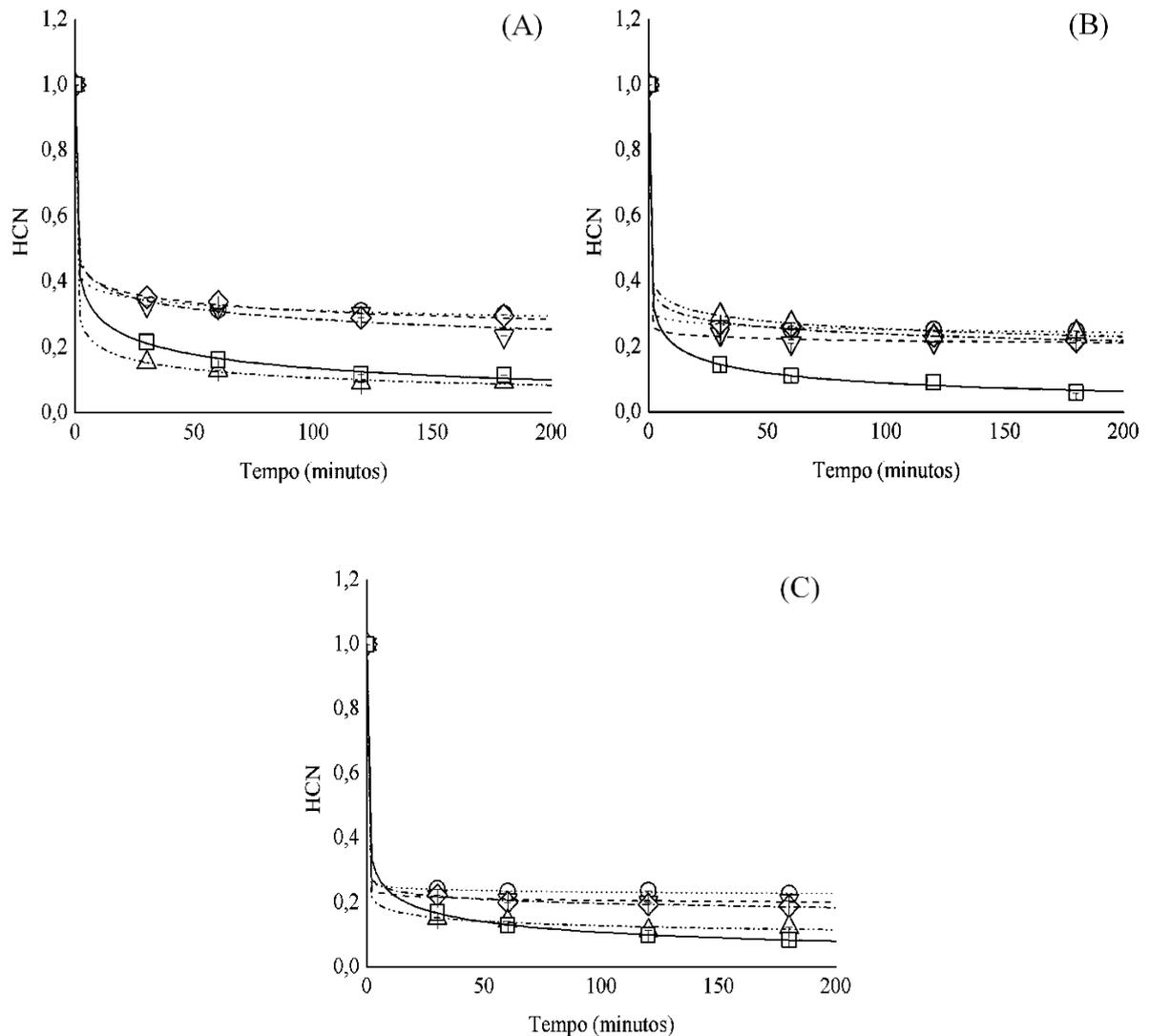


Figura 8 - Valores experimentais normalizados e curvas previstas pelo modelo de Weibull para a degradação de HCN total, para a secagem das folhas das variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (▽) e 40 °C (○).

É possível avaliar através das curvas previstas pelo modelo de Weibull que dentre as temperaturas utilizadas para os ensaios de secagem, a temperatura de 80 °C é a mais eficaz na degradação do HCN total em um período de até 180 min.

Na Tabela 8 são apresentados os valores experimentais para a degradação do HCN livre das folhas de mandioca das variedades M1, M2 e M8, durante os processos de secagem nas diferentes temperaturas. É possível verificar, que todas as variedades, da menor a maior temperatura de secagem, apresentam um decréscimo do teor de HCN livre das folhas ($p \leq 0,05$), com o avanço do processo, o qual foi mais representativo nos primeiros 30 min de secagem

(63,60%-90,94%). Por sua vez, para todas as condições de secagem foi observada uma quantidade residual de HCN, mesmo após 180 min de secagem.

Tabela 8 - Degradação do HCN livre nas folhas de mandioca das variedades M1, M2 e M8, em diferentes temperaturas de secagem.

Tempo (min)	mg/kg de HCN*				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
M1					
0	149,15±20,16 ^a	149,15±20,16 ^a	149,15±20,16 ^a	137,72±23,38 ^a	131,51±2,26 ^a
30	54,20±4,14 ^b	44,75±3,73 ^b	35,01±11,96 ^b	22,48±0,41 ^b	19,57±0,54 ^b
60	46,76±9,72 ^b	45,01±6,07 ^b	34,39±1,37 ^b	20,09±0,52 ^b	15,89±0,22 ^{bc}
120	46,55±0,07 ^b	32,77±6,26 ^b	29,19±5,01 ^b	15,78±0,78 ^b	13,67±0,27 ^c
180	38,67±0,83 ^b	22,67±1,94 ^b	24,90±0,20 ^b	14,55±0,60 ^b	14,47±1,62 ^c
M2					
0	241,75±6,59 ^a	241,72±7,89 ^a	240,01±6,37 ^a	241,72±7,89 ^a	215,26±2,01 ^a
30	26,56±4,33 ^b	26,69±4,39 ^b	26,73±4,32 ^b	26,55±4,45 ^b	19,50±0,34 ^b
60	26,78±1,37 ^b	27,05±1,52 ^b	26,89±1,38 ^b	26,76±1,76 ^b	17,91±0,35 ^b
120	27,72±1,00 ^b	27,63±0,88 ^b	27,61±0,92 ^b	27,68±1,190 ^b	16,80±1,34 ^b
180	24,68±1,09 ^b	24,74±1,00 ^b	24,61±0,72 ^b	24,82±0,80 ^b	16,81±0,52 ^b
M8					
0	202,86±8,07 ^a	202,86±8,07 ^a	202,86±8,07 ^a	226,87±9,14 ^a	226,87±9,14 ^a
30	43,93±1,60 ^b	27,53±1,18 ^b	34,91±1,82 ^b	23,96±1,77 ^b	24,18±0,84 ^b
60	41,04±0,32 ^b	25,16±2,50 ^b	33,43±1,31 ^b	21,48±2,82 ^b	18,28±0,15 ^b
120	30,08±2,11 ^b	21,22±9,29 ^b	31,86±0,25 ^b	19,79±1,30 ^b	20,61±2,27 ^b
180	34,78±3,78 ^b	15,61±0,37 ^b	31,68±1,82 ^b	23,63±1,83 ^b	20,40±2,43 ^b

*Resultados em base seca. Os resultados foram expressos como média ± desvio padrão (n=3).

Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Filha.

Médias seguidas por letras distintas na mesma coluna, para cada variedade, diferem entre si (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Na Tabela 9 são apresentados os valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Weibull aos dados experimentais normalizados, para a degradação de HCN livre, durante o processo de secagem das folhas, nas diferentes temperaturas.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Weibull aos dados de degradação do HCN livre nas folhas de mandioca, durante a secagem.

Temperatura (°C)	Parâmetro/Variedade					
	n	b	R ²	χ ² x10 ⁴	P	RMSE
M1						
40	0,137	0,638	0,998	2,46	3,21	0,012
50	0,238	0,500	0,994	9,16	8,27	0,023
60	0,115	0,954	0,999	1,28	3,58	0,008
70	0,125	1,174	0,999	0,14	1,60	0,002
80	0,115	1,004	0,999	0,14	4,50	0,009
M2						
40	0,010	2,116	0,999	0,23	2,61	0,003
50	0,011	2,098	0,999	0,21	2,62	0,003
60	0,012	2,084	0,999	0,22	2,58	0,003
70	0,009	2,125	0,999	0,21	2,46	0,003
80	0,091	1,419	0,999	0,57	4,43	0,005
M8						
40	0,106	1,061	0,998	2,55	5,36	0,012
50	0,124	1,283	0,999	0,67	5,41	0,006
60	0,031	1,583	1,000	0,01	0,44	0,000
70	0,014	2,183	0,999	0,06	5,53	0,006
80	0,033	2,065	0,999	0,84	5,69	0,007

Os valores dos parâmetros estatísticos indicam que o modelo de Weibull também apresentou excelentes ajustes aos dados experimentais da cinética de degradação do HCN livre, pois foram observados valores de $R^2 > 0,99$, baixos valores para o χ^2 , valores de $P < 9\%$ e valores de RMSE próximos a zero. Os excelentes ajustes podem ser confirmados na Figura 9.

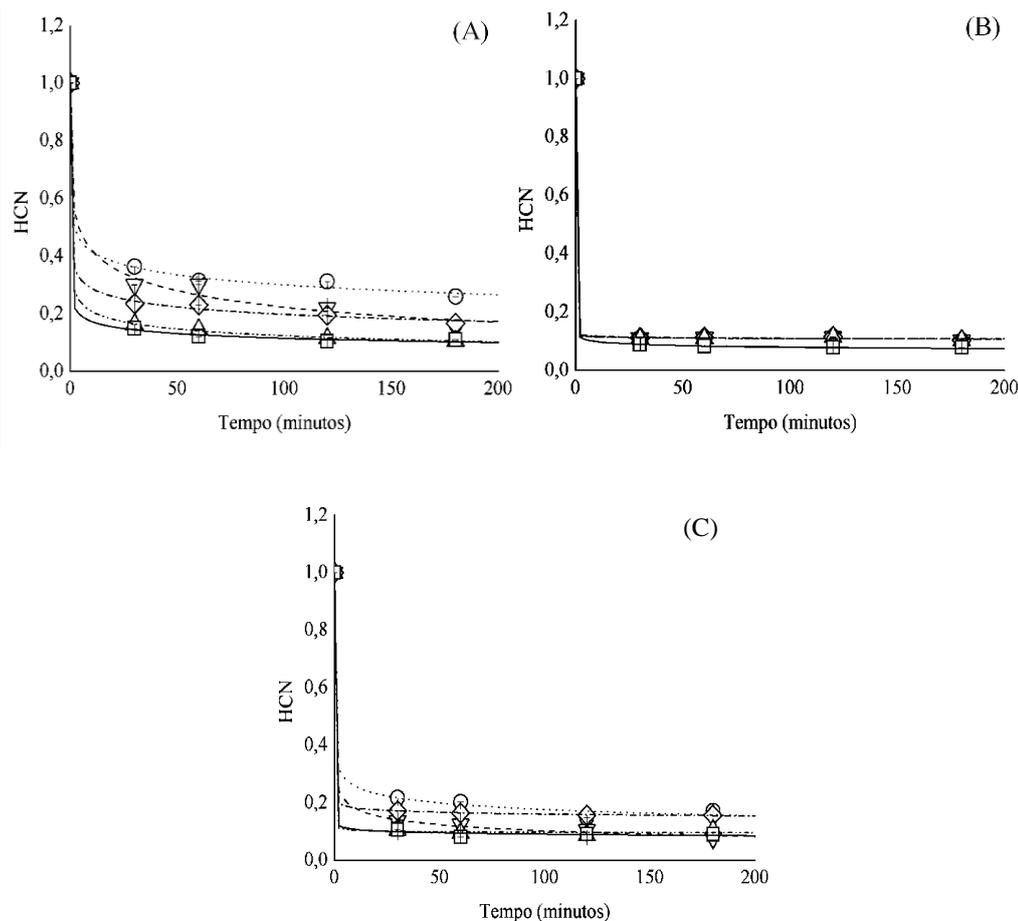


Figura 9 - Valores experimentais normalizados e curvas previstas pelo modelo de Weibull para a degradação de HCN livre, para a secagem das folhas das variedades de mandioca: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 80 °C (□), 70 °C (△), 60 °C (◇), 50 °C (▽) e 40 °C (○).

A partir das curvas previstas pelo modelo de Weibull é possível observar que para a variedade M1 o aumento da temperatura influenciou diretamente no decréscimo da concentração de HCN livre das folhas, mostrando que as temperaturas de 70 e 80 °C foram as mais representativas para essa redução. A variedade M2 apresentou percentuais de decréscimo de 89,79%, 89,76%, 89,74% e 89,73% semelhantes entre as temperaturas de 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C, com diferença apenas para a temperatura de 80 °C, na qual foi observada uma maior redução do HCN livre (92,19%). Com relação a variedade M8, a curva com maior percentual de degradação foi a curva de 50 °C (92,30%), seguida das curvas de 70 e 80 °C com valores de 89,58% e 91,00% respectivamente. Para justificar o fato da temperatura de maior redução ter sido 50 °C, Nambissan (1994) explica que quando o processo de aquecimento ocorre a 55°C a enzima linamarase trabalha em seu ponto ótimo, removendo dessa forma quantidades mais significativas de HCN por catalise hidrolítica. Embora ocorram certas diferenças entre as

variedades estudadas, fica evidente que a temperatura de 80 °C foi a que promoveu a maior redução do HCN livre nas folhas de mandioca nos processos de secagem.

5.5. DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO CIANÍDRICO (HCN) POR COCÇÃO

Na Tabela 10 são apresentados os valores das concentrações do HCN nas folhas da mandioca das variedades M1, M2 e M8, submetidas a processos de cocção de 70 a 100 °C, em banho-maria, por tempos que variaram de 0 a 180 min.

Tabela 10 - Degradação do HCN total nas folhas de mandioca das variedades M1, M2 e M8, em diferentes temperaturas de cocção.

Tempo (min)	mg/kg de HCN*			
	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
M1				
0	829,53±25,78 ^a	944,72±14,36 ^a	884,92±11,41 ^a	673,43±21,99 ^a
20	494,47±95,06 ^b	510,95±18,52 ^b	454,26±42,54 ^b	332,01±2,60 ^b
30	378,54±51,78 ^b	493,87±16,08 ^b	454,58±29,99 ^b	324,29±5,60 ^b
45	383,54±21,69 ^b	448,16±23,52 ^b	442,37±42,02 ^b	222,36±14,94 ^c
60	341,83±91,02 ^b	392,49±9,35 ^b	303,46±5,20 ^c	215,32±1,88 ^c
120	359,07±51,17 ^b	225,05±26,99 ^c	166,53±0,13 ^d	147,51±18,69 ^{cd}
180	300,56±31,52 ^b	159,55±15,27 ^b	72,30±6,50 ^d	82,23±12,02 ^d
M2				
0	2159,23±26,73 ^a	1749,68±175,60 ^a	1809,07±145,34 ^a	1617,89±22,10 ^a
20	1361,04±15,22 ^b	1308,27±74,33 ^b	809,57±47,55 ^b	844,60±33,58 ^b
30	1329,75±20,03 ^b	1077,51±94,16 ^{bc}	921,10±23,17 ^b	764,45±14,02 ^b
45	1286,46±81,37 ^b	927,14±21,28 ^{cd}	665,16±77,76 ^{bc}	625,58±25,18 ^c
60	1076,38±34,90 ^b	851,97±20,67 ^{cd}	544,77±14,73 ^{bc}	500,58±9,60 ^d
120	660,02±22,20 ^c	580,92±24,02 ^{be}	255,00±25,15 ^c	103,38±10,31 ^e
180	573,64±32,56 ^c	337,22±40,69 ^e	213,75±19,88 ^c	23,04±0,85 ^f
M8				
0	2194,38±149,98 ^a	1794,31±35,44 ^a	2173,99±46,50 ^a	2259,56±47,46 ^a
20	1050,50±72,98 ^b	834,74±0,53 ^b	1069,06±31,11 ^b	985,98±86,53 ^b
30	878,45±73,64 ^{bc}	959,36±47,74 ^b	891,35±68,52 ^{bc}	733,97±11,82 ^{bc}
45	785,88±30,43 ^{bc}	789,20±6,76 ^b	702,88±22,45 ^{cd}	473,41±36,10 ^{cd}
60	810,36±47,14 ^{bc}	730,53±54,08 ^{cd}	645,77±26,56 ^d	484,05±39,37 ^{cd}
120	700,74±70,63 ^c	439,00±26,32 ^{cd}	256,99±11,58 ^e	149,44±7,65 ^d
180	586,90±13,65 ^c	381,10±32,06 ^d	187,40±8,82 ^e	66,52±2,15 ^e

*Resultados em base seca. Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n =3). Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Fina.

Médias seguidas por letras distintas na mesma coluna, para cada variedade, diferem entre si (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

Para a variedade M1, temperaturas a partir de 70 °C foram eficazes na redução do HCN, como se observa nas temperaturas de 80 a 100 °C, sendo que a maior temperatura reduziu 87,78% do teor de HCN, após 180 min de cocção. Com relação a variedade M2, todas as temperaturas foram eficazes, mas a temperatura de maior eficácia foi a de 100 °C, que reduziu 98,57% do teor de HCN das folhas, após de 180 min de cocção. A variedade M8 também mostrou maior degradação a 100 °C, com redução de 97,05%, após cocção por 180 min. Ojiambo et al. (2017), ao avaliarem a redução de HCN em cinco variedades de folhas de mandioca do Quênia, por cocção a 95 °C, encontraram valores entre 83,60% e 92,99%, após 25 min de cocção.

No presente estudo, para a temperatura de 100 °C, foram observados valores de degradação de HCN de 98,88%, 99,96 e 99,73%, respectivamente, para as variedades M1, M2 e M8. Estes valores são superiores aos observados no estudo anterior, mas é importante relatar que os tempos de cocção são diferentes, o que pode ter influenciado nessa diferença; além de que o teor inicial de HCN dos autores é inferior aos do presente estudo. Provavelmente, tal comportamento deve-se também ao fato de que, conforme as folhas são aquecidas e atingem a temperatura de 55 °C, a atividade da enzima linamarase encontra seu ponto ótimo, eliminando assim uma parcela significativa do HCN, por hidrólise catalítica (Nambisan, 1994), principalmente nos primeiros 20 min de processo.

Os valores dos parâmetros obtidos com os ajustes do modelo de Weibull aos dados experimentais do processo de cocção das folhas das três variedades de mandioca são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores dos parâmetros do ajuste do modelo de Weibull aos dados da degradação do HCN total das folhas de mandioca, por cocção.

Temperatura (°C)	Parâmetro/Varietade					
	n	k	R ²	$\chi^2 \times 10^4$	P	RMSE
M1						
70	0,220	0,322	0,968	1,82	5,93	0,036
80	0,520	0,112	0,989	9,02	5,68	0,025
90	0,623	0,082	0,972	29,60	10,47	0,045
100	0,491	0,154	0,991	8,27	6,69	0,024
M2						
70	0,563	0,072	0,980	13,8	4,76	0,031
80	0,704	0,040	0,992	6,09	4,06	0,020
90	0,539	0,132	0,979	21,8	8,09	0,039
100	0,776	0,054	0,987	16,5	20,58	0,034
M8						
70	0,198	0,563	0,995	4,11	4,28	0,017
80	0,345	0,277	0,983	14,9	7,14	0,032
90	0,453	0,253	0,996	3,61	7,06	0,016
100	0,529	0,224	0,997	3,86	11,11	0,016

Varietades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Fina.

O modelo de Weibull apresentou bons ajustes aos dados experimentais normalizados da cinética de cocção das folhas das três variedades de mandioca, uma vez que foram observados valores de $R^2 > 0,96$ e valores de $P < 10\%$, para a maioria das condições, além de baixos valores de RMSE. De acordo com Mohapatra e Rao (2005) valores de $P < 10\%$ são recomendados para a seleção de modelos, em ajustes matemáticos. As curvas preditas pelo modelo de Weibull, para as diferentes condições de cocção, podem ser observadas na Figura 10.

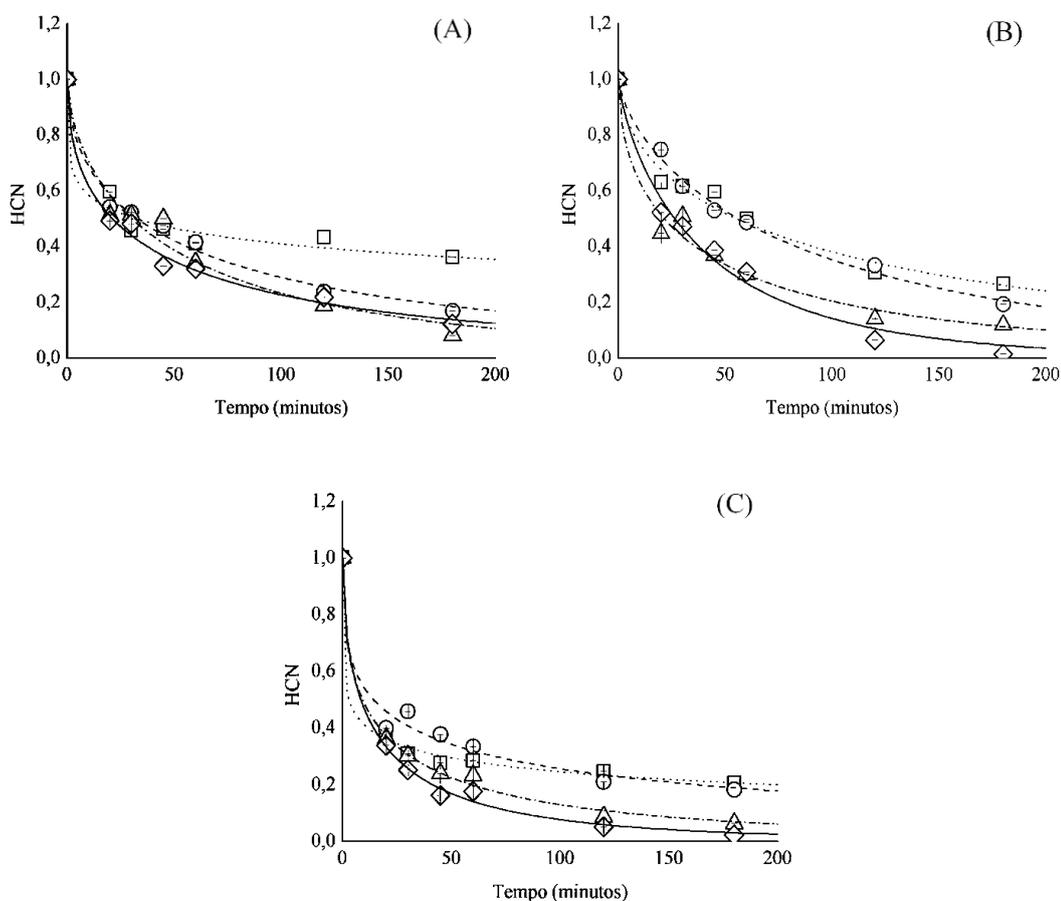


Figura 10 - Valores experimentais normalizados e curvas previstas pelo modelo de Weibull para a degradação de HCN total das folhas das diferentes variedades de mandioca, por cocção: (A) M1, (B) M2 e (C) M8, nas temperaturas de 70 °C (□), 80 °C (○), 90 °C (△) e 100 °C (◇).

A cocção das folhas de mandioca em água é um método muito utilizado na África, para remover os compostos cianogênicos, normalmente em tempos que variam de 10 a 120 min (ACHIDI et al., 2005; LANCASTER E BROOKS, 1983). Esse processo também é comum no Brasil, uma vez que as folhas passam por processos de cocção ou pré-cocção para a produção de maniva que é empregada na produção de pratos típicos das regiões Norte e Nordeste. As perdas observadas no presente estudo foram próximas as observadas por Ngudi et al. (2003), que relataram perdas de HCN entre 96 e 99% (amostras frescas). Porém, vale ressaltar que o teor de HCN das variedades usadas pelos autores, foram inferiores aos observados no presente estudo (35,9 a 107,5 mg HCN /kg b.s.). Bradbury et al. (2014) observaram que os compostos cianogênicos (linamarina, cianidrina e HCN) foram degradados de forma rápida e completa, quando as folhas de mandioca foram submetidas à ebulição em água, por 10 min. No presente estudo, um alto percentual de degradação do HCN total das folhas foi observado para as três

variedades (99,52%). Embora não tenha sido observada uma total degradação, mesmo após 180 min de cocção, os resultados são considerados satisfatórios.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados para a degradação de HCN livre durante o processo de cocção das folhas das três variedades de mandioca.

Tabela 12 - Degradação do HCN livre nas folhas das variedades de mandioca M1, M2 e M8, em diferentes temperaturas de cocção.

Tempo (min)	mg/kg de HCN*			
	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
M1				
0	267,70±45,84 ^{ab}	195,68±2,15 ^b	44,88±0,69 ^a	9,39±0,52 ^a
20	290,32±11,42 ^{ab}	265,86±9,31 ^a	38,52±2,64 ^{abc}	21,16±0,08 ^a
30	319,34±12,77 ^a	300,06±6,89 ^a	33,87±0,64 ^{abc}	11,40±0,66 ^a
45	269,23±25,30 ^{ab}	261,75±1,51 ^{ab}	33,63±1,68 ^{ab}	9,56±0,35 ^a
60	283,64±1,31 ^{ab}	230,85±10,80 ^{ab}	23,84±2,07 ^{abc}	7,98±0,35 ^a
120	216,02±8,07 ^b	182,69±13,48 ^b	22,35±2,09 ^{bc}	10,08±0,39 ^a
180	214,03±2,54 ^b	182,45±11,31 ^b	12,39±0,01 ^c	9,29±0,01 ^a
M2				
0	19,90±0,08 ^{cb}	15,75±3,87 ^a	30,24±0,18 ^a	18,56±1,06 ^c
20	29,40±0,03 ^{ab}	26,17±6,55 ^a	35,59±8,05 ^a	26,07±0,23 ^{abc}
30	34,64±1,49 ^a	22,07±5,23 ^a	28,34±8,60 ^a	29,59±1,90 ^{ab}
45	22,93±1,17 ^{abc}	25,55±0,48 ^a	22,32±5,31 ^a	29,85±0,74 ^{ab}
60	13,38±1,43 ^c	26,92±1,77 ^a	22,99±4,17 ^a	35,41±2,99 ^a
120	12,06±1,01 ^c	21,58±1,53 ^a	14,93±0,70 ^a	22,43±0,42 ^{bc}
180	14,01±0,81 ^c	26,23±4,31 ^a	18,27±1,23 ^a	21,51±1,49 ^{bc}
M8				
0	34,16±6,79 ^{ab}	26,35±0,94 ^c	27,95±1,07 ^a	36,82±13,17 ^a
20	46,34±1,20 ^a	42,62±6,89 ^{ab}	33,30±0,23 ^a	49,14±0,38 ^a
30	36,18±2,18 ^{ab}	46,75±0,80 ^a	35,36±6,27 ^a	36,95±3,60 ^a
45	36,50±0,83 ^{ab}	37,71±2,03 ^{abc}	31,77±7,75 ^a	32,71±0,28 ^a
60	31,45±2,48 ^{ab}	34,25±3,27 ^{abc}	31,34±1,49 ^a	31,37±6,12 ^a
120	26,26±3,49 ^{ab}	29,25±4,15 ^{bc}	25,69±9,39 ^a	29,60±3,37 ^a
180	28,24±7,13 ^b	26,09±5,14 ^c	24,59±0,90 ^a	26,36±1,98 ^a

*Resultados em base seca. Os dados foram expressos como média ±desvio padrão (n =3). Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Fina.

Médias seguidas por letras distintas na mesma coluna, para cada variedade, diferem entre si (teste de Tukey, $p \leq 0,05$).

De acordo com os resultados dos processos de cocções, não foi observado um decréscimo regular no teor de HCN livre, para as folhas de nenhuma das três variedades de

mandioca, embora tenha sido observada diferença estatística entre os valores ($p \leq 0,05$). Este resultado impossibilitou a modelagem matemática.

Foi possível avaliar que conforme há um decréscimo do HCN total, é observado um aumento do teor de HCN livre, como pode ser observado nos gráficos das Figuras 11, 12 e 13. Diferente dos processos de secagem, durante a cocção o HCN formado no tecido vegetal pode volatilizar durante o aquecimento, mas também ficar disperso na solução aquosa e de acordo com a FAO o mesmo pode evaporar rapidamente no ar a temperaturas superiores a 28 °C e dissolve-se prontamente na água.

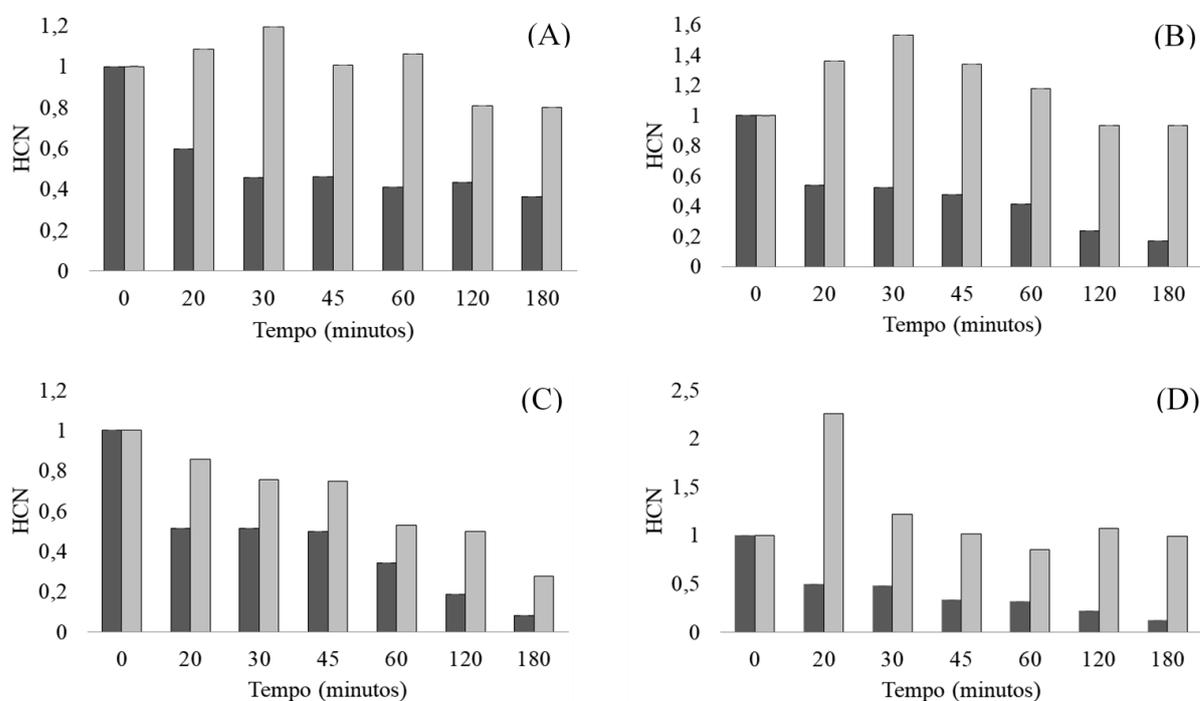


Figura 11 – Comportamento da degradação do HCN livre (■) e total (■) para a cocção das folhas de mandioca da variedade M1 a 70 °C (A), 80 °C (B), 90 °C (C) e 100 °C (D).

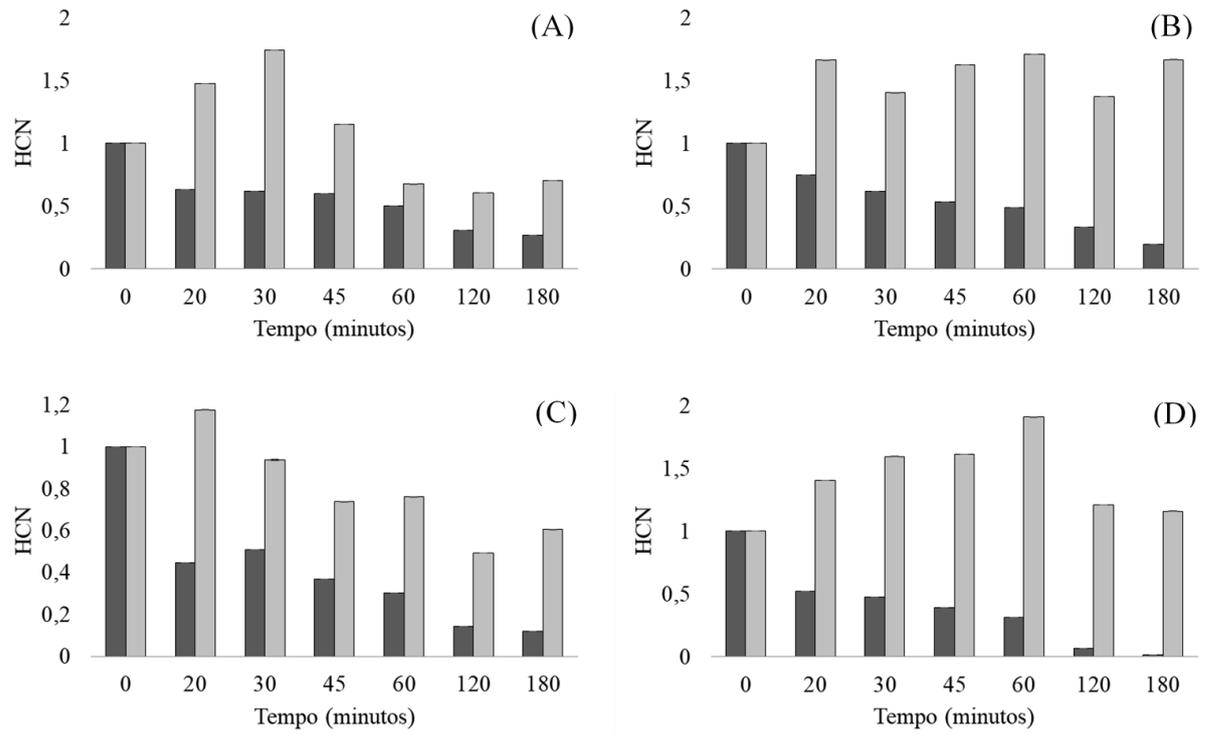


Figura 12 - Comportamento da degradação do HCN livre (■) e total (■) para a cocção das folhas de mandioca da variedade M2 a 70 °C (A), 80 °C (B), 90 °C (C) e 100 °C (D).

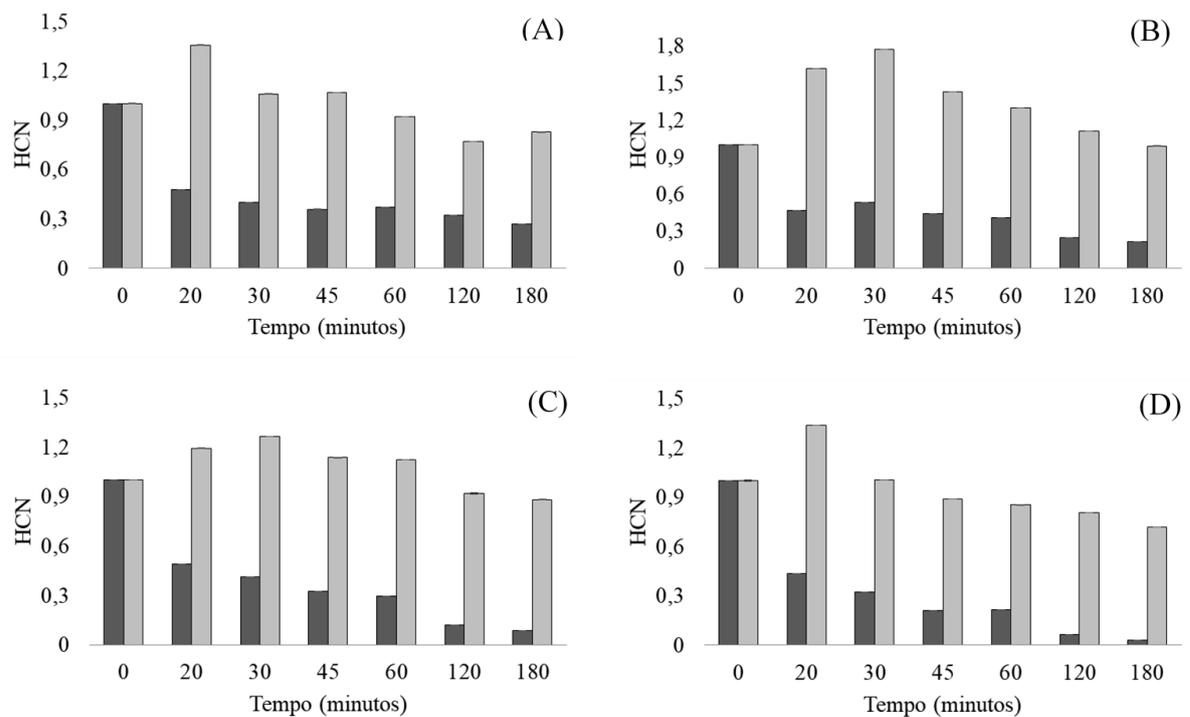


Figura 13 – Comportamento da degradação do HCN livre (■) e total (■) para a cocção das folhas de mandioca da variedade M3 a 70 °C (A), 80 °C (B), 90 °C (C) e 100 °C (D).

5.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE SECAGEM E COCÇÃO

A Tabela 13 apresenta os dados comparativos para a degradação do HCN total e livre, entre os métodos de secagem e cocção, para as diferentes condições experimentais.

Tabela 13 – Degradação do HCN total para as diferentes condições de secagem e cocção.

Variedade	Degradação HCN Total (%)				
	Secagem				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
M1	69,98	76,57	70,34	90,74	88,57
M2	72,27	78,13	78,26	75,53	94,09
M8	77,39	79,35	81,13	87,63	91,55

Variedade	Cocção			
	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
M1	63,76	83,11	91,82	87,78
M2	73,43	80,72	88,18	98,57
M8	73,25	78,76	91,37	97,05

Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Fina.

Na Tabela 13 é possível observar que as folhas das três variedades de mandioca apresentaram níveis de degradação de 69,68% a 94,09%, em 180 min de processo, para as temperaturas de secagem usadas. No entanto, para a temperatura mais elevada (80 °C) é onde as variedades apresentam os maiores percentuais de degradação. Valores esses próximos ao de Nambisan (2011), que secou ao sol *chips* de mandioca de 10 mm de espessura e observou a remoção de 80% de HCN.

Para os ensaios de cocção, as folhas de todas as variedades apresentaram percentuais de degradação similares, de 63,76% a 98,57%, e isso pode ocorrer devido as folhas durante os processos estarem trituradas e facilitarem o contato dos glicosídeos cianogênicos com a linamarina e a enzima linamarase, que catalisa o processo de formação do HCN, que posteriormente é volatilizado (Cardoso et al., 2005).

O processo de secagem e cocção se mostraram eficazes na redução do HCN total das folhas das três variedades de mandioca estudadas, embora o processo de cocção ainda seja o mais utilizado em diferentes culturas e regiões no Brasil, no preparo das folhas para alimentação humana, principalmente na elaboração de pratos típicos.

A Tabela 14 apresenta os resultados para degradação do HCN livre, nas folhas de mandioca submetidas as diferentes condições de secagem e cocção.

Tabela 14 - Degradação do HCN livre para as diferentes condições de secagem e cocção.

Variedade	Degradação do HCN livre (%)				
	Secagem				
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
M1	74,07	84,80	83,30	89,43	88,99
M2	89,79	89,76	89,74	89,73	92,19
M8	82,85	92,30	84,38	89,58	91,00

Variedade	Cocção			
	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
M1	20,04	6,76	72,39	1,06
M2	29,59	33,47	39,58	15,89
M8	17,33	0,98	12,02	28,40

Variedades: M1 – Manipeba, M2 – Tareza e M8 – Folha Filha.

De acordo com os resultados da Tabela 14, o processo de secagem das folhas foi mais eficaz na redução do HCN livre, com níveis de degradação superiores a 80%, enquanto para o processo de cocção estes níveis não alcançaram 50%. Cooke (1983) avaliou o processo de cocção de chips de mandioca, por 25 min, e observou um nível de retenção do HCN de 45%.

Como forma de comparação aos dois métodos térmicos utilizados, as folhas das três variedades de mandioca foram submetidas à liofilização e, de acordo com os resultados apresentados na Figura 14, as concentrações de HCN total nas folhas *in natura* apresentaram faixa de 829,91 a 1424,8 mg HCN /kg b.s. e após liofilização de 1162,96 a 1318,37 mg HCN /kg b.s., se mantendo dentro da mesma faixa encontrada para as folhas *in natura*. Com relação ao teor de HCN livre os valores após liofilização variaram entre 48,53 a 137,24 mg HCN/kg b.s., enquanto que para as folhas *in natura* variaram de 153,51 a 814,91 mg HCN/kg b.s. A liofilização tem por objetivo fazer a remoção de água e a conservação dos componentes do material liofilizado, o que o torna um método não recomendável, já que não degrada o HCN de forma eficaz.

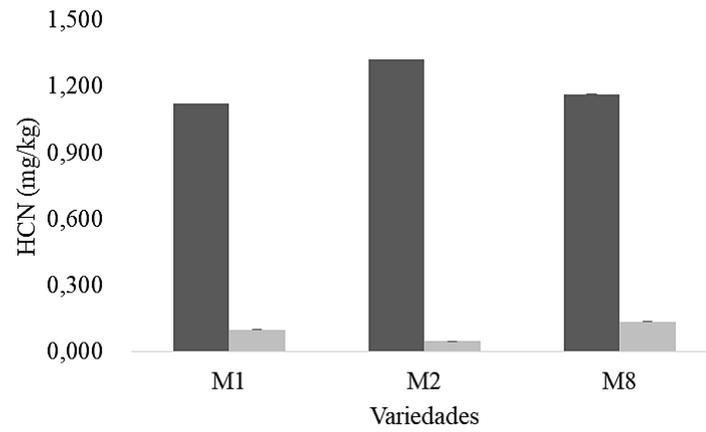


Figura 14 – Valores de HCN total (■) e livre (■) das folhas das variedades (M1, M2 e M3) de mandioca liofilizadas.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados, as folhas das variedades de mandioca selecionadas para o estudo apresentaram características físico-químicas semelhantes. Quanto ao teor de HCN, as nove variedades mostraram-se potencialmente tóxicas, porém três delas se destacaram com os maiores teores de HCN, sendo uma delas uma variedade de maniçobeira.

De acordo com os resultados, a secagem das folhas da mandioca é um processo rápido, especialmente quando são utilizadas temperaturas superiores a 50 °C. Os valores de D_{eff} indicaram que o aumento da temperatura interfere fortemente no aumento da perda de água das folhas, reduzindo o tempo de secagem. Os modelos de Page e de Midilli se mostraram muito eficientes na predição das cinéticas de secagem das folhas de mandioca.

Os dados obtidos mostram que os níveis de degradação do HCN nas folhas da mandioca são similares quando as mesmas são submetidas aos processos de secagem e cocção e pôde-se observar que durante a cocção nos primeiros 20 min é possível observar um rápido decréscimo do composto. O processo de secagem é mais eficiente na degradação do HCN livre (74,07 a 92,30%), uma vez que as concentrações do mesmo no processo de cocção apresentaram reduções de 1,06 a 39,58%. Assim sendo, os processos de secagem e cocção apresenta-se como boas alternativas para a degradação do HCN total em temperaturas superiores a 70 °C e por um tempo mínimo de 180 min.

A modelagem dos resultados pelo modelo de Weibull foi satisfatória, uma vez que os parâmetros de ajuste do modelo apresentaram valores de $R^2 > 0,95$, valores de P inferiores a 10% e baixos valores de RMSE, permitindo dessa forma indicar o modelo como alternativa na predição das condições de tempo e temperatura na degradação do HCN nas folhas de mandioca.

REFERÊNCIAS

- AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis**. 16^a ed., 3^a rev. Gaithersburg: Published by AOAC International, v.2, cap. 32, p.1-43, 1997
- ACHIDI, A. U.; AJAYI, O. A.; MAZIYA-DIXON, B.; BOKANGA, M. The effect of processing on the nutrient content of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaves. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 32, n. 3, p. 486 e 502, 2008.
- ACHIDI, U. A.; cagnon, O. A.; BOKANGA, M.; MAZIYA-DIXON, B. The use of cassava leaves as food in Africa. **Ecology of Food and Nutrition**, v. 44, n. 6 p. 423-435, 2005.
- AGOSTINI, M. R. **Produção e utilização de farinha de mandioca comum enriquecida com adição das próprias folhas desidratadas para consumo alimentar**, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrônômica) - Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu.
- AGUIAR, E. B.; VALLE, T. L.; LORENZI, J. O.; KANTHACK, R. A. D.; MIRANDA FILHO, H.; GRANJA, N. P. Efeito da densidade populacional e época de colheita na produção de raízes de mandioca de mesa. **Revista Bragantia**. v. 70, n. 3, p.561-569, 2011.
- AKPINAR, E. K.; BICER, Y.; YILDIZ, C. Thin layer drying of red pepper. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 1, p. 99 – 104, 2003.
- AREGHEORE, E. M. Nutritive value and inherent anti-nutritive factors in four indigenous edible leafy vegetables in human nutrition in Nigeria: a Review. **Journal of Food Resource Science**, v. 1, n. 1, p 1-14, 2012.
- ARGUEDAS P, COOKE R. D. Residual cyanide concentrations during the extraction of cassava starch. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 17, n. 2, p. 251–62, 1982.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**. Bookman. 3 ed. Porto Alegre, 2001, p. 689.
- BARBOSA, F. F.; MELO, E. C.; SANTOS, R. H. S.; ROCHA, R. P.; MARTINAZZO, A. P.; RADÜNZ, L. L.; GRACIA, L. M. N. Evaluation of mathematical models for prediction of thin layer drying of brazilian lemon-scented verbena leaves (*Lippia alba* (Mill) N.E. Brown). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 9, n. 1, p.73-82, 2007.
- BOKANGA, M. Processing of cassava leaves for human consumption. **Acta Horticulturae**, v. 375, n. 18, p. 203-208, 1994.
- BRADBURY, J. H.; DENTON, I. C. Mild method for removal of cyanogens from cassava leaves with retention of vitamins and protein. **Food chemistry**, v. 1, n. 158, 2014.
- BRADBURY, J. H.; DENTON, I. C. Mild methods of processing cassava leaves to remove cyanogens and conserve key nutrients. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1755-1759, 2011.
- BURNS, A. E.; GLEADOW, R. M.; ZACARIAS, A. M.; CUAMBE, C. E.; MILLER, R. E. Variations in the chemical composition of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaves and roots

as affected by genotypic and environmental variation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 19, p. 4946-4956, 2012.

CIAT - Centro Internacional de Agricultura Tropical. (2007). Improved cassava for the developing world. Annual report, p. 39. Colombia: CIAT.

BURNS, A.; GLEADOW, R.; CLIFF, J.; ZACARIAS, A.; CAVAGNARO, T. The drought, war and famine crop in a changing world. **Sustainability**, v. 2, n. 11, p. 3572-3607, 2010.

CAGNON, J. R.; CEREDA, M. P.; PANTAROTTO, S. **Amiláceas Tuberosas na America Latina**. Volume 2: **Culturas de Tuberosas Amiláceas na Latino Americanas**, Fundação Cargill, São Paulo- SP, Brasil. 2002, p. 537.

CÂMARA, F. S. & MADRUGA, M. S. Conteúdo de ácido cianídrico, ácido fitico, tatinio total e aflatoxina em uma preparação brasileira (natal) de multimistura. **Revista de Nutrição**, v. 14, n. 1, p. 33-36, 2001.

CARDOSO, A.P., MIRIONE, E., ERNESTO, M., MASSAZA, F., CLIFF, J., HAQUE, M.R., BRADBURY, J.H. Processing of cassava roots to remove cyanogens. **Journal of Food Composition and Analysis**, n.18, p. 451-460, 2005.

CARDOSO, A. P.; MIRIONE, E.; ERNESTO, M.; MASSAZA, F.; CLIFF, J.; HAQUE, M. R.; BRADBURY, J. H. Processing of cassava roots to remove cyanogens. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 5, p. 451-60, 2005.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; MATHIAS, E. A.; RAMÔA JR, A. G. A. Estudo das propriedades físico-químicas e microbiológicas no processamento da farinha de mandioca do grupo d'água. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 265-269, 2007.

CONAB. **Companhia Nacional de Abastecimento**. Perspectivas para a agropecuária. ISSN: 2318-3241. v. 2, p. 1-155. Brasília, 2014. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_09_10_18_03_00_perspectivas_2014-15.pdf Acessado: 02 dez 2015.

CECCHI, H. M. Método de análise. Em: Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos. 2ª. ed. São Paulo: Editora da UNICAMP, 2003. p. 15-19.

COOKE, R. D. An enzymatic assay for the total cyanide content of cassava (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 29, n. 4, p. 345-52, 1978.

COOKE, R. D. Enzymatic assay for determining the cyanide content of cassava and cassava products. Cassava Information Center, p. 1-14, 1979.

COOKE, R. D.; MADUAGWU, E. The effects of simple processing on the cyanide content of cassava chips. **Journal of Food Technology**, v. 13, n. 4, p. 299-306, 1978.

COOKE, R.D. Effects of cassava processing on residual cyanide. In: Delange, F., Ahluwalia, R. (Eds.), Cassava Toxicity and Thyroid: Research and Public Health Issues, IDRC-207e. IDRC, Ottawa, pp. 138-142, 1983.

CORRÊA, A. D.; SANTOS, R. S.; ABREU, C. M. P.; JOKL, L.; SANTOS, C. D. Remoção de polifenóis da farinha de folhas de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 2, p. 159-164, 2004.

CUNHA-SANTINO, M. B. Atividade enzimática, cinética e modelagem matemática da decomposição de *Utricularia breviscapa* da lagoa do Óleo (Estação Ecológica de Jataí, Luiz Antônio – SP). 2003. 154 p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos.

DALLAQUA, M.; CORAL, D. J. Agricultura: tuberosas amiláceas latino americanas. Vol. 2. São Paulo – SP: **Fundação Cargill**, p. 48-65, 540 p., 2002.

DEROSSI, A.; DE PILLI, T.; FIORE, A. G. Vitamin C degradation of strawberry juice under non-isothermal conditions. **Food Science and Technology**, v.43, n. 4, p. 590-595, 2010.

DOE, P. E. **Fish drying & smoking: Production and quality**. Lancaster: Editorial Technomic, 1998. 250p.

DUFOUR, D. L. Cyanide content of cassava (*Manihot esculenta Euphorbiaceae*) cultivars used by Tukanoan Indians in northwest Amazônia. **Encontro Botânico**, v. 42, n. 2, p. 255–66, 1988.

ESSERS, A. J. A. Further improving the enzymic assay for cyanogens in cassava products. **Acta Horticulturae**, Netherlands, v. 375, p. 97-104, 1994.

ESSERS, A. J. A.; BOSVELD, M.; VAN DER GRIFT, R. M.; VORAGEN, A. G. J. Studies on the quantification of specific cyanogens in cassava products and introductions of a new chromogen. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 63, n. 2, p. 287-296, 1993.

ESSERS, A.J.A. Reducing toxicity by simple changes in the traditional preparation of cassava leaves – A small trial in Mozambique. **Tropical Science**, v. 29, n. 1, p. 269–272, 1989.

EVIN, D. Thin layer drying of *Gundelia tournefortii* L. **Food and Bioproducts Processing**, Melbourne, v. 90, n. 2, p. 323-332, 2012.

FOOD AGRICULTURE ORGANIZATION. FAOSTAT, 2014. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC>. Acessado em 06 de Janeiro de 2017.

FOOD AGRICULTURE ORGANIZATION/WORLD HEALTH ORGANIZATION. Joint FAO/WHO **food standards programme**. In: Codex Alimentarius Commission. XII Suppl, 4 Ed. Rome: FAO, p. 1-42, 1991.

FAO/WHO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Food energy: methods of analysis and conversion factors. Food and Nutrition Paper 77; Rome, 2002.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GOMEZ, G.; VALDIVIESO, M. Effects of sundrying on a concrete floor and oven drying on trays on the elimination of cyanide from cassava whole root chips. **Journal of Food Technology**, v. 19, n. 6, p. 703-710, 1984.

GONELI, A. L. D.; VIEIRA, M. do C.; VILHASANTI, H. da C. B.; GONÇALVES, A. A. Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 44, n. 1, p. 56-64, 2014.

HALSTROM, F.; MOLLER, K. O. The content of cyanide in human organs from cases of poisoning with cyanide taken by mouth; with a contribution to the toxicology of cyanides. **Acta Pharmacologica et Toxicologica**, v. 1, n. 1, p. 18-28, 1945.

IBGE. 2016. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: (ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Fasciculo_Indicadores_IBGE/estProdAgr_201601.pdf). Acesso em: 05 de Dezembro de 2016.

JOACHIM, A.W.R.; PANDITTESEKERE, D.G. Investigations on the hydrocyanic acid content of manioc. **Tropical Agriculturist**, Peradeniya, v. 100, p. 150-163, 1944

KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 98-108, 2007.

KROKIDA, M. K.; KARATHANOS, V. T.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of some vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 4, p. 391-403, 2003.

LABUZA, T. P.; RIBOH, D. Theory and application of Arrhenius kinetics to the prediction of nutrient loss in foods. **Food Technology**, v. 36, n.10, p. 66-74, 1982.

LABUZA, T.P. The Effect of Water Activity on Kinetics of Food Deterioration. *Food Technology*. Chicago, v.39, n.4, p.36-41, 1980.

LANCASTER, P. A.; BROOKS, J. E. Cassava leaves as human food. **Economic Botany**, v. 37, n.3, p. 331-348, 1983.

MARTINAZZO A. P. I; MELO E. C.; CORRÊA P. C.; SANTOS R. H. S. Modelagem matemática e parâmetros qualitativos da secagem de folhas de capim limão [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf]. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Botucatu, v. 12, n. 4, p. 488-498, 2010.

MELO, D. S.; CORRÊA, A. D.; MARCOS, F. C. A.; SOUSA, R. V.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. D. Efeitos da farinha de folhas de mandioca sobre a peroxidação lipídica, o perfil lipídico sanguíneo e o peso do fígado de ratos. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 2, p. 420-428, 2007.

MLINGI, N. L. V.; BAINBRIDGE Z. Reduction of cyanogen levels during sun-drying of cassava in Tanzania. **Acta Horticulturae**, n. 375, p. 233, 1994.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A. Thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p.513-518, 2005.

MONTAGNAC, J. A.; DAVIS, C. R.; TANUMIHARDJO, S. A. Nutritional value of cassava for use as a staple food and recent advances for improvement. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, n. 3, p. 181-194, 2009a.

MONTAGNAC, J. A.; DAVIS, C. R.; TANUMIHARDJO, S. A. Processing techniques to reduce toxicity and antinutrients of cassava for use as a staple food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 8, n. 1, p. 17-27, 2009b.

NAMBISAN, B. Evaluation of the effect of various processing techniques on cyanogens content reduction in cassava. **Acta Horticulturae WOCAS**, v. 375, n. 19, p. 203-207, 1994.

NAMBISAN, B.; SUNDARESAN, S. Distribution of linamarin and its metabolizing enzymes in cassava tissues. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 66, p. 503-507, 1994.

NAMBISAN, B. Strategies for elimination of cyanogens from cassava for reducing toxicity and improving food safety. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 690-693, 2011.

NGUDI, D. D.; KUO, Y. H.; LAMBEIN, F. Cassava cyanogens and free amino acids in raw and cooked leaves. **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, n. 8, p. 1193-1197, 2003.

OJAMBO, O. C., NAWIRI, M. P., MASIKA, E. Reduction of cyanide levels in sweet cassava leaves grown in Busia County, Kenya based on different processing methods. **Food Research**, v. 1, n. 3, p. 1-6, 2017.

OKE OL. Eliminating cyanogens from cassava through processing: technology and tradition. **Acta Horticulturae**, n. 375, p. 163-74, 1994.

OLIVEIRA, N. T.; UCHÔA, S. C. P.; ALVES, J. A.; SEDIYAMA, T.; ALBUQUERQUE, J. A. A.; SOUZA, E. D.; MELVILLE, C. C. Ácido cianídrico em tecidos de mandioca em função da idade da planta e adubação nitrogenada, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 10, p.1436-1442, 2012.

ONI, A. O.; ONWUKA, C. F. I.; ARIGBEDE, O. M.; ANELE, U. Y.; ODUGUWA, O. O.; ONIFADE, O. S.; TAN, Z. L. Chemical composition and nutritive value of four varieties of cassava leaves grown in South-Western Nigeria. **Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition**, v. 95, n. 5, p. 583 e 590, 2011.

PINTO, L. A. A.; TOBINAGA, S. Modelos de secagem em camada fina de alimentos: uma revisão da literatura. **Revista de Ciências Exatas e Engenharias**, Rio Grande, v. 6, p. 33-49, 1996.

PRATES, M. F. O.; REIS, R. C.; DEVILLA, I. A.; FARIA, R. Q.; LIMA JUNIOR, A. F. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (Fruta-de-lobo). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 14, n. 3, p. 514-521, 2012.

PADMAJA, G. Evaluation of techniques to reduce assayable tannin and cyanide in cassava leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 37, p. 712-716, 1989

RADUNZ, L. L.; AMARAL, A. S. DO.; MOSSI, A. J.; MELO, E. DE C.; ROCHA, R. P. Avaliação da cinética de secagem de carqueija. **Engenharia na agricultura**, v. 19, n. 1, p. 19-27, 2011.

RATTI, C. Hot air and freeze-drying of high-value foods: review. **Journal of Food Engineering**, v. 49, n. 2, p. 311-319, 2001.

RAVINDRAN, G.; RAVINDRAN, V. Changes in the nutritional composition of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaves during maturity. **Food Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 299 e 309, 1988.

RAVINDRAN, V. Chemical composition and energy utilization values of common Sri Lanka feedstuffs for growing pigs. **Journal of the National Agricultural Society of Ceylon**, v. 20, n. 1, p. 91-98, 1992.

RAVINDRAN, V.; KORNEGAY, E. T.; RAJAGURU, A. S. B. Influence of processing methods and storage time on the cyanide potential of cassava leaf meal, **Animal Feed Science and Technology**, v. 17, n. 4, p. 227-234, 1987.

REIS, R. C. DOS R.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R.; SERVULO, A. C. O.; ATHINA B. M. SOUZA. Cinética de secagem de folhas de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) via infravermelho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 12, p. 1346-1352, 2012.

REIS, R. C.; BARBOSA, L. S.; LIMA, M. L.; REIS, J. S.; DEVILLA, I. A.; ASCHERI, D. P. R. Modelagem matemática da secagem da pimenta Cumari do Pará. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 4, p.347-353, 2011.

SANTANA, M. A.; VASQUEZ, V.; MATEHUS, J.; ALDAO, R. R. Linamarase expression in cassava cultivars with roots of low- and high-cyanide content. **Plant Physiology**, v. 129, n. 4, p. 1686-1694, 2002.

SCOTT, G. J.; ROSEGRANT, M. W.; RINGLER, C. Roots and tubers for the 21 st century trends, projections, and policy options. International Food Policy Research Institute. ISBN 0-89629-635-0. Pag. 64, 2000.

SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Estudo de mercado sobre a mandioca (farinha e fécula). **Estudos de mercado – ESPM/SEBRAE**. p. 14-27. 2008.

SIMÃO, A. A. et al. Antioxidants from medicinal plants used in the treatment of obesity. **European Journal of Medicinal Plants**, v. 3, n. 3, p. 429-443, 2013.

SIRITUNGA, D.; SAYRE, R. T. Generation of cyanogen-free transgenic cassava. **Planta**, v. 217, n. 3, p. 367–73, 2003.

SUNDARESAN, S.; NAMBISAN, B.; ESWARI AMMA, C. S. Bitterness in cassava in relation to cyanoglucoside content. **Indian Journal Agriculture Science**, v. 57, n. 1, p. 37–40, 1987.

TAOUKIS, P. S.; LABUZA, T.P.; SAGUY, I. S.; Kinetics of food deterioration and shelf-life prediction. Em: VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R. P. **The handbook of food engineering practice**. Boca raton: CRC Press LLC, p. 361-402, 1997.

TULL, D.; WITHERS, S. G.; GILKES, N. R.; KILBURN, D. G.; WARREN, R. A. J.; AEBERSOLD, R. Glutamic acid 274 is the nucleophile in the active site of a retaining exoglucanase from Cellulomonas. **Journal of the Biological Chemistry**, v. 266, n. 24, p. 15621-15625, 1991.

VITALI, A. A.; TEIXEIRA NETO, R. O. Introdução à cinética de reação em alimentos. Em: Manual do curso de reações de transformação e vida-de-prateleira de alimentos processados. Campinas: **Instituto de Tecnologia de Alimentos**, cap. 2, 2002.

WOBETO, C.; CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. D., PEREIRA, H. V. Antinutrients in the cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaf powder at three ages of the plant. **Food Science and Technology** (Campinas), v. 27, n. 1, p. 108-112, 2007.

WOBETO, C.; CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. D. Cianeto na farinha e folhas de mandioca (*Manihot esculenta* crantz). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 5, p. 1115-1118, 2004.

YEOH, H. H.; YEOH, Y. C. Some properties of β -glucosidases from tropical plant species. **Phytochemistry**, v. 35, n.6, p. 1391-1393, 1994.