

## TEORES DE ACIDEZ EM FARINHAS

MÁRIO SAMPAIO MELO

Químico do Instituto Adolfo Lutz

Constituindo a determinação dos teores de acidez em farinhas um fator preponderante e quasi decisivo para sua rápida e sumária classificação e surgindo ultimamente dúvidas quanto ao melhor modo de representar ditas determinações, resolvemos em sucinta e modesta explanação dizer alguma cousa sobre tão simples quão delicado problema.

Estabelecendo a atual Legislação Estadual sobre gêneros alimentícios no seu capítulo sobre farinhas, teores máximos e eliminatórios de acidez total para ditos produtos, limites esses sempre expressos em  $\text{cm}^3$  de soluto alcalino normal por 100 grs., de farinha, aliás como fazem quasi todas as legislações do mundo, e como recomendam e preceituam todos os autores que tratam do assunto e estabelecendo ainda o Serviço Federal de Fiscalização do Comércio de Farinhas, limites para ditos produtos, também expressos do modo acima citado, pretendem agora interessados no assunto conseguir uma inovação incabível e errada, como seja a substituição total e completa das determinações de acidez total nas farinhas por uma outra representação, a da acidez potencial, representação mais moderna, mais bonita e aparatosa, mas pouco expressiva, pouco significativa e de nenhum valor para o caso em apreço.

Vamos, pois, como é hábito dizer-se, procurar por as cousas nos seus devidos e acertados lugares, colocando na sua real significação as determinações de acidez total nas farinhas como dados insubstituíveis e convencionais e nos seus devidos limites as determinações dos teores em acidez iônica, sem nenhuma representação clara, sem nenhum valor prático e lógico para o caso que estamos tratando.

A dosagem de acidez total nas farinhas, apesar de constituir uma simples operação titrimétrica, deve antes de tudo ter sua técnica unificada, definida e adotada por todos os analistas de farinhas, afim de serem desse modo obtidas possibilidades de se

compararem os resultados encontrados, tirando-se então dos mesmos conclusões mais concretas e mais acertadas.

Atualmente são vários os métodos adotados pelos diversos analistas que se dedicam a esse mister. Cada laboratório, cada legislação, cada autor, cada analista, adota e segue um determinado método, sempre diverso, sempre diferente, sempre divergindo em pormenores e causando com esta variedade de detalhes técnicos, um sem número de resultados divergentes e, às vezes, disparatados.

Vejam os primeiramente o que dizem os tratadistas especializados no assunto: Issoglic, na sua obra "La Chimica degli Alimenti" diz textualmente — "Tendo em vista serem seguidos diversos métodos para o ensaio quantitativo da acidez nas farinhas, é necessário, ao se darem os resultados analíticos de ditas determinações, fazer-se menção do método seguido e adotado". Esse autor, como técnica analítica dessa determinação, manda introduzir 4 grs. de farinha num cilindro de vidro com tampa esmerilhada, com 100 cms<sup>3</sup> de álcool a 50% (volumes iguais de álcool a 96° e água destilada), notando que esse álcool usado deve ser previamente neutralizado. Agitar bem o conteúdo colocando o cilindro inclinado de modo a pôr o álcool em contacto com a maior superfície possível da farinha. Depois de 6 horas, filtrar em filtro seco e, sobre 50 cms<sup>3</sup> de filtrado, determinar a acidez com solução alcalina decinormal, empregando como indicador solução alcoólica de fenolftaleína. O número de cms<sup>3</sup> de solução alcalina correspondente para neutralização de 100 grs. de farinha no estado seco exprimirão o grau de acidez da farinha. Outro grande tratadista especializado, Vitorio Villavecchia, no capítulo sobre farinhas de seu "Tratado de Chimica Analitica Applicata", diz o seguinte: — "A percentagem de acidez constitue um índice de envelhecimento de uma farinha, fornecendo juntamente com os teores de cinza, caracteres organoléticos externos e gluten (no caso dos trigos), o melhor meio para um juízo perfeito sobre o produto. Frisa, ainda, que a acidez das farinhas é determinada por diversos e variados métodos, usando-se como solvente, tanto o álcool como a água destilada. O álcool é no entretanto preferível, diz textualmente o autor, e, acrescenta: "os resultados, no entretanto, dessa determinação, só poderão ser confrontados quando obtidos pelo mesmo processo". Neste caso, ao se expressarem os dados relativos à acidez, é necessário indicar sempre o método seguido e como essa acidez é expressa, se em soluto normal, se em ácido sulfúrico, se em ácido láctico, etc.. A técnica indicada por dito autor resume-se em introduzir 5 grs.

de farinha num cilindro de vidro com tampa esmerilhada, juntamente com 25 cms<sup>3</sup> de álcool a 90° neutralizado exatamente com soda N/20; fechar o cilindro, agitar o conteúdo algumas vezes durante o dia, deixando-se em repouso durante a noite. Na manhã seguinte, pipetar 10 cms<sup>3</sup> do líquido límpido sobrenadante e, sobre essa tomada de ensaio, proceder a titulação com soda N/20, usando como indicador a fenolftaleína ou a tintura de cúrcuma. A acidez é expressa em ácido sulfúrico, em ácido láctico ou ainda em cms<sup>3</sup> de soda gasta na titulação de 100 grs. de farinha. Tal número chamar-se-á grau de acidez.

Dada a opinião desses dois abalisados mestres, vamos passar de relance sobre dois métodos adotados por Laboratórios estrangeiros, escolhidos a esmo dentre o grande número dos então existentes. O antigo Laboratório de Paris sempre adotou o método preconizado por M. Balland, que consistia em introduzir 5 grs. de farinha num frasco de boca larga, com tampa esmerilhada, juntar 25 cms<sup>3</sup> de álcool a 85°; agitar algumas vezes deixando em repouso durante uma noite, até o dia seguinte. Extrair com o auxílio de uma pipeta 10cc. do líquido sobrenadante, tendo-se o cuidado de não o misturar, porque a introdução de matéria em suspensão iria prejudicar a exatidão dos resultados, e titular com uma solução de soda normal diluída a 1/20, até a persistência da coloração vermelha pardacenta da tintura de cúrcuma, usada como indicador. Este método foi depois modificado por A. Villiers, Eug. Collin e M. Fayolle que mandavam seguir a mesma técnica usando álcool a 95° e procedendo a titulação da acidez numa determinada porção do álcool previamente filtrado e usando-se como indicador a fenolftaleína.

O Regulamento de Higiene da cidade de Turim preceitua a seguinte técnica: 20 grs. de farinha são banhadas num erlenmeyer de 300 cms<sup>3</sup>, com 200 cms<sup>3</sup> de álcool absoluto. Depois juntam-se 183 cms<sup>3</sup> de água e agita-se repetidamente. Depois de 12 horas, filtra-se tomando-se 100 cms<sup>3</sup> do filtrado que, adicionados de fenolftaleína, são titulados com soda decinormal.

Dados em resumo esses exemplos de técnicas adotadas por laboratórios estrangeiros e cuja finalidade foi apenas mostrar a sua diversidade, vamos agora apurar alguns métodos oficiais adotados por alguns dos nossos laboratórios.

O método estipulado e adotado oficialmente pelo Serviço Federal de Fiscalização do Comércio de Farinhas é o seguinte: a

acidez é determinada em suspensão de farinha a 10% (o método não especifica se em álcool ou em água). O conteúdo é agitado por duas horas, filtrado e titulado com soluto decinormal de soda ou potassa. O resultado é expresso em cms.<sup>3</sup> de soluto N/1, por 100 grs. de farinha. Dito Serviço federal adota ainda tabelas especiais que classificam as farinhas por pontos, conforme seus teores de acidez, sendo os limites dessas tabelas variados conforme sejam os produtos examinados.

O método seguido pelo I. P. T. (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) limita-se á tomar 10 grs. de farinha em vidro esmerilhado com 100 cms.<sup>3</sup> de água destilada. Agitar durante duas horas, findas as quais centrifugar a suspensão de farinha; e, no líquido centrifugado, sem filtrar, determinar a acidez com solução alcalina N/10, empregando-se como indicador a fenolftaleína e expressando dita acidez em soluto N por cem grs. de farinha.

A marcha analítica por nós sempre adotada no decurso de múltiplos anos em que analisamos farinhas é a seguinte: Introduzir duas gramas de farinha num frasco de vidro nêtro esmerilhado juntamente com 100 cms.<sup>3</sup> de álcool a 95°, puro e nêtro. Agitar o conteúdo do frasco algumas vezes, deixando por fim em repouso durante 24 horas, após as quais filtrar o conteúdo em filtro seco e tomar 50 cc. de líquido filtrado, correspondente a 1 gr. de farinha, e, neles, determinar a acidez titulando com solução alcalina N/100, usando como indicador solução alcoólica nêtra de fenolftaleína a 0,5%. A acidez é expressa em cms.<sup>3</sup> de Soluto alcalino Normal por cem grs. de farinha e expressa também em grs. % de ácido sulfúrico monohidratado.

Com esta sucinta série de marchas técnicas diferentemente seguidas, podemos avaliar as dificuldades ou mesmo a impossibilidade de se compararem os teores de acidez com eles obtidos num mesmo produto. Como prova frisante de que para se dosar a acidez numa farinha não é indiferente empregar-se este ou aquele método, temos os estudos feitos por M. Marion e por nós amplamente observadas em inúmeras experimentações. Dosando-se a acidez total de uma farinha, empregando como líquido extrator o álcool absoluto, o álcool a 95° ou ainda a 70°, iremos obter três resultados diversos; usando água destilada em substituição ao álcool, obteremos para a mesma farinha outro resultado diverso dos 3 primeiros. Titulando-se a acidez dessa mesma farinha, sem previamente separá-la por filtração do líquido extrator, água o álcool, os resultados serão ainda mais diversos e disparatados. Os teores serão sensivelmente

mais elevados nas determinações procedidas sem a prévia filtração, ao passo que as determinações procedidas nos líquidos separados por filtração das substâncias sólidas, serão bem mais baixos e acertados.

Segue-se um quadro comparativo comprovante dessas asserções e no qual figuram teores de acidez obtidos num mesmo tipo de farinha diferentemente tratada durante 6 horas de contacto e calculadas em ácido sulfúrico monohidratado:

Amostra	c/ álcool absoluto		c' álcool a 95°		c/ álcool a 70°		c/ água destilada	
	filtr.	s/ filtr.	filtr.	s/ filtr.	filtr.	s/ filtr.	filtr.	s/ filtr.
1	0,093	0,451	0,093	0,430	0,137	0,367	0,181	0,455
2	0,073	0,352	0,078	0,367	0,088	0,338	0,098	0,392
3	0,098	0,396	0,098	0,431	0,107	0,401	0,181	0,455
4	0,088	0,320	0,090	0,333	0,098	0,367	0,161	0,392
5	0,023	0,355	0,028	0,431	0,070	0,402	0,066	0,173
6	0,088	0,327	0,088	0,328	0,098	0,372	0,166	0,421

Vemos desse modo ser indispensavel adotar-se um processo único e convencional que, uma vez aceito e adotado por todos os analistas, traga a possibilidade de se ajuizarem melhor os resultados obtidos. Nós devíamos dar um passo decisivo, já; que estamos unificando e padronizando nossos métodos de análise — adotarmos também métodos unificados e convencionais para todas as determinações referentes a gêneros alimentícios nos moldes do existente na França e posto em vigor pelo Decreto do Governo Francês, datado de 19 de Março de 1932, que promulgou a convenção internacional para unificação dos resultados analíticos das substâncias destinadas à alimentação do homem. Nesta convenção ficou estabelecido, para o caso da acidez, o seguinte: “Qualquer que seja a natureza dos ácidos (fixos ou voláteis, livres ou parcialmente combinados) a acidez deve ser expressa pelo n.º de cms<sup>3</sup> de solução normal, décimo ou centésimo, correspondente a 100 grs. de substância ou a um litro de líquido, empregando a notação N/1, N/10, N/100. Simultaneamente, os resultados podem ser dados em gramas de ácido acético, ácido tartárico, ácido málico, etc., segundo a natureza do produto, ou, arbitrariamente, qualquer outra forma. Além disso o nome do método empregado, assim como o indicador devem ser mencionados. Será conveniente que a concentração em ions H (expressão da reação verdadeira do meio) seja igualmente expressa, *quando isso seja possível*”.

Termina desse modo a referência sobre acidez contida nesta convenção citada que, uma vez por nós conseguida, teríamos garantido uma grande conquista para a clareza de todas as determinações analíticas referentes a gêneros alimentícios.

As causas determinantes de acidez das farinhas são várias. As farinhas geralmente, já ao saírem dos cilindros moedores, se apresentam com a reação ácida. Essa acidez varia de acordo com a matéria prima, sementes, rizomas, tubérculos, caules, etc., donde provenham as farinhas, varia conforme sejam os tipos de farinha obtidos, conforme sejam seus métodos de extração e, principalmente, de conservação. Os teores de acidez das farinhas cresce gradativamente à medida que a mesma envelhece. A rapidez com que se processa esta alteração depende grandemente da consituição centesimal do produto, do seu grau de hidratação, de suas condições de acondicionamento, e, ainda mais, do grau higrométrico do meio onde forem conservadas. Concorrem grandemente com adjuvantes para o aceleramento dessa alteração, as moagens defeituosas e a utilização de sementes impróprias e avariadas por humidade, parasitas ou vegetações criptogâmicas.

A este conjunto de fatores importantíssimos se agrega mais um, primordial e intrínseco, o seu teor oleoso que, funcionando como que uma espécie de agente catalítico, age como principal iniciador da acidez nas farinhas. Quanto maior fôr este teor, maior será a vulnerabilidade do produto, maiores serão as possibilidades de aumento rápido de acidez e sua consequente depreciação.

Os grandes mestres no assunto como Fleurent, M. Wagner, Roeser, Balland e Manget, estudaram e estabeleceram que a acidez nas farinhas não é ocasionada inicialmente por transformações microbianas provocadas por alterações de teores protéicos contidos nas farinhas, e sim que essa acidez se inicia e provem diretamente dos teores oleosos contidos em sua composição. Desse modo, concluem ditos autores, quanto maiores forem os teores de lipídios numa farinha, maiores serão as possibilidades de sua rápida alteração.

Como prova insofismavel dessas afirmações podemos apresentar o exemplo típico da farinha de trigo que, como geralmente todas as outras farinhas, já ao saírem dos cilindros moedores se apresentam, como tivemos ocasião de dizer, reação ácida, variando esse teor em acidez conforme seja o tipo de farinha obtido, conforme seja seu método e sua taxa de extração. As farinhas de 1.<sup>a</sup> são geralmente menos ácidas que as de 2.<sup>a</sup> e estas, por sua vez, mais nêutras que as

de 3a.; em resumo, a acidez é mais branda nos produtos mais apurados, mais claros e mais finos, sendo mais acentuada nos produtos menos apurados, isto é, nas farinhas consideradas secundárias e contendo, em sua composição centesimal, partículas componentes dos envoltórios externos dos grãos donde provenham. Nas farinhas com taxas de extração maiores, como sejam as farinhas integrais, os teores de acidez se acentuam mais, sendo porem nas farinhas dos germes embrionários do trigo que vamos encontrar o maior teor inicial de acidez. Os experimentadores Hugo Kùhl e D. Klieforth fizeram recentemente uma série de observações, submetendo porções d'um mesmo tipo de farinha de trigo a um armazenamento durante 6 meses, em sacos perfeitamente fechados e em forma de cilindros comprimidos sob formidável pressão. Em algumas dessas porções, de farinhas eles juntaram cerca de 3% de germes de trigo tanto naturais como desengordurados. Como conclusão, observaram que as qualidades conservadoras das farinhas eram influenciadas pelos seus teores em gordura. Nas amostras onde foi feita a adição dos germes em natureza as farinhas tinham um deterioramento acelerado ao passo que nas amostras contendo teores de germes previamente desengordurados, nenhuma influência aceleradora de acidez foi observada. Os teores máximos de acidez em farinhas de trigo eram, até alguns anos atrás, limitados pela nossa lei, em 1 cc.<sup>3</sup> de soluto Normal por cem grs. de farinha, mas, atendendo ao sistema de lavagem prévia dos grãos de trigo antes da moagem, o que constatamos pessalmente nos moinhos, e colhendo amostras do produto nas suas diversas fases, verificamos que este tratamento prévio de limpeza dos grãos de trigo melhorava sensivelmente o produto mas acarretava um aumento inevitável de acidez que iria se refletir nas farinhas produzidas. Resolvemos, então, depois de acurado estudo, elevar o teor de acidez nas farinhas de trigo para o máximo de 2cc.<sup>3</sup> de soluto alcalino Normal por cem grs. de produto.

Segue-se um quadro comparativo de diversos tipos de farinhas de trigo com seus teores centesimais de acidez e óleo.

de 3a.; em resumo, a acidez é mais branda nos produtos mais apurados, mais claros e mais finos, sendo mais acentuada nos produtos menos apurados, isto é, nas farinhas consideradas secundárias e contendo, em sua composição centesimal, partículas componentes dos envoltórios externos dos grãos donde provenham. Nas farinhas com taxas de extração maiores, como sejam as farinhas integrais, os teores de acidez se acentuam mais, sendo porem nas farinhas dos germes embrionários do trigo que vamos encontrar o maior teor inicial de acidez. Os experimentadores Hugo Kuhl e D. Klieforth fizeram recentemente uma série de observações, submetendo porções d'um mesmo tipo de farinha de trigo a um armazenamento durante 6 meses, em sacos perfeitamente fechados e em forma de cilindros comprimidos sob formidável pressão. Em algumas dessas porções, de farinhas eles juntaram cerca de 3% de germes de trigo tanto naturais como desengordurados. Como conclusão, observaram que as qualidades conservadoras das farinhas eram influenciadas pelos seus teores em gordura. Nas amostras onde foi feita a adição dos germes em natureza as farinhas tinham um deterioramento acelerado ao passo que nas amostras contendo teores de germes previamente desengordurados, nenhuma influência aceleradora de acidez foi observada. Os teores máximos de acidez em farinhas de trigo eram, até alguns anos atrás, limitados pela nossa lei, em 1 cc.<sup>3</sup> de soluto Normal por cem grs. de farinha, mas, atendendo ao sistema de lavagem prévia dos grãos de trigo antes da moagem, o que constatamos pessalmente nos moinhos, e colhendo amostras do produto nas suas diversas fases, verificamos que este tratamento prévio de limpeza dos grãos de trigo melhorava sensivelmente o produto mas acarretava um aumento inevitável de acidez que iria se refletir nas farinhas produzidas. Resolvemos, então, depois de acurado estudo, elevar o teor de acidez nas farinhas de trigo para o máximo de 2cc.<sup>3</sup> de soluto alcalino Normal por cem grs. de produto.

Segue-se um quadro comparativo de diversos tipos de farinhas de trigo com seus teores centesimais de acidez e óleo.

1. a			2. a			3. a			integral		
Acidez		Ólio %	Acidez		Ólio %	Acidez		Ólio %	Acidez		Ólio %
Sol. N.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>		Sol. N.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>		Sol. N.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>		Sol. N.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	
1.4	0.0686	0.65	1.8	0.0882	2	2.6	0.1274	2.2	4.0	0.1960	5.2
1.3	0.0637	0.86	1.8	0.0882	1.5	2.6	0.1274	2.4	4.0	0.1960	3.4
2.0	0.0980	1.1	2.0	0.098	1.8	2.4	0.1176	1.8	3.8	0.1862	3.8
1.5	0.0735	0.91	1.9	0.0931	1.8	2.2	0.078	1.8	2.8	0.1372	2.6
1.4	0.0686	0.94	2.0	0.0980	2.0	2.5	0.1225	2.2	3.6	0.1764	3.1
1.9	0.0931	1.2	2.2	0.1078	2.0	2.4	0.1176	2.3	4.0	0.1960	4.0
1.6	0.0784	0.95	2.2	0.1078	2.8	2.4	0.1176	2.3	4.2	0.2058	5.1
1.5	0.0735	0.96	2.3	0.1127	1.9	2.8	0.1372	2.5	3.8	0.1862	3.9
1.6	0.0931	0.93	2.0	0.0980	2.4	2.1	0.1029	2.3	4.1	0.2009	3.8

Alem do trigo temos outros exemplos tipos para confirmar esta asserção: os âmidos e féculas que, sendo completamente desprovidos de matéria gordurosa, apresentam um teor mínimo de acidez e grandes possibilidades de conservação. Como complemento desses tipos de produtos e como reverso de medalha temos o exemplo dos produtos oriundos da moagem dos grãos de milho: os fubás integrais e os fubás desgerminados.

Na moagem dos grãos de milho há dois tipos principais, de produtos: — os obtidos pelo processo antigo, no qual as sementes são moidas integralmente a seco, e o mais moderno no qual os grãos de milho são submetidos a um prévio humedecimento para eliminação dos germes embrionários. No sistema de moagem primitivo os germes do milho ficam incluídos nos fubás então obtidos, tornando-os mais nutritivos, mas quer esses produtos se apresentem sob a forma de sêmolos quer sob a forma de fubás finos, têm sua conservação comprometida pelo seu elevado teor em óleo de muito facil alteração. O teor máximo de acidez tolerado para esses tipos de produtos, é de 5 cc.<sup>3</sup> de Solutio normal para cada 100 grs. O mesmo produto provindo de grãos previamente desgerminados, já apresenta teores de acidez bem mais baixos, em vista de seu reduzido teor em óleo. Este tipo de produto até bem pouco tempo usado obrigatoriamente como componente das farinhas mixtas destinadas à panificação, tem como limites máximos, 1,8% de óleo e 2,5 cc.<sup>3</sup> de solutio normal, para a acidez.

## FUBÁS INTEGRAIS

Amostra n.	Caracteres organoléticos			Acidez			Olio grs. %
	aspécto	côr	cheiro	Sol. N. cc. %	pH	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> grs. %	
298	Pó grosso	amarela	próprio	4.3	6.2	0.2107	7.87
309	» »	»	»	4.8	6.0	0.2352	3.68
357	» »	»	»	7.0	6.2	0.3430	3.86
359	» »	»	»	3.3	6.6	0.1617	2.34
2109	» fino	»	»	3.0	6.0	0.1470	2.13
420	» grosso	creme	»	3.0	6.3	0.1470	7.87
2134	» »	»	»	4.5	6.0	0.2205	3.25
2135	» »	amarelo	»	8.1	6.2	0.3969	3.02
2171	» »	»	»	6.5	5.8	0.3185	2.54

## FUBÁS DESGERMINADOS

Amostra n.	Caracteres organoléticos			Acidez			Olio grs. %
	aspécto	côr	cheiro	Sol. N. cc. %	pH	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> grs. %	
299	Pó grosso	amarela	próprio	2.6	6.0	0.1274	1.98
310	» »	»	»	2.7	6.0	0.1323	0.56
410	» fino	»	»	4.0	5.7	0.1960	1.99
411	» grosso	creme	»	2.5	5.8	0.1225	1.504
412	» »	amarela	»	2.9	6.3	0.1420	1.900
424	» fino	branca	»	2.7	6.0	0.1323	0.716
435	» »	creme	»	3.2	6.3	0.1560	0.924
436	» grosso	amarela	»	2.8	5.9	0.1372	0.940
437	» »	»	»	2.2	6.0	0.1078	1.032
442	» »	»	»	2.7	6.1	0.1323	1.360

Temos ainda os frisantes exemplos de mais algumas farinhas integrais, como as de arroz, centeio, aveia e soja. Todos esses tipos de farinhas, tendo teores mais elevados em óleo, têm acidez mais elevada e, por consequência, maiores dificuldades em conservação. No caso das nossas farinhas de centeio o aumento de acidez é provocado pelo teor oleoso e facilitado pelo seu grosseiro e antiquado sistema de confecção. Os estados sulinos de Paraná e Santa Catarina sempre foram os nossos principais fornecedores desse tipo de produto. No entretanto, quasi todas as partidas das quais obtinhamos amostras eram consideradas impróprias para o consumo em vista de sua acidez elevada, seu mau estado de conservação, geralmente

atacadas por parasitas e contendo sensíveis teores de matéria mineral. Essa série de imperfeições era quasi toda originada pelo mau sistema de obtenção do produto. A maioria dos moinhos então existentes eram ainda antiquados e rudimentares, providos com pedras mós já bem gastas e corroidas, instaladas em solos nús, onde eram grosseiramente produzidas e acondicionadas as farinhas. Hoje, porém, em vista da grande série de condenações havidas, ditos moinhos já se vão transformando, as pedras mós já foram em grande parte substituídas e as instalações modernizadas, trazendo como resultado um grande melhoramento no produto. As farinhas de centeio, muito empregadas em panificação têm limites máximos tolerados de humidade e resíduos minerais fixos e limites mínimos de substâncias amiláceas e protídios, afim de controlar e impedir que nos mandem e seja utilizado apenas o farelo de centeio, como era hábito. O teor de acidez de dito produto escapou de figurar na legislação vigente, no entretanto sempre foi adotado para tal farinha o mesmo critério aplicado para as farinhas integrais admitindo uma acidez máxima de 5 cc.<sup>3</sup> de soluto normal para 100 grs. de produto.

As farinhas de aveia, já mais aperfeiçoadas no seu modo de confecção, têm, no entretanto, dificuldades de conservação devido seu elevado teor em lipídios, que lhes acarreta facilidades de alteração. As aveias, fazendo exceção a todas as outras sementes, têm suas reservas de óleo, não residindo apenas na parte germinativa das sementes, como acontece na grande maioria das outras sementes, mas sim tem esse óleo espalhado em toda a integridade do grão. Essas sementes ou farinhas, conforme sejam as condições de sua armazenagem ou acondicionamento, se transformam rapidamente, produzindo sensível elevação dos teores de acidez total. Fizemos há bem pouco tempo uma série de experiências com grãos de aveia, submetidos a diversos tratamentos e em diversas fases, até chegar aos variados tipos de farinhos e concluimos que esta vulnerabilidade do produto era quasi que exclusivamente devido à rancificação de seu óleo componente, rancificação essa prematuramente iniciada no armazenamento das sementes e aumentada quando transformadas ditas sementes em farinhas. Os teores máximos de acidez, para esse tipo de produto são fixados em 5cc.<sup>3</sup> de soluto normal para 100 grs. de farinha.

Temos ainda, para finalizar, um exemplo frisante que nos é dado pela farinha de soja, produto valiosíssimo pela sua riqueza em princípios nutritivos, produto infelizmente menos difundido entre nós por apresentar ainda dificuldades de larga produção e armazena-

gem, devido ao seu elevadíssimo teor de óleo que vai de 20 a 30% e de proteínas que vai de 30 a 40%. Os teores de acidez neste tipo de farinha são bem elevados e aumentam gradativamente conforme os teores de matéria oleosa e idade do produto.

Segue-se um quadro com dados comparativos por nós obtidos em farinhas de arroz, centio, aveia e soja.

ARROZ			CENTEIO			AVEIA			SOJA		
Acidez %		Oleo									
Sol. N.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	%	Sol. N.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	%	Sol. N.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	%	Sol. X.	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>	%
3.6	0.1764	0.23	9.3	0.4410	2.18	3	0.1470	6	8.0	0.3920	23.0
3.6	0.1764	0.31	4.7	0.2303	1.65	3.6	0.1764	6.4	7.2	0.3528	20.0
5.0	0.2450	2.82	3.2	0.1568	1.60	3.8	0.1862	7.0	7.6	0.3724	21.0
2.5	0.1225	0.20	6.7	0.3283	1.84	7.0	0.3430	7.6	8.6	0.4214	23.5
4.5	0.2205	2.54	3.8	0.1882	1.80	6.9	0.3381	8.4	8.4	0.4116	23.2
3.2	0.1568	0.38	5.0	0.2450	1.95	8.4	0.4113	9.2	7.0	0.3430	21.8
2.2	0.1070	0.99	5.2	0.2548	2.00	5.6	0.2744	6.9	6.2	0.3038	19.3

Ao concluir essa série de exemplos que talvez se tenham alongado por demais e cuja finalidade principal era frisar que a acidez nestes produtos só poderia ser representada pela acidez total, como acertadamente tem sido feito até hoje, vamos passar agora para o capítulo das raspas de mandioca e suas farinhas, que foram justamente os produtos que originaram as dúvidas e divergências no início mencionadas e que deram motivo a este nosso esclarecimento. Vamos procurar elucidar o assunto e provar categoricamente que não procedem as pretensões de se abandonarem por completo as determinações de acidez total, substituindo-as pelos valores de acidez iônica.

Ao ser criado pelo Governo Federal o Serviço de Fiscalização do Comércio de Farinhas, foi por dito Serviço estabelecida uma série de tabelas de classificação por pontos para as diversas determinações analíticas referentes aos ditos produtos. Dentre essas tabelas vamos destacar a que diz respeito à acidez e que é a seguinte:

## ACIDEZ:

Índice pH 6,0	25 pontos
" pH 5,5	20 pontos
" pH 5,0	15 pontos
" pH 4,5	10 pontos
" pH 4,0	5 pontos

Desde que nos foi apresentada dita tabela, julgamo-la, um tanto extravagante e absurda, não só pela sua classificação como pela sua finalidade, mas como se tratasse de uma determinação nova e ainda não determinada obrigatoriamente em farinhas, procedemos algumas centenas dessas determinações, mais para atender às solicitações de dito Serviço Federal e também para constituir uma prova de convicção da nossa opinião do limitadíssimo valor representativo de dita determinação em análises de farinhas.

Essas determinações conseguidas com o concurso inestimável e brilhante dos meus presados companheiros de secção, só concorreram para reforçar a nossa impressão, que a única representação certa, lógica e verdadeira é a determinação de acidez total expressa em cms.<sup>3</sup> de soluto alcalino N/1 por 100 grs. de produto. Em cerca de mais de 450 amostras foram procedidas não só as determinações de acidez, mas uma análise mais ou menos completa e com detalhes mais ou menos minuciosos. Neste número vultoso de amostras foram também procedidas as determinações dos valores de pH e verificamos que esta representação obtida com a rigorosa técnica exigida para o caso, não correspondia em absoluto ao desenvolvimento evolutivo das alterações nos produtos então examinados. Raspas de mandioca e farinhas com aspécto, cheiro, cor e mesmo gosto denunciadamente alterados davam sempre valores de pH bons para não dizer ótimos, por se acharem nas proximidades dos teores da neutralidade. Do mesmo modo a acidez total ao ser medida denunciou em toda sua plenitude a alteração do produto. Darei apenas alguns exemplos destes absurdos contrastes. Produtos com um índice de acidez total elevadíssimo — 11,9 — ao ter sua acidez potencial medida e verificada deu como resultado um  $\text{pH} = 6,0$ , que era justamente o índice ótimo constante da referida tabela do Serviço de Fiscalização do Comércio de Farinhas. Outras amostras com acidez total de 10,8, de 9,0, de 8,0, de 7,6, etc., tiveram como pH correspondente aos índices de 5,6, de 5,8, de 5,4, de 6,3, também dentro dos limites máximos da mesma tabela de acidez.

Concluimos então que as raspas e farinhas de raspas quando sob a forma de extrato aquoso, constituíam meios muito complexos que quando postos em contacto com os sensibilíssimos reativos utilizados como indicadores na determinação do pH, nem sempre davam dados compensadores e exatos que comprovassem seu estado real de conservação. As raspas, farinhas de raspas e semelhantes devem conter em sua composição centesimal elementos tais que concorrem

e impedem com seus mananciais para perturbar e tornar inexpressíveis as determinações de acidez iônica, dando em conclusão as divergências e falta de concordância então observadas.

Damos a seguir tabelas onde com mais clareza podem ser observadas as disparidades de resultados entre os teores de acidez total e acidez potencial determinados em raspas de mandioca e farinhas de raspas de mandioca:

RASPAS DE MANDIOCA

N.º da Amostra	Caracteres Organoléticos	ACIDEZ		
		Sol. N.	pH	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>
92	Bons	1.3	6.3	0.0637
119	"	2.3	5.6	0.1127
121	"	3.8	6.6	0.1862
127	"	1.5	4.0	0.0735
129	"	2.0	5.0	0.0980
132	"	1.9	6.8	0.0931
135	"	1.8	6.5	0.0882
137	"	1.6	6.6	0.0784
138	"	2.0	6.1	0.0980
140	"	1.8	6.6	0.0882
143	"	2.0	5.8	0.0980
144	"	1.6	6.5	0.0784
148	"	3.3	6.1	0.1617
149	Maus	6.1	4.7	0.2989
154	Bons	2.2	6.3	0.1078
158	"	1.1	6.0	0.0539
161	"	1.4	6.6	0.0686
166	Regulares	5.5	5.5	0.2695
172	"	4.3	6.3	0.2107
174	"	3.9	6.6	0.1911
175	Bons	2.6	6.6	0.1274
178	Péssimos	11.9	6.0	0.5831
180	Bons	2.5	5.4	0.1225
182	"	2.7	5.5	0.1323
188	"	4.0	6.3	0.1960
232	"	3.1	5.4	0.1519
233	Maus	7.4	5.0	0.3626
235	"	5.5	5.4	0.2695
244	Bons	2.2	5.6	0.1078
245	Maus	4.7	5.4	0.2303
250	Regulares	4.5	5.8	0.2205
251	Bons	1.8	5.4	0.0922
258	Regulares	5.4	6.3	0.2646
260	Maus	6.6	5.3	0.3234
261	"	7.8	5.4	0.3822
262	"	8.6	5.4	0.4214

## RASPAS DE MANDIOCA

N.º da amostra	Caracteres organoléticos	ACIDEZ		
		Sol. N.	pH	H <sup>º</sup> SO <sup>4</sup>
264	Maus	8.1	5.4	0.3969
265	"	7.3	5.6	0.3577
266	"	1.4	6.6	0.0686
267	Bons	2.5	6.6	0.1225
268	"	2.3	6.4	0.1127
269	"	2.0	6.5	0.0980
277	"	3.8	6.4	0.1862
280	Regulares	7.2	5.7	0.3528
283	Maus	5.2	6.2	6.2548
290	"	4.5	5.3	0.2205
292	Maus	2.0	6.6	0.0980
295	Bons	1.2	6.3	0.0588
301	"	2.2	6.2	0.1678
304	"	3.5	5.9	1.1715
306	"	4.0	6.0	0.1960
307	Regulares	4.5	6.4	0.2205
319	Bons	3.5	6.5	0.1715
439	"	2.3	5.6	0.1127
440	"	4.0	5.9	0.1960
441	"	1.7	6.4	0.0833
478	"	2.5	5.5	0.1225
494	"	2.1	5.6	0.1029
503	"	3.0	6.0	0.1470
881	"	2.5	5.8	0.1225
882	"	2.1	5.6	0.1029
883	"	2.2	6.0	0.1078
884	"	2.5	6.2	0.1225
885	"	2.5	5.4	0.1225
886	"	1.3	5.8	0.0637

## FARINHAS DE RASPAS DE MANDIOCA

N.º da amostra	Caracteres organoléticos			ACIDEZ		
	Aspecto	Cor	Cheiro	Sol. N.	pH	H <sup>+</sup> SO <sup>4</sup>
30	pó fino	creme	próprio	<u>6.1</u>	<u>5.4</u>	0.2989
31	pó fino	creme	próprio	<u>4.3</u>	<u>5.5</u>	0.2107
33	pó grosso	amarela	próprio	<u>2.1</u>	<u>5.6</u>	0.1029
34	pó grosso	creme	próprio	<u>3.1</u>	<u>5.4</u>	0.1519
43	pó fino	creme	próprio	<u>3.8</u>	<u>5.9</u>	0.1862
44	pó grosso	creme	próprio	<u>4.0</u>	<u>5.7</u>	0.1960
45	pó fino	creme	próprio	<u>4.2</u>	<u>5.7</u>	0.2058
61	pó fino	branca	próprio	<u>3.8</u>	<u>5.8</u>	0.1862
67	pó fino	branca	próprio	<u>4.8</u>	<u>5.4</u>	0.2352
84	pó fino	creme	próprio	<u>4.3</u>	<u>5.8</u>	0.2107
89	pó fino	creme	próprio	<u>2.2</u>	<u>6.0</u>	0.1078
90	pó fino	creme	próprio	<u>2.4</u>	<u>5.9</u>	0.1176
93	pó fino	creme	próprio	<u>4.0</u>	<u>6.0</u>	0.1960
94	pó fino	creme	próprio	<u>4.0</u>	<u>6.2</u>	0.1960
95	pó fino	creme	próprio	<u>2.7</u>	<u>6.3</u>	0.1323
96	pó fino	branca	próprio	<u>2.7</u>	<u>6.4</u>	0.1323
99	pó fino	creme	próprio	<u>2.0</u>	<u>6.0</u>	0.0980
100	pó fino	creme	próprio	<u>1.2</u>	<u>5.8</u>	0.0588
102	pó fino	creme	próprio	<u>2.7</u>	<u>5.9</u>	0.1323
103	pó fino	creme	próprio	<u>2.5</u>	<u>5.5</u>	0.1225
104	pó fino	creme	próprio	<u>2.1</u>	<u>6.1</u>	0.1029
105	pó fino	creme	próprio	<u>1.9</u>	<u>6.2</u>	0.0931
106	pó fino	creme	próprio	<u>3.0</u>	<u>5.7</u>	0.1470
107	pó fino	creme	próprio	<u>1.0</u>	<u>5.8</u>	0.0490
108	pó grosso	amarela	próprio	<u>1.0</u>	<u>5.8</u>	0.0490
111	pó fino	creme	próprio	<u>3.5</u>	<u>6.4</u>	0.1715
116	pó fino	creme	próprio	<u>2.1</u>	<u>5.6</u>	0.1929
120	pó fino	creme	próprio	<u>3.6</u>	<u>6.3</u>	0.1764
122	pó fino	creme	próprio	<u>3.4</u>	<u>6.1</u>	0.1660
123	pó fino	creme	próprio	<u>3.3</u>	<u>6.0</u>	0.1617
124	pó fino	amarela	próprio	<u>2.1</u>	<u>5.8</u>	0.1029
125	pó grosso	creme	próprio	<u>1.4</u>	<u>6.4</u>	0.0686
136	pó fino	creme	próprio	<u>4.2</u>	<u>5.7</u>	0.2058
147	pó grosso	creme	próprio	<u>2.6</u>	<u>6.3</u>	0.1274
167	pó fino	creme	próprio	<u>4.9</u>	<u>5.7</u>	0.2401
171	pó fino	creme	próprio	<u>6.0</u>	<u>5.3</u>	0.2940
179	pó fino	branca	próprio	<u>9.0</u>	<u>5.8</u>	0.4410
181	pó fino	amarela	próprio	<u>2.2</u>	<u>5.5</u>	0.1078
183	pó fino	amarela	próprio	<u>5.0</u>	<u>6.2</u>	0.2450
184	pó fino	amarela	próprio	<u>4.1</u>	<u>5.1</u>	0.2009
185	pó fino	amarela	próprio	<u>4.2</u>	<u>5.6</u>	0.2058
186	pó grosso	creme	próprio	<u>4.0</u>	<u>5.8</u>	0.1960
187	pó fino	creme	próprio	<u>4.0</u>	<u>5.6</u>	0.1960
189	pó grosso	creme	próprio	<u>4.0</u>	<u>6.3</u>	0.1960

## FARINHAS DE RASPAS DE MANDIOCA

N.º da amostra	Caracteres organoléticos			ACIDEZ		
	Aspecto	Cor	Cheiro	Sol. N.	pH	H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup>
190	pó grosso	creme	próprio	5.0	6.3	0.2450
191	pó fino	creme	próprio	4.0	6.0	0.1960
231	pó fino	amarela	próprio	1.4	6.6	0.0686
234	pó grosso	amarela	próprio	4.5	5.6	0.2205
236	pó grosso	amarela	próprio	1.8	6.3	0.0882
237	pó fino	branca	próprio	1.8	5.8	0.0882
241	pó fino	branca	próprio	5.8	5.5	0.2842
242	pó fino	branca	próprio	2.6	6.0	0.1274
243	pó fino	creme	próprio	1.6	6.2	0.0784
246	pó fino	amarela	próprio	6.3	5.4	0.3087
247	pó fino	creme	próprio	1.5	6.4	0.0735
248	pó fino	creme	próprio	3.0	6.3	0.1470
249	pó fino	creme	próprio	3.3	5.8	0.1617
255	pó fino	amarela	próprio	3.8	5.9	0.1862
256	pó grosso	amarela	próprio	1.8	5.9	0.0882
257	pó fino	amarela	próprio	3.4	6.1	0.1666
258	pó fino	amarela	próprio	5.4	6.3	0.2640
259	pó fino	branca	próprio	7.6	6.3	0.3724
263	pó fino	creme	próprio	4.3	6.4	0.2107
270	pó fino	creme	próprio	2.2	6.6	0.1078
271	pó fino	creme	próprio	2.5	6.3	0.1225
279	pó fino	creme	próprio	9.3	5.3	0.4557
282	pó fino	creme	próprio	10.8	5.6	0.5292
284	pó fino	creme	próprio	3.2	6.2	0.1563
285	pó fino	creme	próprio	3.0	6.3	0.1470
289	pó fino	creme	próprio	4.0	6.4	0.1960
291	pó fino	creme	próprio	4.2	5.2	0.2058
303	pó fino	creme	próprio	3.5	5.6	0.1715
380	pó fino	creme	próprio	8.0	5.7	0.3920
381	pó fino	creme	próprio	4.8	5.9	0.2350
382	pó fino	cinza	próprio	3.8	6.3	0.1860
383	pó fino	cinza	próprio	7.0	5.3	0.3430
384	pó fino	creme	próprio	3.6	6.3	0.1764
438	pó fino	creme	próprio	2.8	5.8	0.1372
443	pó fino	creme	próprio	1.4	5.4	0.0686
473	pó fino	amarela	próprio	5.0	5.8	0.2450
479	pó fino	creme	próprio	2.5	5.5	0.1225
480	pó fino	creme	próprio	2.0	5.5	0.0980

Deante desses resultados e verificando a inutilidade e nenhuma expressão das determinações de acidez iônica nesses produtos, resolveu em boa hora, o Serviço de Fiscalização do Comércio de Farinhas, revogar a tabela que havia anteriormente estabelecido, adotando então uma nova e única tabela de acidez total, que se acha abaixo, na qual figura como teor máximo para 100 grs. de produto 2,5, cc. de soluto alcalino normal.

#### ESCALA DE PONTOS PARA ACIDEZ

de 0,5 cc. para menos por 100 grs. de farinha ....	25 pontos
de 0,6 cc. a 1 cc. por 100 grs. de farinha .....	20 "
de 1,1 cc. a 1,5 cc. por 100 grs. de farinha .....	15 "
de 1.6 cc. a 2,0 cc. por 100 grs. de farinha .....	10 "
de 2,1 cc. a 2,5 cc. por 100 grs. de farinha .....	5 "

Dados esses elementos como provas reais, indiscutíveis e comprobatórias de nossa opinião, não queremos terminar sem dizer que a questão dos teores de acidez iônica em farinha terá seu relativo valor em casos excepcionais e para certos e determinados tipos de farinhas. Pode ser necessária para uma elucidação qualquer, como no caso de um embranquecimento ou envelhecimento artificial, depois de medir-se a intensidade de acidez da farinha conhecer-se também a atividade dessa acidez, sem contudo pretender que esta determinação substitua por completo a primeira que constitui o único índice de acidez proporcional à qualidade e ao estado de conservação do produto. O acréscimo de acidez em farinhas, como já dissemos, é maior ou menor conforme sejam seus tipos, seus sistemas de acondicionamento e armazenagem. Há casos porem em que esse acréscimo se dá até um limite máximo variavel, quando a acidez entra em declínio, devido às modificações intensas dos seus teores azotados, que vão sendo transformados numa série de corpos solúveis, primeiramente, em ácidos aminados, em amoníaco e depois em sais amoniacaís. Nestes casos nem a acidez total servirá para uma avaliação segura do produto sendo necessário lançar-se mão de outros recursos que facilitem a classificação do produto.

Exposta dessa forma, em linhas gerais a questão dos teores de acidez em farinhas, só podemos agora aconselhar aos interessados que, como disseram, "se viram à mercê de uma especificação que nada significa" e que sem motivo justo se rebelaram contra as acertadas especificações oficiais de acidez, que procurem melhorar seus produtos, pois com um pouco mais de cuidado na sua manufatura

terão garantido a sua inclusão dentro dos limites estipulados legalmente. No caso das raspas de mandioca, com mais perfeita seleção de rizomas, com seu melhor fraccionamento e acima de tudo com uma secagem perfeita e completa, serão obtidos produtos apropriados e perfeitos para produção de farinhas panificáveis. Sem estes requisitos básicos e indispensáveis os produtos sairão com fálhas em tão grandes proporções que na determinação de seus característicos organoléticos e suas especificações de acidez, terão de ser rejeitados como impróprios para o fim colimado. Removendo os interessados essas falhas técnicas, garantirão aos seus produtos um maior rendimento, uma conservação melhor e mais perfeita, que redundará num índice de acidez total baixo e dentro dos limites máximos estabelecidos pela lei.

Enquanto isso nós iremos com toda boa vontade e isenção prosseguir em nossa série de observações, procurando elucidar e resolver na altura de suas possibilidades as dúvidas e dificuldades então surgidas, afim de que num breve lapso de tempo possamos obter e relatar conclusões mais convincentes e categóricas sobre tão simples e tão significativa determinação.

#### RESUMO

O autor, analisando a multiplicidade de métodos para a determinação dos teores de acidez em farinhas e suas conseqüentes diversidades nos resultados obtidos, prevê a necessidade de ser mais bem estudada, definida e unificada tal técnica, afim de que seja adotado um método único e convencional que traga as possibilidades de melhor comparação e juízo sobre os resultados obtidos.

O autor, tratando das causas principais determinantes da acidez nas farinhas, indica como grande responsável dessa alteração seus teores oleosos. Desse modo, dita acidez só pode ser verdadeiramente representada pelos teores de acidez total obtidos titrimetricamente, desfazendo desse modo as pretensões de se substituir totalmente essa representação pela da acidez iônica, como foi pleiteada e defendida por interessados em raspas e farinhas de raspas de mandioca. Em algumas centenas de determinações comparativas foi notada grande disparidade entre os resultados, o que provou em conclusão o limitadíssimo e inexpressivo valor da acidez potencial nesses produtos.

Conclue, finalmente, deante de grande documentação analítica, que só os teores de acidez total podem ser os representativos da idade e do estado de conservação de ditos produtos por serem os únicos

que sistematicamente acompanham o desenvolvimento evolutivo de suas alterações.

#### SUMMARY

The author, analysing the multiplicity of methods for the determination of the content of acidity in meals and their consequent difference in the obtained results, foresees the necessity to study more entirely, definitely and united such tecnic, to use only one and convincing method, which brings possibilities of better comparation and judgement over the obtained results.

The author, speaking of the principal causes of the acidity in the meals, indicates that the reason of this alteration is their oily content. Such acidity can only be truly represented by the total content of acidity obtained by titrimetry, destroying the pretension of total substitution of this representation by the ionic acidity as it was disputed and defendend by persons interested in this question, in scrapes o meals and flour of mandioca. In some hundreds of comparative determinations, they noted great difference between the results, proving the limited and inexpressive value of the potencial acidity in this products.

Concludes, finally, in front of great analitic documentation, that only the contents of the total acidity can be the representatives of theage and condition of conservation of those products. because they are the only one who follow sistematically the evolutiv development of their alterations.

#### BIBLIOGRAFIA

- BALLAND, A. — 1907 — Les Aliments, vols. I e II.  
BRAVO, Dott. Giuseppe Antonio — 1929 — La concentrazioni degli Ioni idrogeno  
BRETEAU, Pierre — 1907 Falsifications et Alterations des Substances Alimentaires.  
CLARK, W. Mansfield — 1920 — The determination of Hydrogen Ions.  
FLAIMAND, Jules et KETELBANT, Eugène — 1938 — Chimie Analytique Appliquée.  
GRANT, Julius — 1930 — The measure of Hydrogen Ion concentration.  
ISSOGLIO, *Giovanni* — 1927 — La Chimica degli Alimenti — II vol.  
KOLTHOFF, J. N. — 1931 — The colorimetric and Potentiometric Determination of pH.  
KÜHL, Hugo e KLIEFORTH, D. — 1934 — *Chem. Abstracts* — pg. 6207.  
ULMANN, Fritz — 1931 — Enciclopedia de Quimica Industrial, Trad. Dr. José Estalella, Seccion III, Tomos, I, VI e V.  
VILLAVECCHIA, Vittorio — 1937 — Trattato di Chimica Analitica Applicata, Vol. II, XIV.  
VILLIERS, COLLINS & FAYOLLE — 1924 — Aliments feculents