



Caracterização e potencial de degradabilidade natural da manipueira *Characterization and natural degradability potential of cassava wastewater*

Miriam Cleide Cavalcante Amorim¹, Mauricio Alves Motta Sobrinho², Alineaurea Florentino Silva³,
Patricia da Silva Barbosa¹, Paula Tereza de Souza e Silva²

¹ Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, Pernambuco, Brasil

² Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brasil

³ EMBRAPA, Centro de Pesquisa Agropecuária do Trópico Semiárido, Petrolina, Pernambuco, Brasil

Contato: miriamcleidea@gmail.com

Palavras-Chave

manipueira
degradação natural
resíduos agropecuários

RESUMO

A produção de farinha de mandioca gera, como efluente, a manipueira. Esta apresenta elevada concentração de matéria orgânica e nutrientes, aspectos que lhe conferem potencial como fonte de bioenergia ou fertilizante. Porém, para seu uso é necessário caracterizar o efluente, por meio de análises físicas, químicas e microbiológicas, para avaliar este potencial, de modo a dimensionar os sistemas, garantindo assim a viabilidade e segurança na sua aplicação. Por conta disso, o objetivo desse estudo foi caracterizar manipueiras oriundas de diferentes casas de farinha e avaliar a biodegradação natural desse efluente, visto que é o tipo de tratamento adotado pela maioria dos produtores. Foram coletadas 17 amostras de manipueira de casas de farinha dos estados de Pernambuco, Bahia e Piauí. As análises realizadas foram DBO₅, DQO, pH, cianeto, macro e micronutrientes e bactérias heterotróficas. Foi realizado um experimento de degradação natural, que consistiu na digestão da manipueira em três reatores sem refrigeração, em repouso, ao abrigo da luz solar, simulando o que ocorre no campo. Observou-se variabilidade das variáveis físico-químicas, sendo a demanda bioquímica de oxigênio e fósforo as mais relevantes entre as amostras estudadas. Já o estudo da degradação natural revelou baixa eficiência desse tratamento para esse tipo de efluente, sendo necessário estudos de outros tratamentos.

Key-word

cassava
natural degradation
agricultural waste

ABSTRACT

The production of cassava flour generates wastewater with a high concentration of organic matter and nutrients, giving this wastewater the potential for reuse as a source of bioenergy or fertilizer. However, it is first necessary to characterize the effluent using physical, chemical and microbiological analyses to ensure the safe use of this product for different applications. Therefore, the aim of the present study was to characterize cassava wastewater from different flour factories and evaluate its natural degradation capacity, which is the type of treatment used by the majority of producers. Seventeen cassava wastewater samples were collected from flour factories in the states of Pernambuco, Bahia and Piauí, Brazil. Biochemical oxygen demand, chemical oxygen demand, pH, cyanide, macronutrients, micronutrients and heterotrophic bacteria were analyzed. Natural degradation was also evaluated in an experiment consisting of the digestion of the cassava wastewater in three reactors without refrigeration at rest and shielded from sunlight, simulating what occurs in the field. Considerable variability was found in the physicochemical variables, the most relevant of which were biochemical oxygen demand and phosphorus. The study of natural degradation revealed the low efficiency of this form of treatment, underscoring the need for studies involving other forms of treatment.

Informações do artigo

Recebido: 17 de abril, 2020

Aceito: 23 de maio, 2021

Publicado: 31 de agosto, 2021

Introdução

A manipueira é um resíduo líquido gerado durante o processamento de raízes de mandioca. Ela apresenta potencial energético, mas também elevado potencial poluidor, devido ao seu alto teor de carboidratos e cianeto (WOSIACKI, CEREDA, 2002). O tipo de operação da agroindústria, se artesanal ou mecanizada, define a quantidade de manipueira gerada bem como altera sua composição, sendo esta também função da qualidade da raiz e do cultivar da mandioca (CEREDA, 2002). Uma tonelada de mandioca processada em uma casa de farinha gera em média 300 litros de manipueira por dia, enquanto que, nas feccularias, a média é de 600 litros (CEREDA, 2002; INOUE et al., 2010), dependendo do conteúdo de água usado nesse processamento.

Devido a essa elevada carga orgânica e presença do cianeto no efluente da manipueira, existe uma preocupação com seu lançamento no meio ambiente, pois pode causar alterações dos atributos físicos e químicos do solo e contaminação dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (DUARTE et al., 2013). Por sua vez, nos corpos hídricos, leva a déficits de oxigênio, toxicidade devido ao cianeto e aumento de nutrientes que contribuem para a eutrofização dos mesmos (CARVALHO et al., 2005; ARIMORO et al., 2008). No Brasil, a maioria das casas de farinha lança esse efluente no solo, nos rios, córregos e riachos, causando impactos ambientais (BARANA, 2000; KAEWKANNETRA et al., 2011), devido principalmente à falta de uma estação de tratamento para esse efluente. Os que lançam nas barragens acreditam que pode ocorrer um processo de degradação natural desse efluente, mas não se tem uma avaliação da eficiência desse tratamento e não existe um estudo do tempo necessário para redução da carga orgânica e remoção do cianeto. A degradação natural consiste em dispor os efluentes em barragens por um tempo determinado. Este processo requer grandes espaços físicos e seu desempenho depende de condições climáticas. Goode (2001) relatou que, no processo de degradação natural, a remoção de cianeto pode alcançar até 90%, por meio da volatilização do HCN.

Diversos processos de tratamento de efluentes (reatores UASB, lagoa anaeróbia, adsorção com carvão ativado) podem ser aplicados no tratamento do efluente da manipueira, seja para estabilização da matéria orgânica, e/ou redução da carga tóxica, associados à produção de energia (OMOTOSHO e SANGODOYIN, 2013; AMORIM et al., 2019). No entanto, a prática de tratamentos ainda é muito incipiente no Brasil. Carvalho et al. (2005) constataram que nas localidades de Simão e Campinhos, no estado da Bahia, de todas as casas de farinha visitadas, nenhuma possuía estrutura de tratamento, apesar de serem acompanhadas por técnicos que incentivam a redução de impactos ambientais e utilizam inclusive metodologias participativas para isso. Situação também verificada também por Melo (2014) no Submédio São Francisco. Segundo Pastore et al. (2011), na maioria das indústrias a manipueira tem como destino lagoas de estabilização, onde permanece depositada sob ação de agentes naturais, tais como foto decomposição, precipitação e atividade microbiana local.

Eles citaram ainda que não havia qualquer tratamento adicional, no sentido da otimização do processo para o aproveitamento deste efluente na produção de outros produtos de maior valor agregado, tais como o próprio uso como fertilizante ou a produção de energia (DANTAS et al, 2015; BEZERRA et al, 2019; AMORIM et al, 2019).

O objetivo desse estudo foi caracterizar as manipueiras oriundas do processamento da mandioca em casas de farinha na região do Submédio do Vale do São Francisco e avaliar a capacidade de degradação natural desse efluente.

Material e Métodos

Coleta e caracterização da manipueira

As amostras de manipueira foram coletadas em casas de farinha do Estado de Pernambuco (Petrolina, Araripina e Orocó), Bahia (Juazeiro, Curaçá e Várzea da Roça) e Piauí (Marcolândia e Simões), onde foram utilizadas ferramentas participativas para identificação das variedades de mandioca mais promissoras para os diversos usos, desde alimentação animal até o processamento, quando é gerado maior parte do efluente conhecido como manipueira. Uma das ferramentas usadas na escolha das variedades mais promissoras foi uma adaptação conhecida “Seleção com espetos de madeira” (FEREIRA et al., 2017), constituindo em ensaios participativos em campo com a participação efetiva dos produtores. As amostras foram coletadas durante o processamento da mandioca, acondicionada em frasco de polietileno de 5 L e transportada sob refrigeração para os Laboratórios de Engenharia Ambiental da Univasf (Juazeiro-BA) e Agroambiental da Embrapa Semiárido (Petrolina-PE). Essas amostras foram deixadas em repouso por 2 horas para a decantação e separação do amido residual e posterior processamento analítico.

As análises foram realizadas conforme métodos analíticos e recomendações do Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012) e estão indicados na Tabela 1.

O método de Kapp foi adotado para determinação dos AGV, seguindo recomendação de Ribas et al. (2007) e de Nunes et al. (2015). Esse método consiste em titular amostra com H₂SO₄ em três estágios: até pH 5, até pH 4,3 e concluir a titulação até pH 4 determinando-se então a alcalinidade total (AT), a alcalinidade a bicarbonato (AB) e a alcalinidade devida aos ácidos voláteis (AGV) em termos de g de ácido acético L⁻¹ (g.L⁻¹).

Para a determinação de cianeto total, utilizou-se a metodologia adaptada por Essers et al. (1993). Esse processo consiste na extração do cianeto através da enzima linamarase, com posterior reação com cloramina T e ácido isonicotínico, para produzir um dialdeído que reagirá com ácido dimetilbarbitúrico, para formar um complexo colorido e posterior leitura de absorbância em espectrofotômetro a 605 nm.

Tabela 1. Parâmetros e métodos analíticos utilizados na pesquisa

Parâmetro	Método
Físico químico	
pH	Potenciométrico
Temperatura	Sonda Horiba
Oxigênio Dissolvido (OD)	Sonda Horiba
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Colorimétrico (Refluxo fechado) 5220 D
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅)	Respirômetro (Manométrico) 5210 D
Sólidos Totais Fixos e Voláteis (ST)	Método Gravimétrico 2540
Sólidos Sedimentáveis (SS)	Físico utilizando Cone de Imhoff
Alcalinidade Total (AT)	Potenciométrico
Ácidos Graxos Voláteis (AGV)	Potenciométrico
Cianeto total (CN)	Espectrofotométrico, Essers et al. (1993)
Nutrientes	
Nitrogênio total (N-NH ₄ ⁺), NTK	4500-NTK B
Nitrogênio amoniacal (NH ₃)	4500-NH ₃ C
Fósforo total (PT)	4500-P (Digestão com persulfato ácido)
Sódio (Na), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg)	Fotometria de chama
Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Zinco (Zn)	Absorção atômica
Microbiológico	
Bactérias heterotróficas	Method 9215

Ensaio de degradabilidade natural da manipueira

O ensaio de biodegradabilidade natural foi realizado com o objetivo de verificar as variações na composição da manipueira ao longo do tempo, simulando condições naturais das casas de farinha. O ensaio consistiu na digestão da manipueira acondicionada sem refrigeração, em repouso e ao abrigo da luz solar, em três reatores de 200 L de Policloreto de vinila (PVC) abertos. Em intervalos de 3, 5, 10 e 15 dias foram coletadas amostras e determinados os seguintes parâmetros: OD, DQO, DBO₅, pH, T, ST, sólidos sedimentáveis (SS), alcalinidade total (AT) e cianeto total (CN). As amostras foram retiradas sem agitação numa profundidade de 15 cm da superfície.

Análise de componentes principais (ACP)

Os dados da caracterização da manipueira foram submetidos à técnica estatística multivariada de Análise de Componentes Principais (PCA), utilizando-se o software STATISTICTM 7.0. Os elementos foram organizados numa matriz composta por 17 linhas, representando as amostras de manipueira e 10 colunas com as variáveis estudadas: OD, DQO, DBO₅, ST, pH, cianeto, AT, AGV, P e N, obtendo-se agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis.

Resultados e Discussão

Nesse estudo, foram identificadas 11 variedades de mandioca (Brasília, Branca, Chapéu, Curvelinha, Cambadinha, Goela de Jacu, Engana ladrão, Recife, Pretinha e Trouxinha) em 17 casas de farinha visitadas distribuídas nos estados de PE, BA e PI. Dentre essas variedades pode-se destacar a Curvelinha e Engana Ladrão como variedades promissoras, respectivamente, para uso da parte aérea na alimentação dos animais e usos múltiplos das raízes com mais alta produtividade. Estas variedades citadas receberam maiores notas dadas pelos agricultores, na versão da metodologia participativa adotada para avaliação em campo (Ferreira, 2017).

Nas Figuras 1 a 3, encontram-se os resultados das análises componentes principais. A matriz total dos dados representados no espaço tem dimensões de 17 amostras e 10 variáveis. As concentrações das variáveis estudadas encontram-se na Tabela 2.

Na Tabela 2, observa-se a relação DQO/DBO₅ menor que 2,5 para a maioria dos efluentes analisados, sendo caracterizado biodegradável e o tratamento biológico o mais indicada segundo Von Sperling (2005). Já as amostras D, E, F, J e L a razão DQO/DBO₅ foi acima de 2,5, sendo indicado uma combinação de tratamento o físico químico e o microbiológico. De maneira geral, o efluente de manipueira é caracterizado como biodegradável sendo tratado em sua maioria por tratamento biológico (SUN et al., 2012; FLECK et al., 2017; AMORIM et al, 2019).

As variáveis empregadas na ACP foram OD, DQO, DBO₅, ST, pH, CN, P, AT, AGV e Ntotal. Os macro e microelementos não foram incluídos por terem explicado um percentual muito reduzido da variação dos dados em análise e serão discutidos na seção seguinte. Os resultados da ACP mostraram que as quatro primeiras componentes (CP1, CP2, CP3 e CP4) explicaram 70,3% da informação geral de todos os dados. A Figura 1 apresenta o gráfico dos escores e loadings da caracterização das diferentes manipueiras para as duas primeiras componentes (CP1 vs CP2), somando aproximadamente 40,6%. Na Figura 1 A, gráfico dos escores, foi observada que as amostras de manipueiras não apresentaram muitas semelhanças, pois não se observa agrupamento entre elas. As amostras estão dispersas, e isso pode ser atribuído a fatores como a qualidade da raiz, ao cultivar da mandioca, ao manejo adotado no cultivo, se a manipueira é oriunda de casa de farinha ou de feccaria e o tipo de operação da agroindústria, se artesanal ou mecanizada, com ou sem uso de água. Isto pode ser observado também na Tabela 2, na maioria das variáveis estudadas a diferença entre os máximos, mínimos e coeficiente de variação. Nota-se que o menor CV foi para o pH das amostras analisadas, indicando pouca variabilidade, mas já para razão DQO/DBO₅ o coeficiente de variação foi o maior e com isso o tipo de tratamento para esse efluente vai variar como foi mencionado acima. Para a maioria dos efluentes analisados o tratamento biológico seria o indicado. Para a razão DQO/DBO₅, o mínimo encontrado foi 1,2, indicando que a degradação natural poderá ser eficiente. Com os resultados obtidos por esse estudo não se pode generalizar o tipo de tratamento

para esse efluente, pois existe uma grande variabilidade devido aos fatores que foram já mencionados.

Na Figura 1A, observam-se que as amostras que mais se destacaram estão indicadas por um círculo. Em relação ao gráfico dos loadgins (Figura 1B), as variáveis que mais influenciaram CP1 positivamente foram OD, DBO e P, enquanto AGV influenciou negativamente. Dentre as amostras analisadas, a amostra Q destaca-se pela maior concentração de DBO₅ (76,5 mg.L⁻¹) e uma das menores concentrações de AGV (114,0 mg. L⁻¹) (Tabela 2). Já as amostras E e G apresentam maiores teores de AGV e uma das menores concentrações de baixos valores de DBO e P.

Para a CP2, as variáveis que mais influenciaram positivamente foram P, N e sólidos totais enquanto CN e

OD influenciaram negativamente. As manipueiras que apresentaram maiores teores de P, N e ST foram as amostras I (109,7 mg.L⁻¹; 14.254,76 mg.L⁻¹; 72.590 mg.L⁻¹) e O (116,29 mg.L⁻¹; 10.824,50 mg .L⁻¹ e 71.510 mg.L⁻¹), respectivamente (Tabela 2 e Figura 2A e 2B). Amostras com tais características destacam-se por seu potencial para fertirrigação em função do N e P.

Para CP2, a variável cianeto que influenciou negativamente, destacando-se a amostra Q com a concentração de CN (267,0 mg.L⁻¹).

As amostras que apresentaram menor concentração de cianeto foram A e B, pois observando a Figura 1A, essas amostras estão acima do eixo positivo da CP2, indicando menores concentrações de cianeto.

Tabela 2. Caracterização físico química da manipueira

Amostras	OD (mg.L ⁻¹)	DQO (mg. L ⁻¹)	DBO ₅ (mg. L ⁻¹)	DQO/DBO ₅	ST (mg. L ⁻¹)	pH	CN (mg. L ⁻¹)	P (mg. L ⁻¹)	AT (mg. L ⁻¹)	AGV (mg. L ⁻¹)	N (mg.L ⁻¹)
A	8,09	43,07	15,50	2,78	83,70	5,74	43	79,30	71	407	8928,83
B	5,60	37,43	31,62	1,20	82,25	5,77	48	78,30	87	404	6852,62
C	10,00	27,41	17,83	1,54	63,40	5,43	141	81,39	89	125	11877,65
D	9,08	168,47	41,29	4,08	74,26	4,63	134	82,40	85	346	2770,99
E	7,26	191,80	10,69	17,94	76,03	4,40	100	28,08	56	673	2670,11
F	9,27	188,47	34,41	5,48	70,42	4,55	85	85,06	65	163	9891,71
G	8,37	40,35	22,77	1,78	19,92	4,95	73	25,49	67	478	3122,52
H	6,93	38,24	31,44	1,22	80,26	4,94	101	97,00	98	267	6912,80
I	10,00	105,13	60,98	1,72	72,59	4,39	98	109,67	86	323	14254,76
J	9,29	62,69	12,65	4,96	61,76	5,88	84	61,32	29	134	4716,23
K	8,48	101,38	63,08	1,60	32,82	5,93	86	93,12	38	106	7183,61
L	7,65	114,72	24,03	4,78	69,55	5,99	96	106,79	64	162	1055,69
M	5,63	24,07	19,26	1,25	43,57	4,60	355	61,39	106	432	8026,13
N	6,23	74,72	38,12	1,96	60,55	5,04	134	55,85	53	329	8838,56
O	4,19	69,01	52,78	1,30	71,51	5,34	154	116,29	45	416	10824,50
P	14,50	73,05	48,45	1,51	62,85	5,26	187	41,96	93	278	5257,85
Q	25,60	118,47	76,50	1,54	64,58	6,23	267	66,71	84	114	4475,51
Máximo	25,60	191,80	76,50	17,94	83,70	6,23	355	116,29	106	673	14254,76
Mínimo	4,19	24,07	10,69	1,20	19,92	4,39	43	25,49	29	106	1055,69
Média	9,78	85,95	37,94	3,98	62,72	5,24	136	74,31	71,10	312,42	6998,45
CV	49,3	66,6	54,7	101,2	28,5	11,4	58,4	36,0	31,0	50,4	51,7

Os gráficos dos escores e loadgins da caracterização das diferentes manipueiras para a primeira e terceira componente (CP1 vs CP3), estão apresentados nas Figuras 2, sendo a CP3 responsável por 16,1% de informação. As variáveis que mais influenciaram a CP3 positivamente foram pH e P e, negativamente, foram alcalinidade, AGV, sólidos totais e DQO como pode ser observado na Figura 2B.

As amostras J e K apresentaram valores de pH mais elevados (5,88 e 5,93), e, conseqüentemente, menor alcalinidade (29 mg.L⁻¹ e 38 mg.L⁻¹) (Figura 2A).

Já as amostras G e E maior AGV 478 mg.L⁻¹ e 673 mg.L⁻¹ respectivamente.

Os gráficos dos escores e loadgins da caracterização das diferentes manipueiras para a primeira e quarta componente (CP1 vs CP4), estão apresentados na Figura 3, sendo a CP4 responsável por 13,4% de informação. As variáveis que mais influenciaram a CP4, positivamente, foram cianeto e nitrogênio, e negativamente, a DQO.

A amostra M apresentou maior concentração de cianeto (355,0 mg.L⁻¹) e menor valor de DQO (24.072 mg.L⁻¹) entre todas as 17 amostras.

Figura 1 A e 1B. Gráfico dos componentes principais CP1 versus CP2 (A) scores e (B) loadings

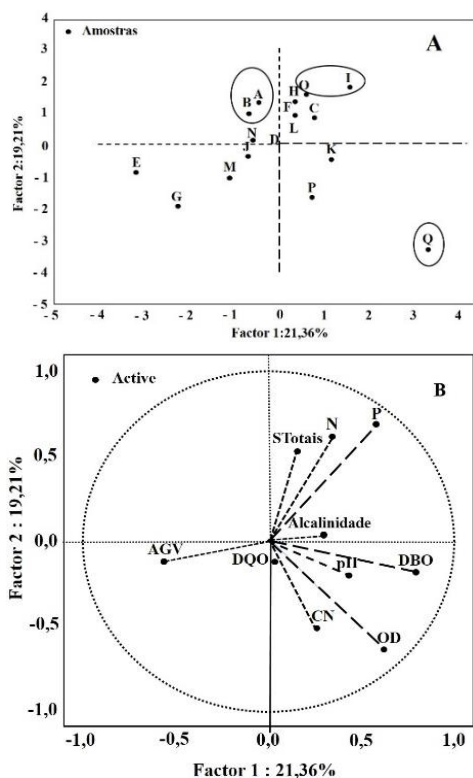
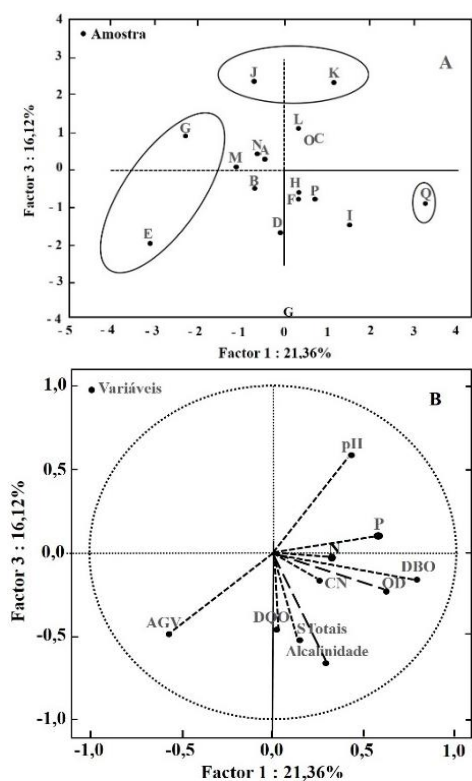
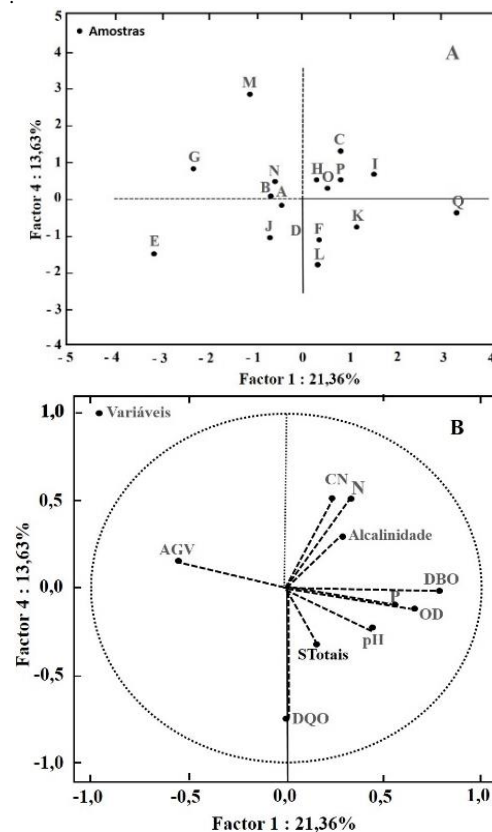


Figura 2A e 2B. Gráfico dos componentes principais CP1 versus CP3 (A) scores e (B) loadings.



Enquanto que as amostras L, D e E apresentam maiores valores de DQO (0,115 g.L⁻¹, 0,168 g.L⁻¹, 0,192 g.L⁻¹ respectivamente) e menores valores de N (1,056 g.L⁻¹; 2,771 g.L⁻¹; 2,671 g.L⁻¹).

Figura 3A e 3B. Gráfico dos componentes principais CP1 versus CP4 (A) scores e (B) loadings



Os valores de CN para estas amostras (L com 0,096 g.L⁻¹; D com 0,134 g.L⁻¹ e E com 0,10 g.L⁻¹) foram menores que o valor da amostra M.

Esta variabilidade na composição físico-química da manipeira não é encontrada na literatura, mas nesse estudo observa-se, porém, sua caracterização tem importância devido as suas potencialidades de reuso tais como biofertilizante (MAGALHÃES et al., 2013), herbicida em função dos teores de cianeto (OGUNDOLA e LIASU et al., 2008) e geração de bioenergia através da produção de biogás pelo processo da digestão anaeróbia (AMORIM et al., 2019). Além dos fatores associados à proteção e à manutenção da qualidade ambiental.

Micronutrientes (metais traços)

A Tabela 3 apresenta a composição de macro e micronutrientes para as 17 amostras de manipeira coletadas nas casas de farinha.

Observa-se que a manipeira é rica em nutrientes e diversos trabalhos de pesquisa confirmam as altas concentrações de macro e de micronutrientes (Tabela 3) (SILVA et al, 2012; BARRETO et al, 2014), podendo ser empregada na produção de biogás e também fertilizantes, representando incremento de diversos nutrientes quando aplicada em solo, como constatado por Silva Junior et al. (2012).

Por outro lado, autores como Inoue et al. (2012) alertam para as concentrações de sódio presentes na manipeira, podendo ser preocupante, caso haja uso constante do líquido no solo.

De qualquer forma, a manipueira tem excelente potencial como fertilizante e ainda o benefício de apresentar-se no estado líquido, permitindo rápida absorção pelas plantas e facilitando o uso na fertirrigação, prática comum nos pomares do Vale do São Francisco que facilita a correção de deficiências nutricionais de plantas de forma rápida, principalmente nas plantas de ciclo curto, como as oleráceas e algumas fruteiras em geral.

A presente constatação favorece muito a redução dos impactos ambientais negativos nas áreas onde a manipueira era destinada aos espaços a céu aberto ao lado das casas de farinha, onde ela poderia infiltrar-se no solo, ocasionando diversos problemas na química do solo, como elevação dos teores de Sódio nessas áreas, ocasionando sodicidade ao solo ali existente.

De todos os minerais pesquisados, observa-se que o cálcio, ferro, cobre e potássio foram os nutrientes que menos variaram (Tabela 3).

Já as maiores variações foram observadas para o zinco e sódio. Isto pode ser justificado pela variedade e/ou pelo processamento da mandioca, ou mesmo pelo tipo de solo onde foi cultivada a planta para extração da manipueira.

Ensaio degradabilidade natural

Na Tabela 4, observa-se a caracterização da manipueira submetida ao processo de degradação natural em diferentes tempos.

Na Tabela 4, avaliando-se as variáveis, percebe-se que os valores de pH e temperatura permaneceram praticamente os mesmos, não havendo diferenças entre o dia zero e o 15º dia.

Os dados deste estudo diferem de resultados obtidos por Neves et al. (2014) que observaram um aumento do pH da manipueira em função do tempo de repouso, embora esse aumento não tenha sido significativo nos primeiros 15 dias de armazenamento.

Leonel e Cereda (1996), analisaram o pH da manipueira nos tempos 0, 24, 48 e 72 horas e perceberam que o pH inicial que foi de 6,2, decaiu para 4,0 com 24 h de repouso e se estabilizou em 3,6 com 48 e 72 h.

Tais estudos, evidenciam a instabilidade do comportamento do pH da manipueira.

A degradação natural do cianeto também teve comportamento diferente do comportamento observado por Neves et al. (2014) que em 20 dias, obteve 84% de redução e nesse estudo, em 15 dias, 27% de redução.

Tabela 3. Composição de macro e micronutriente da manipueira

Amostras	Na	K	Ca	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn
	(mg.L ⁻¹)							
A	124,2	5928,0	5,7	80,9	3,0	49,0	19,0	8,0
B	133,4	6708,0	5,7	56,0	2,0	50,0	19,0	9,0
C	119,6	7098,0	5,4	100,0	2,0	53,0	20,0	21,0
D	184,0	3120,0	4,6	90,80	3,00	51,0	17,0	30,0
E	138,0	2808,0	4,4	72,60	1,80	96,3	8,1	9,7
F	184,0	2730,0	4,5	92,70	1,70	57,7	7,3	5,5
G	92,0	936,0	4,9	83,70	1,00	65,8	3,4	3,1
H	184,0	3666,0	4,9	69,30	2,50	87,0	11,0	7,1
I	184,0	3120,0	4,4	100,0	0,70	53,0	10,6	5,0
J	230,0	4290,0	5,9	92,9	2,8	52,7	9,8	5,7
K	230,0	4602,0	5,9	51,7	2,0	70,0	8,0	9,0
L	276,0	5538,0	6,0	76,5	2,0	56,0	10,0	6,0
M	184,0	3276,0	5,0	62,3	1,0	57,0	11,0	6,0
N	184,0	2730,0	5,3	41,9	1,0	59,0	8,0	0,0
O	230,0	4914,0	5,2	14,5	2,0	70,0	16,0	8,0
P	2300,0	4134,0	6,2	25,6	2,0	70,0	16,2	15,2
Q	322,0	5772,0	5,60	22,20	1,70	51,0	12,10	6,60
Média	311,7	4198,2	5,3	67,6	1,9	61,7	12,1	13,8
CV (%)	121,9	34,1	9,7	35,6	29,1	18,8	35,0	117,5
Silva Jr. et al. (2012)	0,3	1,6	0,02	3,4	0,2	0,6	-	-
Duarte et al. (2012)	0,7	1,0	0,4	1,9	0,24	0,3	0,003	0,01
Barreto et al. (2014)	0,7	1,6	0,1	5,9	0,4	1,5	-	-

De acordo com Linardi (1998), a degradação biológica do cianeto envolve mecanismos como volatilização, transformações metabólicas, e reações químicas com compostos orgânicos, além da atuação de micro-organismos, como bactérias da espécie *Pseudomonas* e fungos da espécie *Fusarium* e *Penicillium*.

Tabela 4. Médias e desvio padrão de parâmetros na degradabilidade natural da manipueira

Parâmetros	0 hora	2 dias	5 dias	10 dias	15 dias	% remoção natural
T (°C)	26,1	26,3	26,0	26,0	25,0	-
pH	4,5 ± 0,0	4,5 ± 0,0	4,5 ± 0,0	4,5 ± 0,0	4,3 ± 0,0	-
DQO (g.L ⁻¹)	24,1 ± 3,4	23,8 ± 4,3	23,5 ± 5,2	23,1 ± 6,0	22,3 ± 1,8	7
DBO ₅ (g.L ⁻¹)	19,2 ± 2,3	19,1 ± 1,8	18,6 ± 2,0	17,9 ± 1,8	17,3 ± 3,4	10
Cianeto (g.L ⁻¹)	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,3 ± 0,02	0,3 ± 0,02	0,3 ± 0,02	27
ST (g.L ⁻¹)	43,6 ± 1,5	38,1 ± 1,5	35,9 ± 1,8	33,5 ± 1,67	30,3 ± 1,2	30
Heterotróficas	134 ± 2,0	129 ± 4,5	103 ± 4,2	96 ± 1,5	92 ± 1,0	31
DQO/DBO ₅	1,25	1,25	1,3	1,3	1,3	-

Na degradação natural do cianeto, o mecanismo de remoção está relacionado principalmente à volatilização do ácido cianídrico, com uma remoção de até 90% dos íons de cianeto por esta via. Na forma livre, o cianeto em $\text{pH} < 4$ converte-se rapidamente em HCN, o qual na fase líquida, é um ácido fraco, muito volátil, liberando-se então da água na forma de gás (GOODE et al., 2001).

Os parâmetros que sofreram as maiores reduções ao fim do 15º dia foram as bactérias heterotróficas (31%), sólidos totais (30%) e o cianeto (27%), sendo a redução dos ST elevada já no segundo dia (Tabela 4). Considerando que nenhum tratamento foi aplicado à manipueira, a redução dos ST deve-se principalmente à fração dos sólidos orgânicos e inorgânicos sedimentáveis, o que se dá por mecanismo físico, otimizado pela condição de repouso. Tal fração deve-se principalmente ao amido ainda presente no efluente.

A DBO_5 sofreu redução de 10% ao 15º dia, enquanto que a DQO reduziu em 7%. Provavelmente tais reduções podem ser atribuídas aos processos físicos de decantação dos compostos orgânicos como proteínas e carboidratos presentes na manipueira, visto que é baixa a densidade de micro-organismos, embora aqui representados pelas bactérias aeróbias mesófilas, determinadas através da contagem de bactérias heterotróficas (134 UFC/mL).

Ainda porque o percentual de redução das bactérias foi bem maior que os percentuais de redução da DBO_5 e da DQO.

A degradação natural da manipueira está associada a fatores como fotodecomposição, precipitação de compostos insolúveis e ação microbiana cuja microbiota é provavelmente originária do meio local.

Segundo Lacerda et al. (2005), as fermentações espontâneas associadas ao amido de mandioca envolvem algumas espécies de bactérias do ácido láctico em números elevados (*Lactobacillus plantarum*, *L. fermentum*, *L. delbrueckii* e *Lactobacillus L. Manihotvorans*) e uma variedade de leveduras em números relativamente baixos e segundo Avancini et al. (2007), por *Streptococcus*, *Enterococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus* e *Lactococcus*.

Paulo et al. (2013) identificaram na manipueira espécies de fungos como *Aspergillus terreus* e *Fusarium oxysporum*, constatando a habilidade deles para biodegradar este efluente.

A diminuição da abundância das bactérias heterotróficas provavelmente está associada a à queda na concentração de oxigênio, causada pela presença de bactérias aminolíticas aeróbias, capazes de consumir oxigênio.

Os valores de 1,25, 1,27, 1,29 e 1,29 foram obtidos para a relação DQO/ DBO_5 ao, 2º, 5º, 10º e 15º dias respectivamente, após o armazenamento, ocorrendo um aumento dos valores com o passar dos dias. Deveras, todos os valores da relação foram menores que 2,5, ou seja, valores que indicam sua predisposição para a biodegradabilidade e que se encontram em acordo com dados da literatura expostos na Tabela 4.

Assim, em condições reais nas casas de farinha, a manipueira, ao ser armazenada para ser submetida a tratamento biológico, poderá sofrer modificações nas concentrações de matéria orgânica, cianeto, sólidos totais e bactérias heterotróficas.

Em termos absolutos, os maiores percentuais de redução ocorreram para os parâmetros de cianeto total, sólidos totais e bactérias heterotróficas (Tabela 4). Este fato é favorável ao tratamento da manipueira uma vez que em condições reais das casas de farinha a produção é intermitente.

Pelo teste de Tuckey, o ensaio da degradabilidade natural da manipueira com um tempo de armazenamento de 15 dias evidenciou que DQO, DBO_5 , cianeto total, ST e bactérias heterotróficas da manipueira apresentaram diferença significativa quando comparados os dias.

Os valores das constantes de velocidade de decaimento da DQO na degradação natural foram de 0,074 d^{-1} e para DBO_5 foi de 0,025 d^{-1} , considerando a concentração inicial de 24,1 g.L^{-1} e DBO_5 de 19,3 g.L^{-1} , indicando que DQO foi mais rapidamente reduzida que a DBO_5 , ou seja, a remoção por processos físico-químicos predominou em relação à degradação biológica, o que já era de se esperar quando se avaliam os dados referentes às bactérias heterotróficas.

De acordo com Linardi (1998), a degradação biológica do cianeto envolve mecanismos como volatilização, transformações metabólicas, e reações químicas com compostos orgânicos, além da atuação de micro-organismos, como bactérias da espécie *Pseudomonas* e fungos da espécie *Fusarium* e *Penicillium*.

Na degradação natural do cianeto, o mecanismo de remoção está relacionado principalmente à volatilização do ácido cianídrico, com uma remoção de até 90% dos íons de cianeto por esta via. Na forma livre, o cianeto em $\text{pH} < 4$ converte-se rapidamente em HCN, o qual na fase líquida é um ácido fraco, muito volátil, liberando-se então da água, na forma de gás (GOODE et al., 2001).

Conclusão

Foram observadas diferenças na caracterização físico-química da manipueira das variedades de mandioca avaliadas.

A composição do efluente pode ser influenciada pelas condições climáticas às quais a mandioca foi submetida, à época do ano em que foi realizado o plantio, o período de colheita e o próprio manejo durante a fabricação da farinha, além da variedade utilizada no plantio. Altas concentrações, principalmente de DBO_5 , conferem a esse efluente alto grau poluidor aos recursos hídricos, mas altas concentrações de N, P e os micronutrientes já lhe proporcionam um reúso como fertilizante líquido.

Em relação ao processo de degradação natural adotado pela maioria dos produtores, observou-se uma baixa eficiência na remoção de DQO (7%), DBO_5 (10%), Cianeto (27%), ST (30%) e bactérias heterotróficas (31%), indicando a necessidade de tratar esse efluente por outro tipo de tratamento.

Nesse estudo, o tratamento biológico é o mais indicado para esse tipo de efluente, visto que a relação DQO/ DBO_5 na maioria das amostras analisadas foi abaixo de 2,5, indicando sua biodegradabilidade.

Agradecimentos

Os agradecimentos à Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE).

Contribuição dos autores

Os autores desse artigo declaram que contribuíram de forma igualitária na sua elaboração.

Referências

- AMORIM, M. C. C.; SILVA, P. T. de S. e.; BARBOSA, P. S.; MONTEFUSCO, N. E. Anaerobic biodegradation of Cassava wastewater under different temperature and inoculums. *Comunicata Scientae*, v. 10, n. 1, 2019.
- AMORIM, M. R.; AZOUBEL, P. M.; OLIVEIRA, S. B. de; AZEVEDO, L. C. de; SÁ, A. G. B. de; SILVA, A. F.; OLIVEIRA, A. P. D. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca produzidas a partir das variedades Brasília, Gema de Ovo e Trouxinha. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA SEMI-ÁRIDO*, 4., 2009, Petrolina. *Anais [...]*. Petrolina: **Embrapa Semiárido**-Artigo em anais de congresso (ALICE), 2009.
- AMORIM, M. da R.; AZOUBEL, P. M.; OLIVEIRA, S. B. de; AZEVEDO, L. C. de; SÁ, A. G. B. de; SILVA, A. F.; OLIVEIRA, A. P. D. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca produzidas a partir das variedades Recife, Engana Ladrão e Amansa Burro. *In: SIMPÓSIO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS*, 1., 2009, Salvador. Qualidade de alimentos: novos desafios. Salvador: **SBCTA: UFBA**, 2009. **Resumos [...]**. Petrolina: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2009.
- AMORIM, M. da R.; AZOUBEL, P. M.; OLIVEIRA, S. B. de; AZEVEDO, L. C. de; SÁ, A. G. B. de; SILVA, A. F.; OLIVEIRA, A. P. D. de Caracterização físico-química de farinhas de mandioca produzidas a partir das variedades cambadinha e curvelinha. *In: SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DE ALIMENTOS*, 8., 2009, Campinas. Ciência de alimentos no mundo globalizado: novos desafios, novas perspectivas. Campinas: **UNICAMP**, 2009. *Anais [...]*. São Paulo: Resumo em anais de congresso (ALICE), 2009.
- ARIMORO, F. O.; IWEGBUE, C. M.; ENEMUDO, B. O. Effects of Cassava effluent on benthic macroinvertebrate assemblages in a tropical stream in southern Nigeria. *Acta zoologica. lituanica*, v.18, p. 147-156, 2008.
- BARRETO, M. T. L.; MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M.M.; PEDROSA, E.M.R.; DUARTE, A.S.; TAVARES, U.E. Desenvolvimento e acúmulo de macronutrientes em plantas de milho biofertilizadas com manipueira. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 5, 2014.
- BRASIL. INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 52 de 7 e novembro de 2011. Resolve estabelecer o Regulamento Técnico da Farinha de Mandioca na forma da presente Instrução Normativa e dos seus Anexos I, II e III. Ministério da Agropecuária, Pecuária e Abastecimento Nº 52.
- CARVALHO, F. M.; SANTOS, A.; VIANA, A.E.S.; LOPES, S.C.; EGLER, P.G. Avaliação da atividade poluidora da manipueira na bacia do rio Santa Rita, em Vitória da Conquista, Bahia. *In: XI Congresso Brasileiro da Mandioca*. 2005.
- CASTRO, M. S.; AMORIM, M. da R.; OLIVEIRA, S. S. B.; BAIMA, M. do A. M.; SILVA, A. F.; AZOUBEL, P. M. Deterioração pós-colheita e firmeza de três cultivares de mandioca. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA EMBRAPA SEMI-ÁRIDO*, V., 2010, Petrolina. *Anais [...]*. Petrolina: **Embrapa semiárido**, 2010.
- CASTRO, S.H.; VERGARA, F.; SANCHÉZ, M.A.; **Effluent treatment in the minining industry**. University of Concepcion, Cáp 5, 1998.
- CEREDA, M. P. Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. *In: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas*. São Paulo: **Fundação Cargil**, v. 4, Cap.01, p. 13-37. 2001.
- ESSERS, S.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 introduction of a new chromogen. *Journal Sci Food Agric*, v. 63, p. 287-296, 1993.
- DUARTE, A. S.; ROLIM, M.M.; SILVA, E.F.F.; PEDROSA, E.M.R. ALBUQUERQUE, F.S.; MAGALHÃES, A.G. Alterações dos atributos físicos e químicos de um Neossolo após aplicação de doses de manipueira. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, n. 9, p. 938-946, 2013.
- DUARTE, A. S.; SILVA, E.F.F.; ROLIM, M.M.; FERREIRA, R.F.A.; MALHEIROS, S.M.M.; ALBUQUERQUE, F.S. Uso de diferentes doses de manipueira na cultura da alface em substituição à adubação mineral. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.16, p.262–267, 2012.
- FEDERATION; WATER. E. *et al.* Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association (APHA)**. Washington, DC, USA, 2005.
- FLECK, LEANDRO.; TAVARES, MARIA H. F.; EYNG, EDUARDO.; ANDRADE, MINÉIA A. DE M. DE.; FRARE, LAERCIO M. Optimization of anaerobic treatment of cassava processing wastewater. *Engenharia Agrícola*, v. 37, n.3, p. 574-590, 2017
- GOODE, J. R.; MCMULLEN, J.; WELLS, J. Cyanide and the environment; Barrick Gold Corporation's perspective. *In: Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects as held at the 2001 TMS Annual Meeting.*, p. 257-270. 2001
- INOUE, K. R. A.; SOUZA, C. de F.; MATOS, A. T. de; SANTOS, N. T.; FERREIRA, W. P. M. Concentração de nutrientes em plantas de milho, adubadas com biofertilizantes, obtidos na digestão anaeróbia da manipueira. *Engenharia na Agricultura*, Viçosa, v. 19, n. 3, p. 236-243, 2011.
- INOUE, K.R.A.; Souza, C.; MAT OS, A.T.; SANTOS, N.T. Características do solo submetido a tratamento com biofertilizantes obtidos na digestão da manipueira. *Tecnologia e Ciência Agropecuária*, Paraíba, v. 4, n. 2, p. 47-52, 2010.
- KAEWKANNETRA, P.; CHIWES, W.; CHIU, T. Y. **Treatment of cassava mill wastewater and production of electricity through microbial fuel cell technology**. *Fuel*, v.90, n.8, p.2746 – 2750, 2011.
- MAGALHÃES, A.G.; ROLIM, M.M.; DUARTE, A.S.; TAVARES, U.E.; PINHEIRO, L.C.; SÁ LEITÃO, A.H. Reutilização da água residual de casa de farinha em substituição à adubação mineral: efeitos no solo e na planta. *Revista EDUC Amazônia*, n. 1, p. 93-108, 2013.
- NUNES, A.C.D.; AMORIM, M.C.; REIS, S.R.; TORRES, P.T.T.; BARBOSA, P.S.; SOUZA, R.M.A. Determinação de AGV pelos métodos Kapp, Dillalo e Dillalo modificado em amostras de efluente de casas de farinha. *In: Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais*, IV, 2015, Rio de Janeiro, *Anais [...]*. Rio de Janeiro: SBERA, 2015.
- OGUNDOLA, A. F.; LIASU, M. O. Herbicidal effects of effluent from processed cassava on growth performances of *Chromolaena odorata* weeds population. *African Journal of Biotechnology*, 2007.
- OKUNADE, D.A.; ADEKALU, K.O. Physico-chemical analysis of contaminated water resources due to cassava wastewater effluent disposal. *European International Journal of Science and Technology*, vol.2, 2013.
- OMOTOSHO, O. A.; SANGODOYIN, A. Y. Production and utilization of cassava peel activated carbon in treatment of effluent from cassava processing industry. *Water practice and technology*, v. 8, n. 12, p. 215-224, 2013.

PASTORE, N. S.; HASAN, S. D. M; ZEMPULSKI, D. A. Produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger*: avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e de concentração de sacarose. **ENGEVISTA**, v. 13, n. 3. p. 149-159, 2011.

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade a bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 3, p. 240-246. 2007.