



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA DA MANIPUEIRA

M. C. C. AMORIM¹, P. SILVA², I. J. S. FERREIRA¹, A. C. D. NUNES¹, S. G. P. SANTOS³ e M. MOTTA⁴

¹ Universidade Federal do Vale do São Francisco, Colegiado de Engenharia Agrícola e Ambiental
² CNPq/EMBRAPA Semiárido

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Civil

⁴ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: miriamcleidea@gmail.com

RESUMO – A produção de farinha gera como efluente a manipueira, com elevada concentração de matéria orgânica e nutrientes, aspectos que lhe conferem potencial de aproveitamento seja como fonte de bioenergia ou fertilizante. A caracterização da manipueira e estudos de biodegradabilidade anaeróbia, sobretudo com diferentes inóculos ainda são escassos. Objetivou-se nesta pesquisa caracterizar físico-quimicamente manipueiras e realizar análise quimiométrica (ACP) para identificação das espécies e possíveis correlações entre os parâmetros de caracterização. Foram analisadas 26 casas de farinha em Pernambuco, Bahia e Piauí. Por meio da ACP pôde-se observar a variabilidade das características físico-químicas da manipueira, que em algumas amostras se destacam por variáveis como AGV e pH e em outras por CN e P. No caso de se priorizar variáveis mais relevantes ou que melhor representem a caracterização da manipueira seriam indicadas as que se destacaram na CPI, AGV e P.

1. INTRODUÇÃO

A produção de farinha ou a extração da fécula, gera efluentes líquidos, comumente chamados de manipueira (Avancini *et al.*, 2007), a qual apresenta potencial de aproveitamento seja como fonte de bioenergia ou como fertilizante (Saraiva *et al.*, 2007; Marini, Marinho, 2011) devido a sua concentração de matéria orgânica e nutrientes, justamente características que segundo Rebouças *et al.* (2015) lhe conferem elevada capacidade poluente.

Porém, antes de seu reúso, necessita de manejos como a análise de composição e tratamento, pois tais características também lhe conferem elevado potencial poluidor. Segundo Magalhães *et al.* (2013), na maioria das vezes, a manipueira é descartada no meio ambiente de forma indiscriminada constituindo em sério problema ambiental, como a eutrofização dos corpos d'água (Wosiacki; Cereda,

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

2002; Arimoro *et al.*, 2008). A sua disposição no solo prejudica o equilíbrio entre macro e micronutrientes, altera o pH e aumenta a salinidade (Osunbitan, 2012; Duarte *et al.*, 2013; Izonfuo *et al.*, 2013).

Sua composição é função de peculiaridades como a qualidade da raiz, a variedade da mandioca, o manejo adotado no cultivo, se oriunda de casa de farinha ou de fecularia e o tipo de operação da agroindústria, se artesanal ou mecanizada, estando as duas últimas associadas também ao volume de manipueira gerado (Kunzler *et al.*, 2013). Tais fatos a tornam um efluente de difícil padronização de características e de quantificação de volume produzido.

Estudos de caracterização da manipueira gerada em casas de farinha e/ou fecularias, associados a estas peculiaridades ainda são escassos e os dados encontrados na literatura apresentam algumas poucas variáveis físico-químicas, predominando a demanda química de oxigênio (DQO), os sólidos totais (ST), e o cianeto (CN).

A análise de componentes principais (ACP) é um procedimento da estatística multivariada que utiliza uma transformação ortogonal (dados originais) para converter um conjunto de observações de variáveis (possivelmente correlacionadas) a um conjunto de valores de variáveis linearmente descorrelacionadas, chamadas componentes principais de dimensões equivalentes.

É uma técnica estatística que permite o agrupamento de indivíduos similares mediante exames visuais, em dispersões gráficas no espaço bi ou tridimensional. Na prática baseia-se na matriz de variância-covariância, ou na matriz de correlação, de onde são extraídos os autovalores (valores próprios, *eigenvalues*) e autovetores (vetores próprios, *eigenvectors*), que são distribuídos num espaço multidimensional. Os dados são transformados para um novo sistema de coordenadas, de forma que a maior variância por qualquer projeção fica ao longo da primeira coordenada (chamado primeiro componente – CP1 ou F1), a segunda maior variância fica ao longo da segunda coordenada (segundo componente - CP2 ou F2), e assim por diante (Lorena, 2005).

Assim, as componentes principais são calculadas uma a uma, em ordem decrescente de variância (informação) total, até que o número de CPs calculadas seja suficiente para uma descrição adequada do conjunto de dados. A percentagem de informação explicada (autovalores) por cada componente principal indica quanto da variação total original dos dados ficaram retidas em cada componente. A primeira componente principal detém mais informação estatística que a segunda componente principal, que por sua vez tem mais informação estatística que a terceira e assim por diante.

É comum que, com apenas duas ou três das primeiras componentes principais seja obtido mais que 80 - 90% da informação estatística, podendo então ser usadas para representá-las (Moita Neto; Moita, 1998; Sena *et al.*, 2000). A ACP é então muito utilizada para facilitar a visualização e a interpretação de grande quantidade dados, reduzindo-se a dimensionalidade do conjunto de destes dados com o mínimo de perda de informação estatística, separando a informação importante da redundante e reconhecendo padrões de comportamento (Moita Neto e Moita, 1998).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

Portanto, objetivou-se neste trabalho caracterizar físico-quimicamente manipueiras de farinhas, oriundas da agroindústria de produção de farinha na região Submédio do Vale do São Francisco, ponto de vista físico-químico, de nutrientes, e de toxicidade; empregando-se a Análise de Componentes Principais (ACP) para investigar qual ou quais variáveis melhor representam a composição da manipueira.

2. METODOLOGIA

2.1 Área de estudo, coleta e caracterização das manipueiras

Foram identificadas, visitadas e georreferenciadas casas de farinha em municípios da região do Submédio São Francisco, nos Estados de Pernambuco (Petrolina, Araripina e Orocó), Bahia (Juazeiro, Curaçá e Várzea da Roça) e Piauí (Marcolândia e Simões).

As amostras de manipueira foram coletadas diretamente abaixo das prensas de mandioca ralada, acondicionadas em frascos de polietileno de 5 L e transportadas sob refrigeração aos Laboratórios de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Vale do São Francisco (Univasf) em Juazeiro, BA e Laboratório de Química Ambiental da Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, sendo então deixadas em repouso por 2 horas para a decantação e separação do amido residual e posterior processamento analítico.

A caracterização da manipueira foi realizada através dos seguintes parâmetros físico-químicos: demanda química de oxigênio filtrada (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais (ST), pH, cianeto total (CN), alcalinidade total (AT), ácidos graxos voláteis (AGV) e nitrogênio total (N). As coletas e análises físico-químicas foram realizadas conforme métodos analíticos e recomendações do *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) e métodos auxiliares.

Para a determinação da DQO filtrada adotou-se recomendações de Chernicharo (2007), segundo o qual alternativamente à filtração, pode-se proceder a centrifugação da amostra e determinar a DQO do sobrenadante também denominada de DQO filtrada. Assim, considerando a alta concentração de materiais sólidos da manipueira adotou-se o processo de centrifugação da amostra a 3500 rpm por 30 minutos submetendo posteriormente o sobrenadante aos procedimentos da APHA (2005).

O método de Kapp foi adotado para determinação dos AGV seguindo recomendação de Ribas *et al.* (2007) e de Nunes *et al.* (2015) que avaliaram as metodologias de Kapp, DiLallo e DiLallo Modificado, verificando quais apresentavam melhores resultados e se havia diferenças significativas ao centrifugar ou não amostras de manipueira oriunda de casas de farinha antes e após a degradação anaeróbia. Por verificarem não haver diferenças estatísticas significativas nos valores de AGV ao nível de significância de 0,05, entre os métodos avaliados e por ser o método de Kapp o que apresentou melhores resultados quando comparados aos valores de ácidos obtidos por cromatografia,

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



destacando-se para a determinação de alcalinidade a bicarbonato, com menor tempo de execução e reduzidos procedimentos, principalmente sem centrifugar a amostra, as autoras o recomendaram.

2.3 Análise de Componentes Principais

Os dados da caracterização da manipueira foram submetidos a técnica estatística multivariada de Análise de Componentes Principais (ACP), utilizando-se o software STATISTIC™ 7.0. Os elementos foram organizados numa matriz composta por 17 linhas representando as amostras de manipueira e 9 colunas com as variáveis estudadas: DQO, DBO, ST, pH, CN, AT, AGV e N, obtendo-se agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis.

3. RESULTADOS

Utilizando análise de componentes principais, buscou-se investigar qual ou quais variáveis melhor representam a caracterização da manipueira. A matriz total dos dados representados no espaço tem dimensões de 17 amostras e 9 variáveis. As variáveis empregadas na ACP foram DQO, DBO, ST, pH, CN, P, AT, AGV e N. Os resultados da ACP mostraram que as quatro primeiras componentes (CP1, CP2, CP3 e CP4) explicaram 60,59% da informação geral de todos os dados.

As Figuras 1a e 1b apresentam os gráfico dos escores e loadings da caracterização das diferentes manipueiras para as duas primeiras componentes (CP1 vs CP2), somando aproximadamente 31,11%.

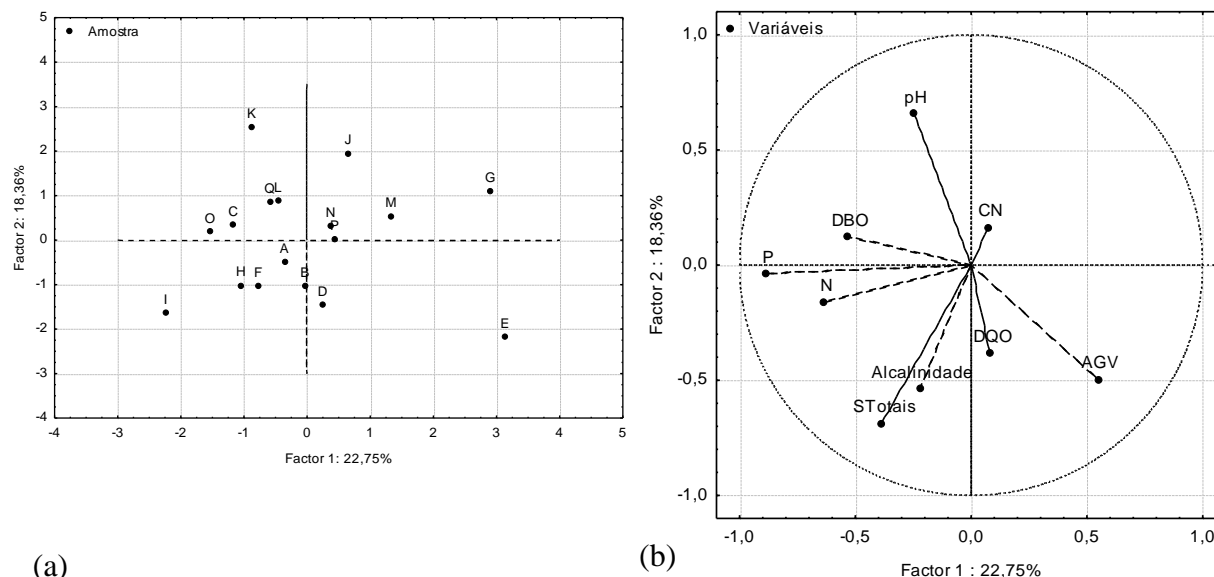


Figura 1 – Gráfico dos componentes principais CP1 versus CP2 (a) escores (b) loadings.

Observando o gráfico dos escores (Figura 1a), as manípueiras caracterizadas 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, a cultivar da mandioca, ao manejo adotado no cultivo, se a manípueira é oriunda de casa de farinha ou de fecularia e o tipo de operação da agroindústria, se artesanal ou mecanizada.

Em relação ao gráfico dos loadings, as variáveis que mais influenciaram CP1 positivamente foram o AGV e a DQO enquanto P e N influenciaram negativamente. Dentre as amostras analisadas, a amostra E destaca-se pelas maiores concentrações de AGV ($0,673 \text{ g L}^{-1}$) e de DQO ($0,192 \text{ g L}^{-1}$) e menor valor de pH (4,4). Já a amostra I apresentou os maiores teores de P e N foi a amostra I ($0,109 \text{ g P L}^{-1}$; $14,3 \text{ g N L}^{-1}$). Amostras com tais características destacam-se por seu potencial para fertirrigação em função do N e P.

Para a CP2, as variáveis que mais influenciaram positivamente foram o pH e a DBO enquanto ST e alcalinidade influenciaram negativamente. A amostra K destacou-se por maiores teores de DBO e elevado pH. Já a amostra I apresentou o maior teor de ST ($72,6 \text{ g ST L}^{-1}$).

Os gráficos dos escores e loadings da caracterização das diferentes manípueiras para a primeira e terceira componente (CP1 vs CP3), estão apresentados nas Figuras 2 a e b, sendo a CP3 responsável por 15,54% de informação. A variável que mais influenciou a CP3 positivamente foi o CN e negativamente o P como pode ser observado na Figura 2b.

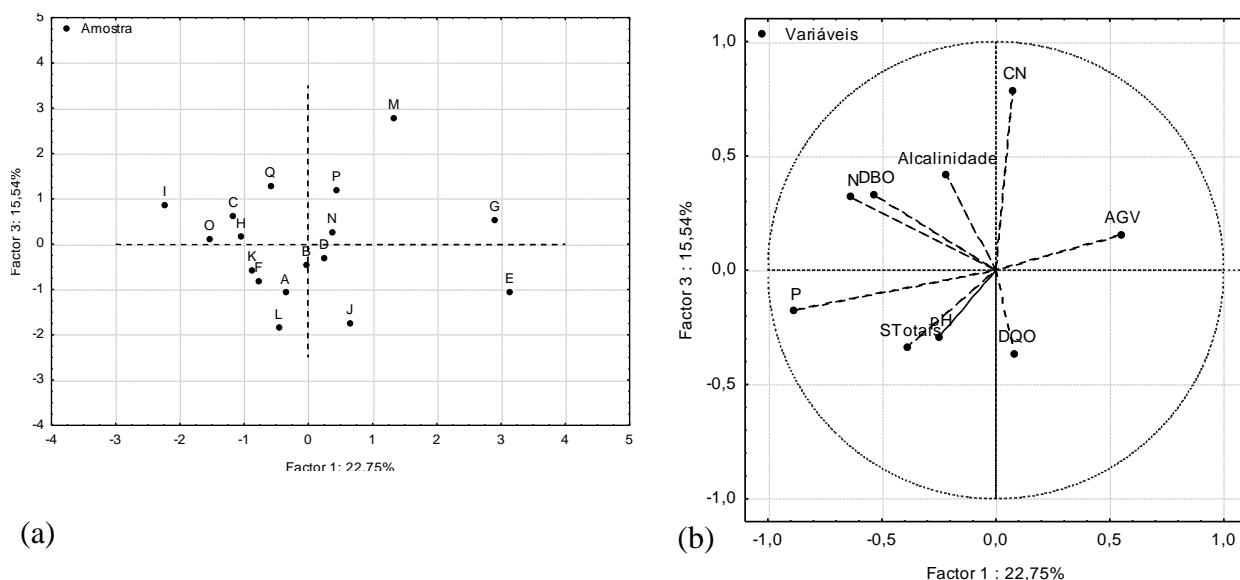


Figura 2 – Gráfico dos componentes principais CP1 *versus* CP3 (a) escores (b) loadings.

A amostra M apresentou maior concentração de cianeto ($0,355 \text{ g CN L}^{-1}$) e menor valor de DQO (24 g L^{-1}) entre todas as 17 amostras.

Os gráficos dos escores e loadings da caracterização das diferentes manipueiras para a primeira e quarta componente (CP1 vs CP4), estão apresentados nas Figuras 3 a e b sendo a CP4 responsável por 13,9% de informação. A variável que mais influenciou a CP4 positivamente foi o AGV e negativamente a DBO e DQO. Destaca-se a amostra G com elevado valor de AGV ($0,478 \text{ g L}^{-1}$) e baixo valor de DBO (23 g L^{-1}). Já a amostra Q apresentou o maior valor de DBO (76 g L^{-1}).

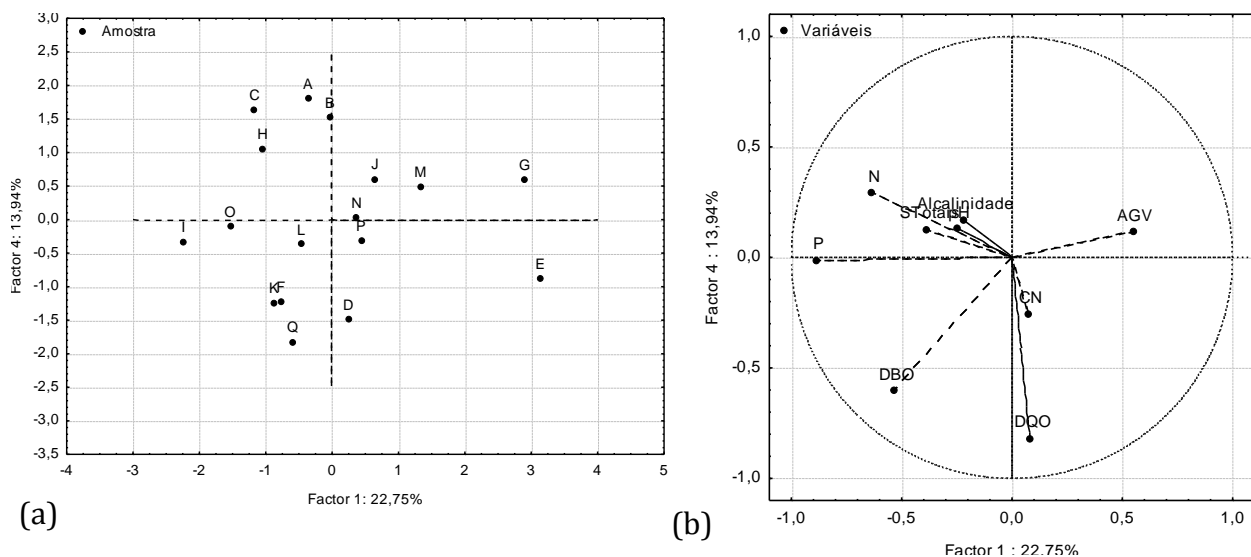


Figura 3 – Gráfico dos componentes principais CP1 *versus* CP4 (a) escores (b) loadings.

Dessa forma, por meio da ACP pode-se observar a variabilidade das características físico-químicas da manipueira, que em algumas amostras se destacam por variáveis como AGV e pH e em outras por CN e P. No caso de se priorizar variáveis mais relevantes ou que melhor representem a caracterização da manipueira seriam indicadas as que se destacaram na CP1, AGV e P.

Esta variabilidade na composição físico-química da manipueira é abordada pela literatura, 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; Liasuet *et al.*, 2008) e geração de bioenergia através da produção de biogás pelo processo da digestão anaeróbia. Além dos fatores associados à proteção e manutenção da qualidade ambiental.

6. CONCLUSÃO

A caracterização da manipueira afirmou seu potencial poluidor e bioenergético, confirmou a variabilidade das variáveis físico-químicas deste efluente conforme proferida na literatura e, serviu para identificar que as variáveis DBO e fósforo foram as mais relevantes entre as estudadas, sendo as



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

que melhor representaram a composição físico-química da manipueira assim como variáveis associadas à matéria orgânica e nutrientes respectivamente.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UNIVASF, UFPE, CNPq, CAPES, FAPESB, FACEPE e EMBRAPA pelo apoio através de infraestrutura, financiamento da pesquisa e de bolsas de iniciação científica.

8. REFERÊNCIAS

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21. Ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.

ARIMORO, F. O., IWEGBUE, C. M. AND ENEMUDO, B. O. Effects of Cassava effluent on benthic macroinvertebrate assemblages in a tropical stream in southern Nigeria. *Acta Zool. Lituonica*, v.18, p. 147-156, 2008.

AVANCINI, S.R.P.; FACCIN, G.L.; TRAMONTE, R.; ROVARIS, A.A.; PODESTA, R.; SOUZA, N.M.A.; AMANTE, E. R. Cassava starch fermentation wastewater: Characterization and preliminary toxicological studies. *Food and Chem. Tox.*, v. 45, pp. 2273–2278, 2007.

CHERNICARO, C. A. de L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias. *Reatores anaeróbios*. 2. Ed. Belo horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 2007. 380p.

DUARTE, A. S.; ROLIM, M. M.; SILVA, E. F. DE 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. *Rev.Bras. de Eng. Agr. e Amb.*, v. 17, n. 9, p. 938-946, 2013.

IZONFUO, W-AL; BARIWENI; P.A.; GEORGE, D. M. C. Soil Contamination from Cassava Wastewater Discharges in a Rural Community in the Niger Delta, Nigeria. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, v. 17, n.1, p. 105-110, 2013.

KUNZLER, K. R.; GOMES, S. D.; PIANA, P. A., TORRES, D. G. B., VILAS BOAS, M. A., & TAVARES, M. H. F.. Anaerobic reactors with biofilter and different diameter-length ratios in cassava starch industry wastewater treatment. *Eng. Agr.*, v. 33, n. 4, p. 612-624, 2013.

LORENA, V. *Análise multivariada da teoria à prática*. Especialização. Santa Maria-MS: 2005, 215p.

PROMOÇÃO



REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

MAGALHÃES, A. G.; ROLIM, M. M.; DUARTE, A. S.; TAVARES, U. E.; PINHEIRO, L. C.; LEITÃO, D. A. H. S. Reutilização da água residuária de casa de farinha em substituição à adubação mineral: efeitos no solo e na planta. *Rev. EDUCamazônia*, v. X, n. 1, p. 93-108, 2013.

MOITA NETO, J.M.; MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. *Rev. Quím. Nova*, v. 21, n. 4, 1998.

MARINI, F. S.; MARINHO, C. S. Adubação complementar para a mexeriqueira ‘Rio’ em sistema de cultivo orgânico. *Rev. Bras. de Eng. Agr. e Amb.*, v. 15, p. 562-568, 2011.

NUNES, A.C.D.; AMORIM, M.C.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. CD ROM.

OGUNDOLA, A. F.; LIASU, M.O. Herbicidal effects of effluent from processed cassava on growth performances of *Chromolaena odorata* weeds population. *African J. of Biotechn.*, v. 6, n. 6, p. 685 – 690, 2008.

OSUNBITAN, J. A. Suitability of Runoff water quality for Irrigation from a plot treated with cassava effluents. *J. Environ. Hydrol.*, v. 17, n.18, 2009.

RIBAS, M. M. F.; MORAES, E. de M.; FORESTI, E. Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade de bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbios. *Rev. Bras. de Eng. Agr. e Amb.*, v. 12, n. 3, p. 240-246. 2007.

REBOUÇAS, C. S.; FREITAS, A. G. B.; BERY, C. C. S.; SILVA, I. P.; OLIVEIRA JÚNIOR, A. M.; SILVA, G. F. Utilização de um sistema para a redução do ácido cianídrico presente na manipueira utilizando energia solar. *Rev. GEINTEC*, v. 5, n. 1, p.1809-1819. 2015.

SARAIVA, F. Z; SAMPAIO, S. C.; SILVESTRE, M. G.; QUEIRO, M. M. F. de; NOBREGA, L. H. P.; GOMES, B. M. Uso de manipueira no desenvolvimento vegetativo do milho em ambiente protegido. *Rev. Bras. de Eng. Agr. e Amb.*, v. 11, p.30-36, 2007.

SENA, M. M; POPPI, R. J; FRIGHETTO, R. T. S; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Quím. Nova*, v. 23, p. 547-556, 2000.

WOSIACKI, G.; CEREDA, M. P. Valorização de resíduos do processamento da mandioca. *Publicatio UEPG. Exact and Soil Sciences, Agrarian S. and EGINEERING*, v. 8, p. 27-43, 2002.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

