

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

SHENIA DE OLIVEIRA SOUZA

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL EM MANANCIAIS CAUSADO
PELO DESCARTE INDISCRIMINADO DE MANIPUEIRA VISANDO A
PRESERVAÇÃO DO AMBIENTE AQUÁTICO NO SEMIÁRIDO ALAGOANO.**

Maceió
2013

SHENIA DE OLIVEIRA SOUZA

**AVALIAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL EM MANANCIAS CAUSADO
PELO DESCARTE INDISCRIMINADO DE MANIPUEIRA VISANDO A
PRESERVAÇÃO DO AMBIENTE AQUÁTICO NO SEMIÁRIDO ALAGOANO.**

Dissertação de Mestrado em Química e Biotecnologia apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof.º Dr.º Wander Gustavo Botero.

Maceió
2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S729a Souza, Shenia de Oliveira.
Avaliação de impacto ambiental em mananciais causado pelo descarte indiscriminado de manipueira visando a preservação do ambiente aquático no semiárido alagoano / Shenia de Oliveira Souza. – 2013.
60 f. : il.

Orientador: Wander Gustavo Botero.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 53-60.

1. Mandioca – Processamento industrial. 2. Cianeto – Resíduo industrial.
3. Manipueira – Fabricação. 4. Casas de farinha – Resíduos químicos. I. Título.

CDU: 543.39



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1384
email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Shenia de Oliveira Souza**, intitulada: **“Avaliação do Impacto Ambiental em Mananciais Causado pelo Descarte Indiscriminado de Manipueira Visando à Preservação do Ambiente Aquático no Semiárido Alagoano”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 07 de fevereiro de 2013, às 09 h30min, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
Orientador – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Andre Gustavo Ribeiro Mendonça
IQB/UFAL

Prof. Dr. Vinicius Del Colle
PPGQB/UFAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **DEUS** por ter me capacitado, concedido-me sabedoria e paciência para a realização desse trabalho, pois sem ELE nada disso seria possível.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Wander Gustavo Botero** pelos ensinamentos, pela paciência, compreensão, incentivo e por acreditar que esse sonho poderia ser realizado. Meus sinceros agradecimentos.

A **Profª. Drª. Laura Souza** pelos ensinamentos e principalmente pelo incentivo dado à pesquisa, que foi de extrema importância para a realização desse sonho.

Ao **Prof. Dr. André Gustavo Ribeiro Mendonça** pelo apoio e acompanhamento das atividades em campo e experimentais.

Aos professores **Dr. Vinícius del Colle** e **MSc. Rafael Saraiva** por também terem contribuído com todo o conhecimento adquirido ao longo dessa etapa de minha vida.

Ao senhor **Nelson Vieira** do **SEBRAE** e ao **APL da mandioca**.

Ao **CNPq** pela bolsa concedida.

A **Rejane** da secretaria da pós-graduação e aos bolsistas que sempre foram muito gentis em atender todas as minhas solicitações.

Aos meus colegas de graduação **Thaissa Lúcio, Amaury Franklin, Amanda Paulina, Rosemelre** e **Rosany** por todo incentivo e apoio, e principalmente a Amanda, Rosemelre e Rosany que me acompanharam em atividades no laboratório relacionadas a essa pesquisa.

Aos meus colegas de pós-graduação **Oséas S. Santos, Adilson** e **Camila** pela amizade e apoio.

Aos meus professores de pós-graduação pelos ensinamentos transmitidos ao longo dessa jornada.

Ao meu esposo **José Ricardo da Silva** pela paciência ao longo desses dois anos, pela compreensão em meus momentos de extremo cansaço físico e mental, e por ter me incentivado a realização desse objetivo.

A minha amada mãe **Sônia Vera de Oliveira** por estar sempre ao meu lado todos os dias de minha vida, pela paciência, compreensão e por ter me dado o que mais de precioso uma mãe pode dar a um filho, o amor, carinho e a oportunidade de trilhar os estudos universitários me possibilitando a realização de mais um sonho.

Aos meus irmãos **Sheyla de Oliveira** e **Diego de Oliveira** pelas palavras de incentivo, pelo apoio e pelo carinho.

Aos meus amigos e amigas **Raquel, Taciana Silva** e **Emanuella Senna**.

E a todos que direta ou indiretamente passaram por minha vida colaborando com a realização desse sonho.

RESUMO

Alagoas apresenta 53 municípios caracterizados em áreas susceptíveis a desertificação. Esses municípios são responsáveis por uma das principais economias do Estado e baseiam-se em Arranjos Produtivos Locais (APL) de vários segmentos, dentre eles destaca-se o APL da mandioca, que processa a mandioca em aproximadamente 500 casas de farinha. No processo de fabricação da farinha de mandioca gera-se um resíduo líquido denominado manipueira, rico em matéria orgânica e cianeto, o qual é descartado na maioria das vezes, sem nenhum tratamento nos corpos d'água próximos aos locais de manipulação. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a qualidade dos corpos d'água que recebem aporte de manipueira, verificando o impacto ambiental causado por este resíduo. Os resultados das análises físico-químicas das amostras de água mostram que os parâmetros metais potencialmente tóxicos (MPT), macro e micronutrientes estão de acordo com a legislação vigente, resolução CONAMA 357/05 e para o cianeto livre são apresentadas concentrações acima do valor máximo permitido. Com relação aos dados referentes à análise da manipueira, observou-se que a mesma apresenta consideráveis valores para micronutrientes e macronutrientes que podem desempenhar papéis importantes no meio ambiente. De acordo com os resultados das análises demonstrou-se que não há uma diferença significativa nos teores de nutrientes apresentados nas casas de farinha estudadas. Os teores de metais potencialmente tóxicos apresentados pelas amostras de manipueira analisadas, também estão correspondentes aos valores máximos permitidos, porém os teores de cianeto presentes nas amostras de manipueira estão superiores ao valor máximo permitido $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ de acordo com o decreto nº 8.468/1976 do estado de São Paulo, que rege sobre o limite máximo de efluentes líquidos. O estudo de liberação de cianeto livre em função do tempo mostrou que esse resíduo líquido mesmo após 15 dias exposto ao ar ainda possui altos níveis de cianeto, evidenciando a carga poluidora do mesmo.

Palavras-chave: Mandioca. Cianeto. Manipueira.

ABSTRACT

Alagoas has 53 counties characterized in areas susceptible to desertification. These counties are responsible for one of the most important economies of the state, which is based on Local Productive Arrangements (APL) of various segments, among them we can highlight the cassava's APL, which processes cassava into flour in approximately 500 flour mills. The manufacturing process of cassava flour generates a liquid residue named manipueira, rich in organic matter and cyanide, which is often discarded without any treatment in the water near the locations of manipulation. Thus, the main objective of this study was to evaluate the quality of water bodies that receive input of manipueira, verifying the environmental impact caused by this residue. The results of physico-chemical analyzes of the water samples show that the parameters metals potentially toxic (MPT), macro and micronutrients are in accordance with the current legislation, CONAMA Resolution 357/05 and for the free cyanide are shown concentrations above the maximum value allowed. According to data referring to the analysis of manipueira, it was observed that it presents considerable values for micronutrients and macronutrients that may play important roles in the environments. In accordance with the analysis results it was demonstrated that there is no significant difference in the nutrient shown in flour mills studied. The levels of potentially toxic metals presented by manipueira samples analyzed are also corresponding to the maximum values allowed, but the levels of cyanide present in the manipueira samples are higher than the maximum allowed 0.02 mg L^{-1} according to the decree 8.468/1976 in the state of São Paulo, which rules on the maximum limit of the liquid effluents. The study of the release of free cyanide along the time showed that this liquid residue even after 15 days exposed to open air still contains high levels of cyanide, proving the polluting load of it.

Keywords: Cassava. Cyanide. Wastewater.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

° C Graus Celsius

APL Arranjo produtivo local

CN⁻ Íon cianeto

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO Demanda bioquímica de oxigênio

DQO Demanda química de oxigênio

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MO Matéria orgânica

pH Potencial hidrogeniônico

OD Oxigênio dissolvido

OMS Organização Mundial da Saúde

SH Substância húmica

SHA Substância húmica aquática

UNT Unidade nefelométrica de turbidez

UV Ultravioleta

VIS Visível

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Região do semiárido no Estado de Alagoas.....	13
Figura 2	Glicosídeos cianogênicos: linamarina e lotaustralina presentes na mandioca.....	15
Figura 3	Processamento da farinha de mandioca e etapas em que são obtidos resíduos líquidos.....	17
Figura 4	Esquema reacional para a degradação enzimática da linamarina.....	21
Figura 5	Locais de coleta das amostras de manipueira e água no semiárido alagoano...26	
Figura 6	Coleta da manipueira em casas de farinha no semiárido alagoano.....	28
Figura 7	Coleta de amostras de águas superficiais em corpos d'água que recebem aporte de manipueira.....	29
Figura 8	Digestão da casca da mandioca.....	32
Figura 9	Valores determinados para os parâmetros oxigênio dissolvido (OD mg L ⁻¹), pH, turbidez (Turb UNT) e temperatura (Temp °C) para amostras de águas A, B, C e D coletadas a montante e a jusante do lançamento de manipueira em corpos d'água próximos as casas de farinha A, B, C e D, respectivamente.....	36
Figura 10	Teores de cianeto livre determinados nas amostras de águas superficiais em corpos d'água próximos às casas de farinha A, B, C e D a jusante e montante o lançamento de manipueira.....	41
Figura 11	Teores de cianeto livre presente nas amostras de manipueira coletadas nas casas de farinha A, B, C e D no semiárido alagoano no período de seca e chuva.....	46

Figura 12	Perda de cianeto livre nas amostras de manipueira da casa de farinha A em função do tempo.....	48
-----------	--	----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Localização e caracterização das casas de farinha para coleta de manipueira.....	27
Tabela 2	Parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de águas superficiais coletadas a montante e jusante do lançamento de manipueira em corpos d'águas próximos a casa de farinha A e B.....	38
Tabela 3	Parâmetros físico - químicos determinados nas amostras de águas superficiais coletadas a montante e jusante do lançamento de manipueira em corpos d'águas próximos a casa de farinha C e D.....	39
Tabela 4	Teores de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos nas amostras de manipueira coletadas nas casas de farinha A, B, C e D no período de seca e chuvoso.....	44
Tabela 5	Teores de macro e micronutrientes em cascas de mandioca coletadas na casa de farinha A.....	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	Semiárido alagoano.....	12
1.2	Mandioca (<i>Manihot esculenta</i> Crantz).....	13
1.3	Manipueira e seu risco ao ambiente.....	18
1.4	Cianeto de hidrogênio/Cianeto.....	20
2	OBJETIVOS.....	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1	Reagentes e soluções.....	25
3.2	Amostragem.....	25
3.2.1	Amostragem de manipueira.....	25
3.2.2	Amostragem de água.....	28
3.2.3	Amostragem de cascas de mandioca.....	30
3.3	Preparo e digestão das amostras.....	30
3.3.1	Preparo e digestão das amostras de água para análises físico-químicas.....	30
3.3.2	Preparo e digestão das amostras de manipueira para determinação de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos.....	31
3.3.3	Preparo e digestão das amostras de cascas de mandioca para determinação de macro e micronutrientes.....	31
3.4	Determinações de parâmetros físico-químicos nas amostras de água.....	33

3.5	Determinações de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos em amostras de manipueira e casca de mandioca e determinação de cianeto livre em amostras de manipueira.....	33
3.6	Estudos da liberação de cianeto da manipueira em função do tempo.....	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Parâmetros físico-químicos de amostras de águas.....	35
4.2	Determinações de macro, micronutrientes, metais potencialmente tóxicos e cianeto nas amostras de manipueira.....	42
4.3	Estudos da liberação de cianeto livre das amostras de manipueira em função do tempo.....	47
4.4	Determinações de macro e micronutrientes em amostras de cascas de mandioca.....	49
5	CONCLUSÃO.....	51
	REFERÊNCIAS.....	53

1 INTRODUÇÃO

1.1 Semiárido alagoano

O semiárido brasileiro envolve uma área de 788.064 km², equivalentes a 48 % do Nordeste e a 9,3 % do Brasil (SOUZA; OLIVEIRA 2006); abrangendo 1.133 municípios, com uma população de mais de 21 milhões de pessoas e ao longo dos anos vem apresentando um intenso desenvolvimento econômico e social (SILVA, 2006).

As características climáticas dessas regiões são caracterizadas por temperaturas elevadas, com uma baixa umidade do ar, elevadas taxas de evaporação, escassez de chuvas e que quando presentes são irregulares levando a longos períodos de estiagem (FERREIRA et al, 2009). E no contexto geocológico, o semiárido é representado pelas caatingas (SOUZA; OLIVEIRA 2006).

O Estado de Alagoas apresenta, segundo o Programa de Ação Nacional de Combate à Desertificação e Mitigação dos Efeitos da Seca PAN-Brasil do Ministério de Recursos Hídricos, 53 municípios susceptíveis a desertificação, onde 33 situam-se em áreas semiáridas (Figura 1), 13 em áreas subúmidas secas e 7 em áreas do entorno. Esses municípios são responsáveis por uma das principais economias de Alagoas e baseiam-se em Arranjos Produtivos Locais (APL) de vários segmentos.

Figura1-Região do semiárido no Estado de Alagoas.



Fonte: Adaptado de IBGE, 2005.

A população que vive nessa região é de maneira geral predominantemente rural e a ocupação principal de sua força de trabalho é a agropecuária. Merece destaque o cultivo de mandioca, bem como seus subprodutos, como a farinha e fécula, produzidas em pequenas propriedades familiares ou estabelecimentos comunitários e a pecuária leiteira, sendo uma das poucas opções nas regiões semiáridas, principalmente no nordeste do Brasil, onde a alimentação dos rebanhos fundamenta-se na utilização de resíduos da agroindústria local (FERREIRA, 2009; SILVA; ALVES 2009).

1.2 Mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)

A cultura da mandioca está associada ao Brasil desde o seu descobrimento (CORIOLANO et al., 2005), sendo, portanto uma das culturas mais importantes do país. A raiz de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), também conhecida como aipim ou macaxeira, pertence à família das Euforbiáceas, seu nome vem do tupi (mani'oka) (CORDEIRO, 2006) e é uma espécie originária do continente americano, provavelmente do Brasil Central (MAGALHÃES et al., 2009), também presente na maioria dos países de clima tropical (CARDOSO, 2005).

A cultura da mandioca protege pouco o solo contra erosão, principalmente no início do ciclo, pois o crescimento inicial é lento e o espaçamento é amplo, dificultando a cobertura do solo (CARVALHO et al., 2005). Além disso, é propagada vegetativamente apresentando um bom crescimento em solos com valores de nutrientes inferiores aos valores padrões para solos destinados ao plantio (JØRGENSEN et al., 2005).

A mandioca é grande responsável pela economia de comunidades familiares tanto indígenas quanto não indígenas (CORDEIRO, 2006; LAMAISON, 2009) e compõe um dos alimentos preferenciais na mesa do brasileiro, principalmente nas Regiões Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste.

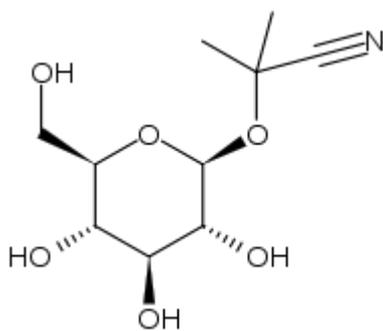
A produção de mandioca no Brasil equivale a cerca de 15% da produção mundial, apesar do consumo de mandioca de mesa ser elevado, sua produção real não é conhecida (CORREIA; DEL BIANCHI 2008). No entanto, estima-se que a quantidade de mandioca produzida no Brasil em 2009 foi de aproximadamente 26 milhões de toneladas, gerando cerca de 10 milhões de empregos (KUCZMAN et al., 2011).

A mandioca é comercializada sob a forma de raiz e derivados e mais de 100 itens são produzidos, destaca-se como uma excelente fonte de energia, além de que é uma atividade de baixo investimento e de fácil comercialização (CHISTÉ; COHEN 2011). Atualmente, a mandioca para uso culinário é comercializada como vegetal fresco ou minimamente processada, refrigerada ou congelada, ou também na forma pré-cozida facilitando o preparo e consumo, e muitas vezes o sabor amargo das raízes, está associado ao potencial cianogênico (OLIVEIRA; MORAES 2009). Boa parte da exploração ocorre na forma de produção em pequenas propriedades familiares, nem sempre passando por um processo organizado de comercialização (BORGES et al., 2002).

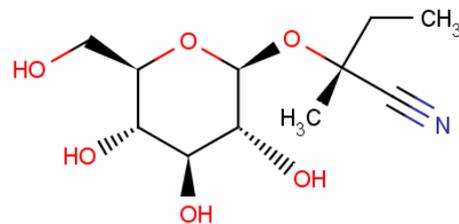
Em Alagoas, o principal destino da produção de raízes são as agroindústrias de processamento de farinha, conhecidas como “casas de farinha”. Nos quinze municípios (Arapiraca, Campo Grande, Craíbas, Coité do Nóia, Feira Grande, Girau do Ponciano, Igaci, Junqueiro, Lagoa da Canoa, Limoeiro de Anadia, Olho d’Água Grande, Palmeira dos Índios, São Sebastião, Taquarana e Teotônio Vilela) que compõem o território do Arranjo Produtivo da Mandioca (APL), no agreste alagoano, tem-se mais de 500 casas de farinha (SANTIAGO et al., 2005).

A mandioca pertence ao grupo de plantas cianogênicas por apresentar glicosídeos cianogênicos em sua composição, sendo esses conhecidos como lotaustralina (7%) e linamarina (93%) (linamarina: β glicosídeo de acetonacianidrina, lotaustralina: β glicosídeo de etil-metil-cetona-cianidrina) (CHISTÉ et al., 2010; MACHADO; PEDROTTI 2009). Estes estão presentes em todos os tecidos da planta (JØRGENSEN et al., 2005) (Figura 2).

Figura 2-Glicosídeos cianogênicos: linamarina e lotaustralina presentes na mandioca.



Linamarina (93%)



Lotaustralina (7%)

Fonte: Autor, 2012.

Após a ruptura de tecido, os glicosídeos cianogênicos são levados em contato com β -glicosidases e α -hidroxinitrila liases e degradadas em cianidrinas, cianeto de hidrogênio e cetonas (JØRGENSEN et al., 2005). A enzima linamarase (β -glicosidase) encontra-se separada da linamarina quando o tecido da mandioca está intacto, mas quando o mesmo é dilacerado, a reação enzimática ocorre, em condições ótimas de 25°C e pH entre 5,5 e 6,0. A linamarina e seus metabólitos são solúveis em água, conseqüentemente são arrastados no processo de prensagem da massa da mandioca (CASSONI, 2008).

A mandioca é uma das poucas plantas em que a concentração de cianeto pode causar problemas de toxicidade (CARDOSO, 2005). É considerada o vegetal que apresenta a maior concentração de glicosídeos cianogênicos (FURTADO et al., 2007), porém atualmente

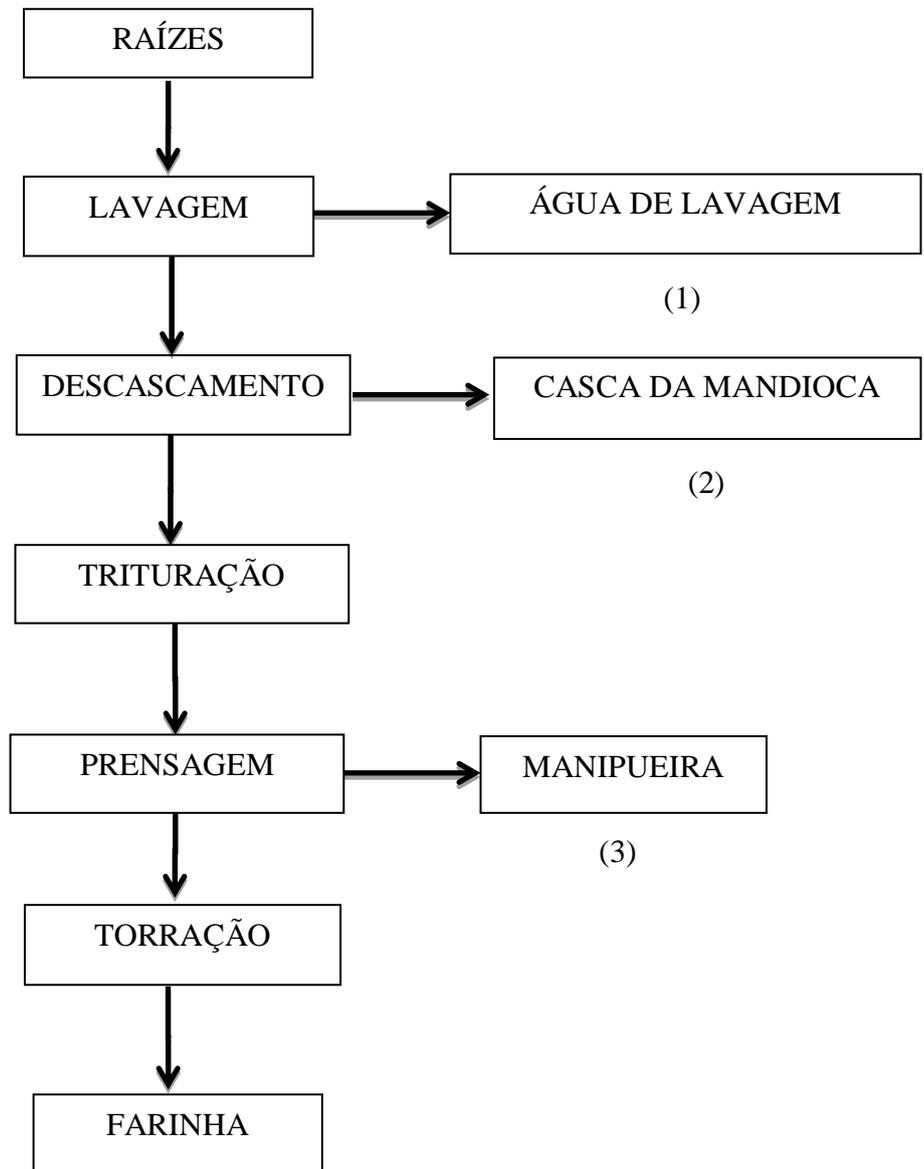
existem pesquisas voltadas para a produção de mandioca com um potencial baixo de cianeto. Entretanto, ainda não é possível oferecer ao produtor cultivares de mandioca totalmente destituídas de glicosídeos cianogênicos (JØRGENSEN et al., 2005).

Para Souza et al. (2008) as cultivares de mandioca são classificadas em dois grupos segundo a quantidade de glicosídeos cianogênicos geradores de HCN (ácido cianídrico) quando em presença de determinadas enzimas do estômago: mandiocas mansas ou macaxeira, com pouco HCN e mandiocas bravas ou mandioca, com maiores concentrações de HCN.

A produção de farinha de mandioca é a principal forma de aproveitamento das raízes. É verificado que as mandiocas mansas não são utilizadas na fabricação de farinhas, pois originam um produto com sabor adocicado, de pouca aceitação no mercado. Além dessa, uma série de outros produtos, como amiláceos, e amidos, naturais ou modificados, representam uma atividade de importância social porque grande contingente da população rural participa desta produção, além de representar uma contribuição econômica significativa para os municípios alagoanos. Estima-se que o número de subprodutos provenientes da extração da mandioca seja superior a cento e cinquenta (SOUZA et al., 2008).

Do processamento da farinha de mandioca são obtidos os seguintes resíduos: (1) água de lavagem das raízes; (2) casca da mandioca; (3) manipueira ou água vegetal, no caso da casa de farinha. A Figura 3 mostra as etapas em que os resíduos são obtidos.

Figura 3-Processamento da farinha de mandioca e etapas em que são obtidos resíduos líquidos.



Fonte: Autor, 2012.

O resíduo líquido gerado no processamento da farinha de mandioca, denominado manipueira, apresenta um potencial tóxico e de contaminação ambiental, devido à quantidade de compostos cianogênicos geradores de HCN, sendo necessário avaliar sua carga poluidora e mecanismos para sua utilização.

1.3 Manipueira e seu risco ao meio ambiente

A manipueira, nome indígena brasileiro que em tupi-guarani quer dizer “o que brota da mandioca” (CARDOSO, 2005), é um dos resíduos gerados no processamento da mandioca (*Manihot esculenta* Crantz), através de uma operação de compressão, artesanal ou em escala industrial (MÉLO et al., 2005). Essa prensagem consiste na retirada da água de constituição das raízes, cuja finalidade primária é economizar combustível no processo de secagem da farinha e posteriormente diminuir o nível de toxicidade do cianeto (CARVALHO et al., 2005).

A manipueira, resultante da prensagem da massa triturada, arrasta cerca de 5 a 7% de fécula, 2 a 3 % de carboidratos, 1,0 a 1,5% de proteínas e menos de 1% de minerais (CASSONI, 2008). Estudos indicam que para cada tonelada de raiz de mandioca são gerados cerca de 300 a 400 L de manipueira (CORDEIRO, 2006; RIBAS et al., 2010).

Essa água de prensagem das raízes de mandioca contém açúcares, amidos, proteínas, linamarina, sais e outras substâncias (DUARTE et al., 2012). Sua composição química sustenta a sua potencialidade como nutriente, haja vista seu elevado teor de potássio, magnésio, fósforo, cálcio, enxofre, ferro e micronutrientes em geral. Este resíduo líquido, de cor amarelo-claro, possui uma composição química variada que está associada à variedade da mandioca utilizada, ao período da safra, à fertilidade do solo, entre outros fatores (CORDEIRO, 2009).

No entanto, vale ressaltar que esse resíduo torna-se nocivo ao ambiente pelo elevado teor de cianeto total e pela carga orgânica, neste sentido pode gerar grandes danos ambientais ao se concentrar em um local específico, uma vez que o mesmo é descartado a céu aberto, trazendo prejuízos ao solo, plantas e corpos d’água próximos ao lançamento. Portanto, quando utilizada sem critérios técnicos, principalmente na alimentação animal, pode causar intoxicação e a morte de animais que a consomem (CARVALHO et al., 2005).

De maneira geral, o seu descarte continua sendo de modo indiscriminado, nos corpos d’água, sem nenhum prévio tratamento, e pelo que se conhece do seu poder poluidor e da elevada toxidez no meio ambiente, acaba trazendo graves danos ambientais (NASU et al., 2010).

O fato de a manipueira ser rica em nutrientes a caracteriza como sendo altamente tóxica e poluente, assim ao ser descartada nos corpos d'água causa uma diminuição na quantidade de gás oxigênio disponível no meio, prejudicando muitos organismos, uma vez que elevadas concentrações de nutrientes levam ao fenômeno da eutrofização, quer dizer, a intensa multiplicação de bactérias, consumindo portanto o oxigênio disponível no meio.

Outro ponto que merece destaque é quanto ao seu descarte no solo, que pode torná-lo ácido, causando uma diminuição drástica no pH (< 7) e o aumento da salinidade, deixando-o impróprio para a plantação e para as espécies vegetais.

A manipueira possui elevado teor de matéria orgânica (MO), assim quando lançada em corpos d'água provoca um aumento da demanda química de oxigênio (DQO) e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Outra preocupação se refere à lixiviação dos íons pelas águas de chuva e irrigação, podendo contaminar tanto corpos de águas superficiais quanto subterrâneas (MÉLO et al., 2006; MACHADO; PEDROTTI 2009).

Atualmente existem estudos de como as agroindústrias de mandioca devem se adaptar à legislação ambiental ao lançarem os efluentes em corpos receptores, no entanto as pequenas agroindústrias têm dificuldades em relação aos custos no controle para atender à legislação, o que constitui uma desvantagem para as micro e pequena empresas (KUCZMAN et al., 2011). Para o Estado de Alagoas não é verificada uma fiscalização atuante, sendo, portanto mais uma das preocupações para os impactos causados no meio ambiente pelo descarte dos resíduos da APL da mandioca.

Por outro lado, esse resíduo apresenta atributos favoráveis, do ponto de vista agrícola, como fonte de nutrientes às plantas, podendo ser utilizado como adubação alternativa (DINIZ et al., 2009). Para Machado e Pedrotti (2009) após 5 dias, o teor de ácido cianídrico (HCN) na manipueira diminui consideravelmente e sua utilização no meio ambiente é viável, uma vez que, este resíduo pode ser facilmente biodegradado no solo, pois apresenta elevados teores de matéria orgânica (MO) finamente particulada, permitindo assim, que haja a liberação de nutrientes, tornando-se, por exemplo, um bom fertilizante denominado de organo-mineral líquido (MÉLO et al., 2005).

Além de adubo orgânico, outros usos são relatados na literatura, podendo atuar como pesticida, nematicida, adsorção de metais potencialmente tóxicos, produção de biogás,

complemento na alimentação animal e outros (CARDOSO, 2005; DUARTE et al., 2012; NASU et al., 2010; SANTOS et al., 2010). Entretanto, antes de uma possível aplicação útil desse resíduo, é necessário realizar estudos a fim de avaliar suas características físico-químicas buscando compreender a dinâmica deste resíduo e avaliar subsídios para sua utilização. Nesse sentido, Ribas et al. (2010) sugerem um tratamento prévio na manipueira em fases separadas, o da fase acidogênica e o da metanogênica utilizando um tratamento biológico (aeróbio e anaeróbio), onde se obteve resultados satisfatórios no que diz respeito à remoção de matéria orgânica (CORREIA; DEL BIANCHI 2008).

1.4 Cianeto de hidrogênio/Cianeto

Cerca de 3.000 diferentes espécies de plantas possuem a capacidade de produzir cianeto de hidrogênio (CARDOSO JÚNIOR et al., 2005), no entanto também é gerado naturalmente por microorganismos (fungos, algas e bactérias). Cianetos compreendem uma ampla variedade de compostos de diversos graus de complexidade, (ZACARIAS, 2009), íons cianeto são constituídos por um átomo de carbono ligado triplamente a um átomo de nitrogênio com uma carga líquida negativa (MA; DASGUPTA 2010).

Esse composto é o que confere elevada toxicidade da mandioca, associado a um açúcar, como parte de um composto cianogênico, solúvel em água (COSTA, 2009) que de forma geral é facilmente oxidado e complexado. Acredita-se que a produção de cianetos em certas plantas pode ser um meio natural de defesa contra as pragas (MA; DASGUPTA 2010). O cianeto de hidrogênio possui um odor característico de amêndoas amargas, mas que não é percebida por cerca de 40% das pessoas, essa capacidade de percepção é definida geneticamente (SILVA, 2005).

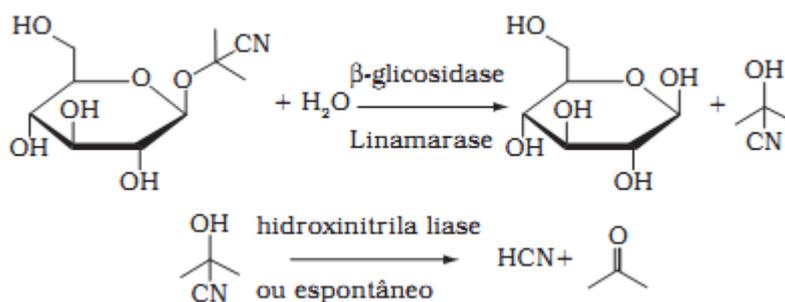
Existem dois tipos de cianeto na mandioca, o cianeto livre, denominado não-glicosídico e o cianeto ligado, denominado glicosídico (PHAMBU et al., 2007). A casca tem geralmente maior concentração de glicosídeos cianogênicos do que o parênquima (polpa), o que torna a casca relativamente inadequada em sua forma bruta como alimento para animais (OLAFADEHAN et al., 2012).

O cianeto de hidrogênio (HCN) livre é volátil a 27,5 °C (MACHADO; PEDROTTI 2009), ou seja, se apresenta rapidamente volatilizado a temperatura ambiente em regiões tropicais (ZACARIAS, 2009). A linamarina e a lotaustralina correspondem aos glicosídeos cianogênicos que sob ação enzimática são transformadas em cianeto, por um processo natural chamado de hidrólise, liberando o ácido cianídrico que pode se apresentar tóxico e letal.

Após a ruptura da estrutura celular da raiz da mandioca, os glicosídeos entram em contato com a enzima presente, linamarase, com a consequente liberação de ácido cianídrico (HCN). A linamarina é solúvel em água, de modo que, no processamento das raízes, este composto é quase totalmente eliminado nas águas de prensagem (CHISTÉ et al., 2010). Portanto, a liberação do cianeto da mandioca se dá apenas quando o tecido vegetal é dilacerado, no momento da hidrólise enzimática pela β -glicosidase (linamarase), a qual é separada do glicosídeo no tecido intacto, por ser localizada em lugar distinto da célula (CORDEIRO, 2006).

A hidrólise deste heterosídeo está apresentada na Figura 4, produzindo além do ácido cianídrico, D-glicopirranose e cetona (FURTADO et al., 2007). Após o processo de hidrólise, observa-se a produção de glicose e α -hidroxinitrila. Quando a α -hidroxinitrila é catalisada pela hidroxinitrila-liase percebe-se a transformação espontânea em HCN, processo o qual denominamos de cianogênese.

Figura 4-Esquema reacional para a degradação enzimática da linamarina.



Fonte: JØRGENSEN, 2005.

Em solos, o cianeto pode estar presente como espécie solúvel e como complexo estável insolúvel; caso haja infiltração de cianeto no solo pode-se verificar danos no balanço de nutrientes que de maneira geral acaba prejudicando o desenvolvimento da vegetação ali presente.

Sua toxicidade é conhecida há mais de dois séculos, cuja emissão para o meio ambiente é limitada pela legislação de diversos países em níveis abaixo de $0,2 \text{ g mL}^{-1}$. O íon cianeto (CN^-) atua inibindo a respiração celular, uma vez que interfere nas enzimas que contêm ferro (citocromo oxidase e catalase), impedindo que ocorra o consumo de oxigênio, ou seja, causando anóxia celular, logo o sistema nervoso é um dos primeiros alvos da toxicidade do cianeto devido a sua grande necessidade de energia aeróbia e baixa capacidade anaeróbica (ANDRADE; MARTINS 2005; FURTADO et al., 2007; ZACARIAS, 2009).

O cianeto também interfere na absorção de iodo pela tireoide causando o bócio endêmico, algumas doenças neuromusculares, e cretinismo, resultantes da ausência de iodo em retardo físico e mental (CHRISTISON; ROHRER 2007). O cianeto ao entrar no organismo humano se encontra em grande concentração nos eritrócitos, ligado a metahemoglobina, uma forma oxidada da hemoglobina, esta atua como um sumidouro para cianeto (NOROOZIFAR et al., 2008).

Por ingestão, a dose letal varia de $0,5$ a $3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (cianeto/massa corpórea) e, por inalação, a concentração crítica desse íon está em torno de $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de ar, para águas potáveis o limite de tolerância para cianeto é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$; doses que vão de 30 a 150 ppm de ácido cianídrico em raízes de mandioca fresca, são suficientes para causar a morte de seres humanos (FURTADO et al., 2007). Sugere-se que um nível aceitável de cianeto para a água potável é de $0,07 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, no Brasil, a alta toxicidade do cianeto faz com que os limites de concentração permitidos em ambientes de trabalho e em águas potáveis sejam muito baixos (JAMKRATOKE et al., 2011).

O íon cianeto (CN^-) também possui a capacidade de se complexar com metais (cobre e ferro, por exemplo) e isso leva a uma diminuição da sua toxicidade; no entanto, quando ingerido, pode sofrer labilização e se coordenar ao ferro da hemoglobina, (FURTADO et al., 2007). Logo, a base conjugada CN^- do ácido reage com o íon ferro da hemoglobina, produzindo a cianohemoglobina, fato que impossibilita o transporte de oxigênio no sangue, tratando-se de uma ligação reversível, porém bastante estável. O cianeto, de modo geral, pode

ser absorvido após inalação, exposição oral ou dérmica e não é acumulativo no organismo (SILVA, 2005; ZACARIAS, 2009).

Casos significativos de envenenamento por cianeto são restritos as regiões onde existem deficiência nutricional e a mandioca representa grande parte da dieta alimentar. A biotransformação se dá principalmente no fígado, cujo mecanismo de destoxificação consiste na transformação do cianeto em tiocianato, com a presença da enzima rodanase (Reação 1) ou tiosulfato sulfotransferase, cisteína e metionina, aminoácidos doadores de enxofre. O tiocianato formado não é tóxico e é excretado pela urina (CHISTÉ, 2009; ZACARIAS, 2009).

O tiocianato (SCN^-) é o principal metabolito do CN^- sendo encontrado em quantidades apreciáveis no plasma do sangue e saliva e reage quimicamente semelhante ao CN^- com alguns reagentes (MINAKATA et al., 2009). Vale ressaltar que CN^- na molécula do HCN atua na cadeia de transporte de elétrons impedindo a passagem de oxigênio na célula, ou seja, a respiração celular (CARDOSO, 2005).



Sabe-se que a principal fonte de íon cianeto (CN^-) é a partir da produção de produtos originados da mandioca. Entretanto, outras fontes desses íons são conhecidas, como as usinas de processamento de minérios auríferos e as indústrias de galvanoplastia que utilizam o cianeto como reagente em seus processos, no primeiro caso como agente lixiviante e no segundo, como constituinte do eletrólito (POMBO; DUTRA 2008). Assim, o monitoramento de cianeto em resíduos industriais é muito procurado para o controle ambiental.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, em sua Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, fixou os padrões para descarte de efluentes nos corpos receptores, estabelecendo, para as concentrações finais de cianeto total $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Na literatura existe a descrição de uma série de métodos para tratar efluentes contendo cianeto, com o objetivo de degradá-lo ou de sua reciclagem, visando um possível uso.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o impacto causado pelo resíduo líquido de casas de farinha (manipueira) quando lançados em corpos d'água no semiárido do Estado de Alagoas e avaliar o uso sustentável da manipueira proporcionando subsídios para seu aproveitamento, visando minimizar possíveis danos ao meio ambiente. Nesse sentido os objetivos específicos foram:

1 - Identificar dentre os 15 municípios (Arapiraca, Campo Grande, Craíbas, Coité do Nóia, Feira Grande, Girau do Ponciano, Igaci, Junqueiro, Lagoa da Canoa, Limoeiro de Anadia, Olho d'Água Grande, Palmeira dos Índios, São Sebastião, Taquarana e Teotônio Vilela) pertencentes ao APL da mandioca, quais lançam a manipueira nos corpos d'água;

2 - Coletar sazonalmente e preparar amostras de água de corpos d'água que recebem aporte de manipueira pelas casas de farinha no semiárido alagoano;

3 - Analisar físico-quimicamente as amostras de água coletadas nos corpos d'água próximos às casas de farinha em estudo;

4 - Coletar a manipueira das casas de farinha em estudo, a fim de avaliar o teor de cianeto, matéria orgânica, macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos;

5 - Avaliação da liberação de cianeto presente na manipueira em função do tempo;

6 - Coletar amostras de casca de mandioca e preparar as amostras;

7 - Analisar os teores de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos (MPT) nas amostras de casca de mandioca.

3 MATERIAS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes que foram utilizados para preparo de soluções padrões, digestão das amostras, limpeza e descontaminação das vidrarias são de grau e pureza analítica. Todas as soluções foram preparadas com águas purificadas em sistema Milli-Q.

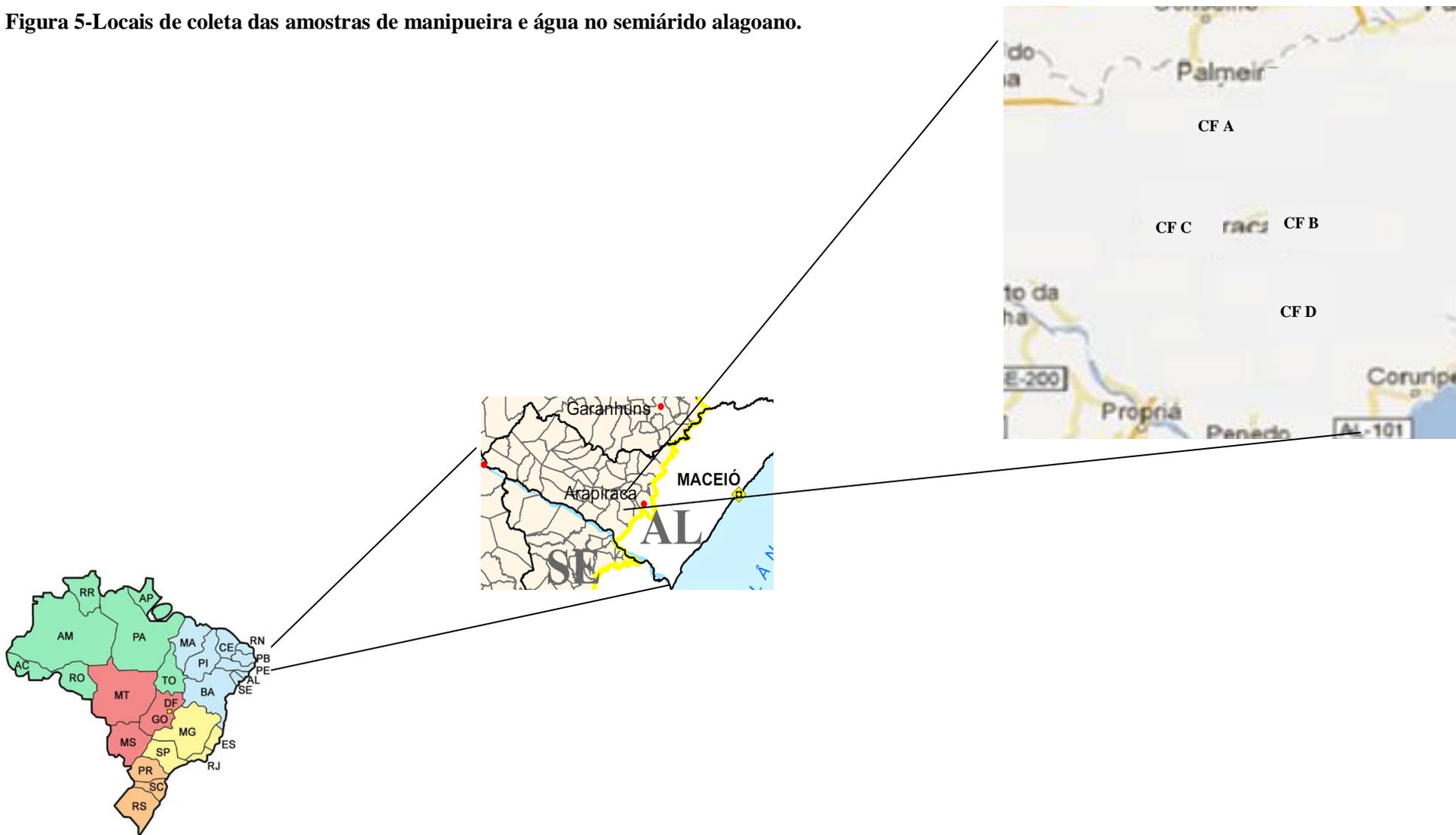
3.2 Amostragem

3.2.1 Amostragem de manipueira

Foram feitas visitas em casas de farinhas no semiárido alagoano, com o auxílio do APL da Mandioca do Estado, buscando agroindústrias de processamento de farinha de mandioca que lançam a manipueira diretamente em corpos d'água. As casas de farinha situam-se em quatro municípios do Estado de Alagoas, compreendidos por Arapiraca, Coité do Nóia, Junqueiro e Limoeiro de Anadia.

Das casas de farinha que participam da APL da mandioca do agreste alagoano, quatro delas foram visitadas e verificou-se que todas lançam em corpos d'água o resíduo líquido gerado da prensagem da mandioca (manipueira). A localização dessas quatro casas de farinha, denominadas como CF A, CF B, CF C e CF D está apresentada na Figura 5.

Figura 5-Locais de coleta das amostras de manipueira e água no semiárido alagoano.



Fonte: Adaptado, IBGE, 2005.

A Tabela 1 fornece informações das casas de farinha nos municípios visitados para a coleta de manipueira, com suas respectivas localizações geográficas, produção diária de manipueira e número de trabalhadores.

Tabela 1-Localização e caracterização das casas de farinha para coleta de manipueira

Casa de Farinha	A	B	C	D
Município	Coité do Nóia	Limoeiro de Anadia	Arapiraca	Junqueiro
Localização Geográfica	S 09°38'55.05'' O 36°34'18.14''	S 09°43'23.92'' O 36°29'56.45''	S 09°43'04.86'' O 36°38'27.07''	S 09°52'56.36'' O 36°27'38.96''
Número de trabalhadores	12	8	6	10
Quantidade de manipueira gerada	1.500 L dia ⁻¹	300 L dia ⁻¹	1.000 L dia ⁻¹	1.500 L dia ⁻¹

Fonte: Autor, 2012.

Os locais de coleta foram estabelecidos de forma a assegurar que a amostragem fosse significativa para caracterização do problema.

As amostras de manipueira foram coletadas nos meses de Novembro/Dezembro de 2011, período de seca, e nos meses de Junho/Julho, período chuvoso, diretamente no local de prensagem da massa da mandioca (Figura 6).

Figura 6-Coleta da manipueira em casas de farinha no semiárido alagoano



Fonte: Autor, 2011.

Foram coletados aproximadamente 2 L de manipueira para cada casa de farinha visitada, em frascos previamente descontaminados em banho com solução de ácido nítrico diluído e encaminhadas ao laboratório, onde as mesmas foram conservadas sob refrigeração e guardadas para posterior preparo das amostras em laboratório e análises físico-químicas.

3.2.2 Amostragem de água

As amostras de águas superficiais que recebem aporte de manipueira foram coletadas entre Novembro/Dezembro de 2011, em corpos d'água próximos às casas de farinha, à jusante – 100 m (J) e montante – 100 m (M) do lançamento dos resíduos. As coletas foram feitas em frascos âmbar, previamente descontaminados em banho com solução de ácido nítrico diluído, e no local de amostragem foram lavados consecutivamente três vezes com água do próprio

manancial (Figura 7). Após a coleta, as amostras foram filtradas em membranas de $0,45\ \mu\text{m}$ e conservadas em frasco âmbar a $4\ ^\circ\text{C}$.

Figura 7 - Coleta de amostras de águas superficiais em corpos d'água que recebem aporte de manipueira



Fonte: Autor, 2011.

As amostras de águas:

Amostra A_{jusante} e A_{Montante} – Coletadas próximas a casa de Farinha A, no município de Coité do Nóia.

Amostra B_{jusante} e B_{Montante} - Coletadas próximas a casa de Farinha B, no município de Limoeiro de Anadia.

Amostra C_{jusante} e C_{Montante} - Coletadas próximas a casa de Farinha C, no município de Arapiraca.

Amostra D_{jusante} e D_{Montante} - Coletadas próximas a casa de Farinha D, no município de Junqueiro.

A metodologia específica de preservação de amostras foi baseada no roteiro do *Standard Methods* (EATON; FRANSON 2005) o qual orienta sobre amostragem, acondicionamento das amostras e tempo máximo permitido entre a coleta e a análise.

3.2.3 Amostragem de cascas de mandioca

As amostras de casca de mandioca foram coletadas nos meses de Novembro/Dezembro de 2011, período de seca, diretamente do local de descascamento da mandioca. Foi coletada uma porção de aproximadamente 0,5 kg de cascas de mandioca e levadas em bolsas plásticas ao laboratório.

As amostras foram conservadas em laboratório, armazenadas em bolsas plásticas, a uma temperatura ambiente, até que fossem encaminhadas ao processo de desidratação e posterior preparo das mesmas para as análises físico-químicas.

3.3 Preparo e digestão das amostras

3.3.1 Preparo e digestão das amostras de água para análises físico-químicas

As amostras de água coletadas nas proximidades das casas de farinha A, B, C e D foram preparadas em triplicata, utilizando-se chapa de aquecimento. Foi transferida para um béquer de forma alta de 50,00 mL uma alíquota de aproximadamente 20 mL da amostra de água. A esse foram adicionados 5,00 mL de ácido nítrico concentrado.

Após o preparo das amostras de água, as mesmas foram encaminhadas a uma chapa de aquecimento, sob refluxo, e submetidas à digestão a uma temperatura de 80 °C até que o volume fosse reduzido a aproximadamente 20,00 mL.

Após o processo de digestão transferiu-se a amostra para um balão volumétrico de 50,00 mL, completando-se o seu volume com água desionizada. (ROSA et al., 2007)

3.3.2 Preparo e digestão das amostras de manipueira para determinação de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos

Para o preparo das amostras de manipueira foi necessário utilizar um menor volume da amostra. Assim, foram pipetados 20,00 mL de manipueira e a mesma foi transferida a um béquer de forma alta de 50 mL. Aos 20,00 mL da amostra de manipueira adicionou-se 10,00 mL de ácido nítrico concentrado, 5,00 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v), aquecida a 110 °C.

As digestões foram feitas em triplicata, utilizando-se chapa de aquecimento. Durante a digestão as amostras foram deixadas sob refluxo. Posteriormente, o extrato foi transferido para balão volumétrico de 50,00 mL e completando-se o seu volume com água desionizada (ROSA et al., 2007).

3.3.3 Preparo e digestão das amostras de cascas de mandioca para determinação de macro e micronutrientes

O preparo das amostras de casca foi feito no laboratório de Química Analítica da Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca. Inicialmente encaminharam-se as amostras de casca a estufa e submeteram-nas ao aquecimento, a uma temperatura de 60 °C, até completa eliminação da água. Após a desidratação das cascas, as mesmas foram deixadas a temperatura ambiente para resfriarem.

Ao se atingir a temperatura ambiente, uma porção das cascas foi triturada e macerada até a obtenção de um pó finamente particulado. Pesou-se, em balança analítica, 2,00 g dessa

amostra em pó e transferiu-se a mesma a um béquer de forma alta para dar-se prosseguimento ao preparo da amostra.

Após a pesagem, todos os reagentes necessários à realização da digestão foram adicionados à amostra. Transferiu-se 20,00 mL de ácido nítrico concentrado para o béquer de forma alta de 50 mL, contendo os 2,00 g da amostra de cascas de mandioca. Em seguida, adicionou-se 5,00 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30% (v/v).

A digestão foi feita em triplicata, sob refluxo, utilizando chapa de aquecimento a uma temperatura de 110 °C. Após a digestão, o extrato foi transferido para balão volumétrico de 50,00 mL e completando-se o seu volume com água desionizada (Figura 8) (ROSA et al., 2007).

Figura 8-Digestão da casca da mandioca



Fonte: Autor, 2012.

3.4 Determinações de parâmetros físico-químicos nas amostras de água

As análises físico-químicas foram feitas com base nos parâmetros estabelecidos pela legislação CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), a fim de avaliar o possível impacto causado pelo lançamento da manipueira nas amostras de águas coletadas.

O pH, temperatura, oxigênio dissolvido e turbidez nas amostras de águas foram determinados *in situ* depois da calibração do equipamento multiparâmetro (HANNA HI991300).

Os parâmetros cianeto livre, nitrato e nitrito foram analisados em espectrofotômetro UV/VIS DR 3500 (MOURA et al., 2010). Toda a metodologia específica foi baseada no Standart Methods (EATON; FRANSON 2005).

As espécies Al, As, Ba, Be, B, Cd, Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Ag e Zn foram determinadas nas soluções após digestão por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-OES) (BOTERO et al., 2010).

3.5 Determinações de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos em amostras de manipueira e casca de mandioca e determinação de cianeto livre em amostras de manipueira

Os macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-OES), utilizando-se soluções padrão mista para curva de calibração e as seguintes condições experimentais:

- detecção simultânea (CID “change-injection device”);
- leitura em axial;
- nebulizador concêntrico, 32 psi;

- pressão na câmara de nebulização, 30 psi;
- gás de nebulização e refrigeração argônio;
- aspiração da amostra, 1,9 mL min⁻¹;
- fluxo de gás auxiliar, 0,50 L min⁻¹;
- radio frequência, 1350 W;
- tempo de integração, 20 s;

Os teores de cianeto livre determinados nas amostras de manipueira foram analisados após a coleta das mesmas em espectrofotômetro UV/VIS DR 3500 (MOURA et al., 2010), utilizando metodologia específica baseada no Standart Methods (EATON; FRANSON 2005).

3.6 Estudos da liberação de cianeto da manipueira em função do tempo

A liberação de cianeto livre presente na manipueira em função do tempo foi feita coletando-se 2 litros de manipueira da casa de farinha A e armazenando-a em recipiente plástico aberto para que ocorresse a liberação do cianeto livre. Alíquotas de 1,00 mL da manipueira foram coletadas nos intervalos de tempo: no momento da coleta, 1h, 2h, 4h, 8h, 12h, 1d, 2d, 3d, 4d, 5d, 6d, 7d, 8d, 9d, 10d, 11d, 12d, 13d, 14d, 15dias após a coleta e o cianeto livre foi determinado em espectrofotômetro UV/VIS DR 3500 (MOURA et al., 2010), utilizando metodologia específica baseada no Standart Methods (EATON; FRANSON 2005)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

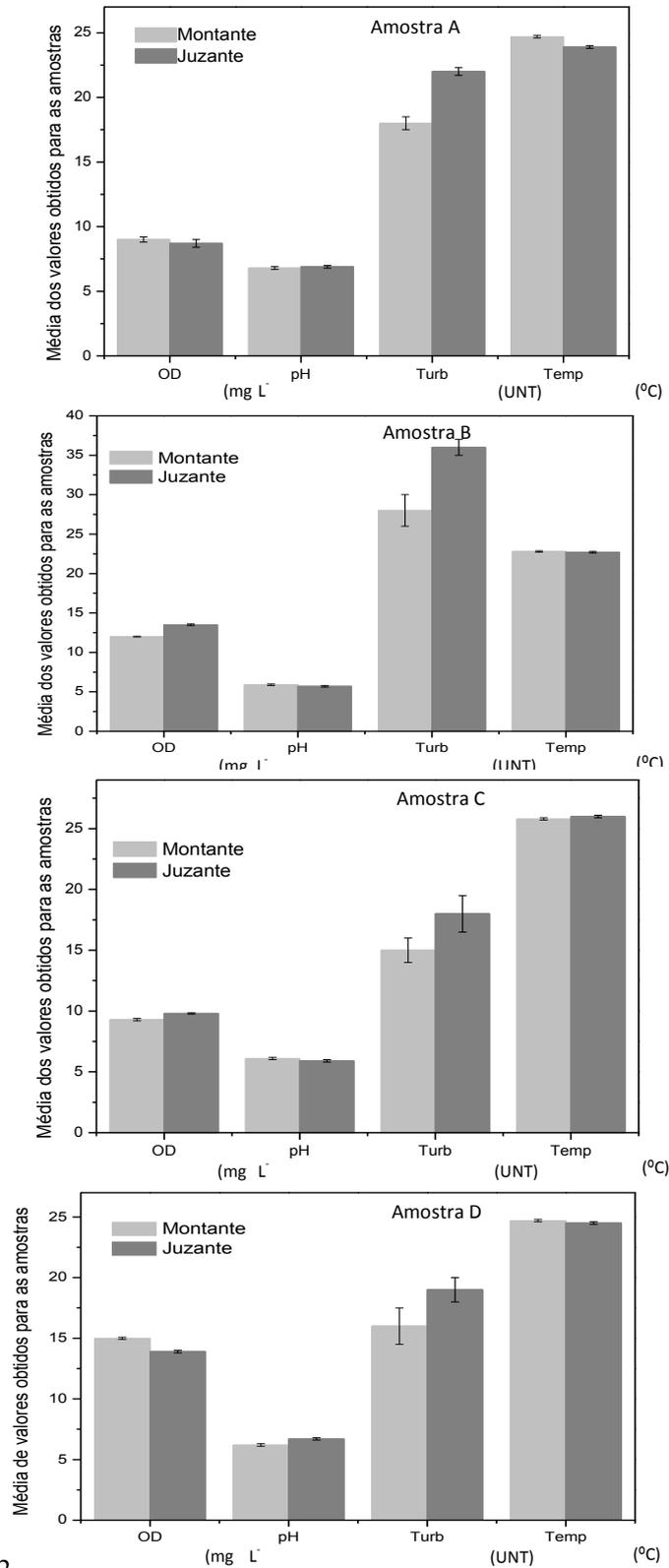
4.1 Parâmetros físico-químicos de amostras de águas

No processo de fabricação da farinha de mandioca em casas de farinha localizadas na região do semiárido alagoano, o resíduo líquido gerado (manipueira) é, na maioria das vezes, lançado diretamente em corpos d'água próximos às casas de farinha. Com isso, foram determinadas as características físico-químicas de quatro corpos d'água do semiárido alagoano, a fim de avaliar possíveis impactos causados pelo lançamento desses resíduos, buscando a preservação desses corpos d'água.

Os resultados das análises oxigênio dissolvido, pH, turbidez e temperatura das amostras de águas superficiais coletados à montante e à jusante dos lançamentos de manipueira, em mananciais próximos às casas de farinha nos municípios de Arapiraca, Coité do Nóia, Junqueiro e Limoeiro de Anadia estão listados na Figura 9.

Dentre os diversos parâmetros analisados, um dos principais para caracterizar possíveis causas de contaminação em corpos d'água, decorrentes principalmente a lançamentos de material orgânico é o oxigênio dissolvido (OD) (OLIVEIRA et al., 2010). Nas amostras analisadas, os valores variaram de 8,7 a 15,00 mg L⁻¹ de O₂, o que está dentro dos padrões estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005(BRASIL, 2005) para águas doces, porém vale destacar que nos corpos d'água localizados nas casas de farinha A e D há uma maior concentração de oxigênio dissolvido a montante do que a jusante, todavia o oposto foi verificado para as casas de farinha B e C, caracterizando que o local onde há menor concentração de oxigênio dissolvido está relacionado a maior presença de matéria orgânica no corpo d'água.

Figura 9-Valores determinados para os parâmetros oxigênio dissolvido (OD mg L^{-1}), pH, turbidez (Turb UNT) e temperatura (Temp $^{\circ}\text{C}$) para amostras de águas A, B, C e D coletadas a montante e a jusante do lançamento de manipueira em corpos d'água próximos às casas de farinha A, B, C e D, respectivamente



Fonte: Autor, 2012.

No momento da prensagem da massa da mandioca para a extração do resíduo líquido, uma parte do material sólido é eliminada junto à manipueira, constituindo dessa forma como um dos problemas que dificulta as análises deste resíduo líquido, devido à alta concentração de sólidos em suspensão.

Assim, para todas as amostras de água analisadas, a turbidez aumenta após o lançamento do resíduo manipueira, a qual pode estar relacionada ao elevado teor de material particulado presente neste resíduo.

Com relação ao pH, observou-se que houve uma diminuição nos valores determinados nas amostras analisadas, após o aporte da manipueira, ficando entre 5,7 a 6,9. Segundo OLIVEIRA et al. (2010) os elevados níveis de cianeto de hidrogênio existentes na manipueira descartada junto a esses corpos d'água contribuem para a diminuição do pH das amostras analisadas.

Os organismos aquáticos estão geralmente adaptados a condições de neutralidade e alterações bruscas do pH podem acarretar a extinção da biota aquática, trazendo sério desequilíbrio ambiental no ecossistema. Estudos feitos por Sandri et al.(2006) indicam o uso de águas residuárias para irrigação de hortaliças, cuja faixa de pH exigida se encontra entre 6,0 e 9,0, logo de acordo com os valores obtidos pode-se utilizar essa água para o processo de irrigação de hortaliças.

As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados dos parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de águas superficiais coletadas a montante e jusante do lançamento de manipueira em corpos d'água próximos a Casa de Farinha A e B (Tabela 2) e C e D (Tabela 3).

Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de águas superficiais coletadas a montante e jusante do lançamento de manipueira em corpo d'água próximo as Casas de Farinha A e B

Parâmetro	A _{Montante}	A _{Juzante}	B _{Montante}	B _{Juzante}	VMP* CONAMA 357/2005
Al	ND	ND	ND	ND	0,1 mg L ⁻¹
Sb	ND	ND	ND	ND	0,005 mg L ⁻¹
As	ND	ND	ND	ND	0,01 mg L ⁻¹
Ba	ND	ND	ND	ND	0,7 mg L ⁻¹
Be	ND	ND	ND	ND	0,04 mg L ⁻¹
B	ND	ND	ND	ND	0,5 mg L ⁻¹
Cd	ND	ND	ND	ND	0,001 mg L ⁻¹
Pb	ND	ND	ND	ND	0,01 mg L ⁻¹
Co	ND	ND	ND	ND	0,05 mg L ⁻¹
Cu	0,15±0,02	0,13±0,01	ND	ND	0,009 mg L ⁻¹
Cr	ND	ND	ND	ND	0,05 mg L ⁻¹
Fe	0,25±0,01	0,38±0,03	ND	ND	0,3 mg L ⁻¹
Li	ND	ND	ND	ND	2,5 mg L ⁻¹
Mn	ND	ND	ND	ND	0,1 mg L ⁻¹
Ni	ND	ND	ND	ND	0,025 mg L ⁻¹
NO ₃ ⁻	4,70±0,04	5,30±0,03	3,40±0,02	4,80±0,01	10,0 mg L ⁻¹
NO ₂ ⁻	1,15±0,01	1,53±0,05	0,42±0,03	0,95±0,03	1,0 mg L ⁻¹
Ag	ND	ND	ND	ND	0,01 mg L ⁻¹
Na	115,00±0,03	112,00±0,01	98,00±0,04	107,00±0,02	-
K	205,00±0,05	210,00±0,03	50,00±0,05	55,00±0,04	-
Zn	ND	ND	ND	ND	0,18 mg L ⁻¹

Fonte: Autor, 2012.

(Valor inferior ao limite de detecção: Al 0,0015 mg L⁻¹, Sb 0,008 mg L⁻¹, As 0,05 mg L⁻¹, Ba 0,006 mg L⁻¹, Be 0,007 mg L⁻¹, B 0,003 mg L⁻¹, Cd 0,003 mg L⁻¹, Pb 0,010 mg L⁻¹, Co 0,005 mg L⁻¹, Cu 0,003 mg L⁻¹, Cr 0,003 mg L⁻¹, Fe 0,003 mg L⁻¹, Li 0,005 mg L⁻¹, Mn 0,0005 mg L⁻¹, Ni 0,009 mg L⁻¹, Ag 0,005 mg L⁻¹, Zn 0,003 mg L⁻¹).

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de águas superficiais coletadas a Montante e Jusante do lançamento de manipueira em corpo d'água próximos as Casas de Farinha C e D

Parâmetro	C _{Montante}	C _{Jusante}	D _{Montante}	D _{Jusante}	VMP* CONAMA 357/2005
Al	ND	ND	ND	ND	0,1 mg L ⁻¹
Sb	ND	ND	ND	ND	0,005 mg L ⁻¹
As	ND	ND	ND	ND	0,01 mg L ⁻¹
Ba	ND	ND	ND	ND	0,7 mg L ⁻¹
Be	ND	ND	ND	ND	0,04 mg L ⁻¹
B	ND	ND	ND	ND	0,5 mg L ⁻¹
Cd	ND	ND	ND	ND	0,001 mg L ⁻¹
Pb	ND	ND	ND	ND	0,01 mg L ⁻¹
Co	ND	ND	ND	ND	0,05 mg L ⁻¹
Cu	ND	ND	ND	ND	0,009 mg L ⁻¹
Cr	ND	ND	ND	ND	0,05 mg L ⁻¹
Fe	ND	ND	ND	ND	0,3 mg L ⁻¹
Li	ND	ND	ND	ND	2,5 mg L ⁻¹
Mn	ND	ND	ND	ND	0,1 mg L ⁻¹
Ni	ND	ND	ND	ND	0,025 mg L ⁻¹
NO ₃ ⁻	3,80±0,02	4,72±0,04	3,78±0,03	4,12±0,01	10,0 mg L ⁻¹
NO ₂ ⁻	0,78±0,02	0,95±0,01	0,89±0,03	1,05±0,04	1,0 mg L ⁻¹
Ag	ND	ND	ND	ND	0,01 mg L ⁻¹
Na	135,00±0,04	125,00±0,02	103,00±0,03	100,00±0,05	-
K	65,00±0,02	60,00±0,02	78,00±0,03	85,00±0,02	-
Zn	ND	ND	ND	ND	0,18 mg L ⁻¹

Fonte: Autor, 2012

ND – Não detectável (Valor inferior ao limite de detecção: Al 0,0015 mg L⁻¹, Sb 0,008 mg L⁻¹, As 0,05 mg L⁻¹, Ba 0,006 mg L⁻¹, Be 0,007 mg L⁻¹, B 0,003 mg L⁻¹, Cd 0,003 mg L⁻¹, Pb 0,001 mg L⁻¹, Co 0,005 mg L⁻¹, Cu 0,003 mg L⁻¹, Cr 0,003 mg L⁻¹, Fe 0,003 mg L⁻¹, Li 0,005 mg L⁻¹, Mn 0,0005 mg L⁻¹, Ni 0,009 mg L⁻¹, Ag 0,005 mg L⁻¹, Zn 0,003 mg L⁻¹).

De maneira geral, observa-se pelos dados das Tabelas 2 e 3, que os teores de espécies metálicas estão com valores inferiores ao limite de quantificação da técnica utilizada, possuindo teores aceitáveis de acordo com a resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e fornece as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Tais condições são importantes, pois para alguns metais, quando presentes em quantidades mínimas, como manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn) desempenham papel importante nas atividades fisiológicas no organismo, principalmente no que se refere aos processos bioquímicos. No entanto Pereira et al. (2007) verificaram que em altas concentrações nos organismos causam toxicidade nos mesmos.

Para a maioria desses metais as concentrações nas amostras de água não foram detectadas, uma vez que eles se encontram abaixo do limite de detecção, porém o mesmo não foi observado para o Cu^{2+} na amostra A, nesta as concentrações se encontram aproximadamente 15 vezes superiores ao limite máximo permitido. Entretanto, no geral pode-se inferir que esses metais não estão causando danos tóxicos aos organismos vivos.

O potássio (K) é utilizado para ativar algumas enzimas glicolíticas e de maneira geral se apresenta essencial para a fosforilação oxidativa e a fotossintética. A falta de potássio pode causar desordens na composição das plantas. Uma deficiência de K leva a um acúmulo relativo de carboidratos solúveis nas folhas dificultando assim a síntese do amido. É verificado que na carência de K, a mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) acumula menos amido nas raízes porque a síntese é reduzida e também, devido aos carboidratos ficarem nas folhas e não descem para o sistema radicular (BOTERO, 2008). Assim de acordo com os valores obtidos para potássio pode-se observar que esse macronutriente apresentou consideráveis valores nas amostras de água coletadas próximas a casa de farinha D.

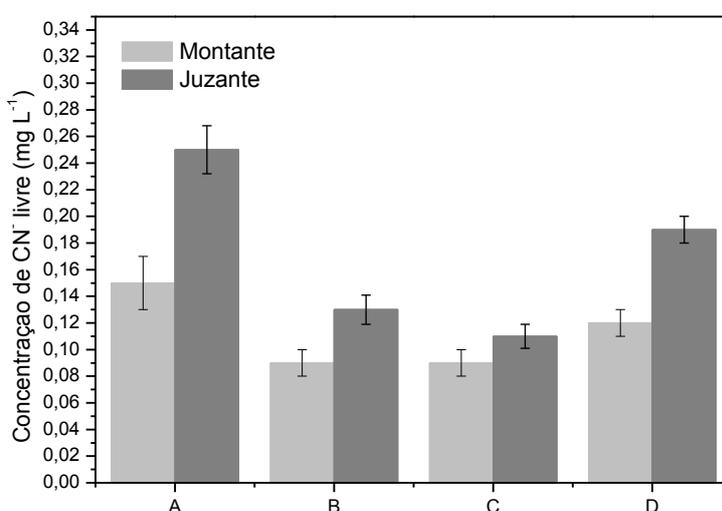
Os teores de nitrito e nitrato se referem à quantidade de nutrientes presentes nos corpos d'água, oriundos de efluentes residenciais, industriais ou agrícolas e podem estar relacionados à possibilidade de eutrofização dos corpos d'água, proliferação excessiva de algas, gerando o aumento da demanda bioquímica de oxigênio e conseqüentemente a deterioração dos corpos d'água (MACEDO, 2002). Thebaldi et al. (2011) indicam que desses dois nutrientes, nitrito e nitrato, a forma mais oxidada e menos prejudicial em que se pode encontrar o nitrogênio em corpos d'água, é o nitrato.

Para todas as amostras de água analisadas observou-se um aumento nos teores de nitrito e nitrato à jusante, devido ao aporte de nutrientes pela manípueira, mas os resultados para esses parâmetros estão adequados aos padrões estabelecidos pela legislação. Vale ressaltar que o potássio, fósforo e também o nitrogênio são considerados os nutrientes mais exigidos pelas culturas, necessitando de doses elevadas nas adubações (SANDRI et al., 2006). Logo, um destino que se pode dar a esse resíduo rico em nitrito e/ou nitrato é a adubação, todavia é necessário critérios e mais estudos que nos assegurem do uso dessa água residuária dotada de relevantes concentrações de cianeto no processo de irrigação.

A presença de cianeto em águas tem influência direta sobre a atividade biológica dos ecossistemas. Segundo a resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), em águas naturais

doces de classe 1, o valor máximo permitido para cianeto livre é de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados obtidos e listados na Figura 10 mostram que, para todas as amostras de águas superficiais analisadas, os teores de cianeto livre estão superiores àqueles estabelecidos pela legislação.

Figura 10-Teores de cianeto livre determinados nas amostras de águas superficiais em corpos d'água próximos às casas de farinha A, B, C e D, a jusante e a montante do lançamento de manipueira



Fonte: Autor, 2012.

Nos corpos d'água analisados, ocorre o lançamento direto de manipueira (com elevada concentração de cianeto), sendo a mesma responsável pelas elevadas concentrações dessa espécie nas amostras. No ambiente aquático, o cianeto pode ser convertido a ácido cianídrico (HCN) em meio ácido em torno de pH 4,00.

Os maiores teores de cianeto livre determinado foram nas amostras A e D. Nesses corpos d'água o lançamento da manipueira é feito de forma direta, ou seja, após a prensagem, o resíduo é levado por meio de encanamentos direto para o corpo d'água.

Nas casas de farinha B e C, o resíduo é armazenado em tambores e depois são lançados no ambiente, nesse caso, está ocorrendo à volatilização do cianeto, diminuindo assim, sua concentração no resíduo.

Em todas as amostras analisadas, as concentrações de cianeto livre foram maiores a jusante (100 m) do lançamento de resíduo, o que evidencia a contribuição da manipueira para as concentrações determinadas.

De maneira geral, após serem aportados no ambiente aquático, os contaminantes podem ficar livres ou serem complexados pelas substâncias húmicas aquáticas (SHAs), as quais constituem a principal fração da matéria orgânica natural no ambiente. Quando permanecem na forma livre, contaminantes são passíveis de serem absorvidos pela fauna e flora aquática e atingindo a cadeia alimentar humana, causando impactos ambientais. No estado de Alagoas não existe um programa de monitoramento do impacto ambiental causado pela manipueira em corpos d'água, tampouco estudos que busquem o uso sustentável e/ou descarte adequado da manipueira no ambiente.

Os resultados das análises físico-químicas das amostras de águas superficiais mostraram que alguns dos parâmetros analisados estão de acordo com a resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005), menos para o parâmetro cianeto livre, fator de grande preocupação já que é o principal poluente ambiental nas amostras analisadas. Assim, é imprescindível o estudo de meios que busquem diminuir ou até mesmo impedir o lançamento dos resíduos da mandioca nos corpos d'água.

Uma alternativa viável, mas que merece ainda estudos mais detalhados é a respeito do uso da manipueira como adubo orgânico ou complemento alimentar na criação de gado (CEREDA, 1994; WOSIACKI; CEREDA, 2002). Verifica-se que no Estado de Alagoas, são escassas as informações dos teores de nutrientes, cianeto livre e metais potencialmente tóxicos nesses resíduos. Assim, tendo em vista seu uso como liberador de nutrientes, a avaliação dos teores de macro e micronutrientes nas amostras de manipueira torna-se muito relevante.

4.2 Determinações de macro, micronutrientes, metais potencialmente tóxicos e cianeto nas amostras de manipueira

Os teores de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos determinados nas

amostras de manipueira coletadas nas casas de farinha A, B, C e D no período de seca e chuvoso estão listados na Tabela 4.

Tabela 4-Teores de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos nas amostras de manipueira coletadas nas casas de farinha A, B, C e D no período de seca e chuvoso

Parâmetros	Manipueira A		Manipueira B		Manipueira C		Manipueira D	
	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva	Seca	Chuva
Cu mg L ⁻¹	0,64±0,02	0,85±0,01	ND	ND	0,55±0,03	0,74±0,03	0,087±0,01	0,11±0,02
Fe mg L ⁻¹	22,46±0,04	27,80±0,03	4,77±0,05	6,07±0,03	20,14±0,06	23,55±0,02	62,67±0,04	66,95±0,03
Zn mg L ⁻¹	5,71±0,02	6,50±0,05	1,24±0,02	3,49±0,03	2,55±0,07	4,09±0,04	3,22±0,03	3,89±0,02
Mn mg L ⁻¹	2,48±0,01	2,76±0,03	0,32±0,02	0,60±0,01	1,60±0,04	2,86±0,02	5,54±0,02	6,23±0,01
Cd mg L ⁻¹	0,035±0,01	0,096±0,01	ND	ND	ND	0,038±0,01	ND	0,022±0,01
Ni mg L ⁻¹	0,95±0,02	1,64±0,02	0,21±0,01	0,43±0,03	0,58±0,02	0,72±0,07	1,33±0,03	1,54±0,04
P mg L ⁻¹	375,00±0,07	422,00±0,08	289,00±0,05	315,00±0,05	359,00±0,06	398,00±0,04	407,00±0,05	399,00±0,04
Ca mg L ⁻¹	280,00±0,08	287,00±0,06	198,00±0,07	208,00±0,11	237,00±0,05	245,00±0,1	308,00±0,03	316,00±0,07
Mg mg L ⁻¹	253,00±0,04	289,00±0,07	175,00±0,08	187,00±0,10	229,00±0,12	248,00±0,22	274,00±0,10	292,00±0,13
Na mg L ⁻¹	272,50±0,18	291,00±0,20	290,00±0,15	297,80±0,11	274,20±0,09	285,30±0,08	304,20±0,12	308,15±0,10
K mg L ⁻¹	709,16±0,25	758,00±0,12	748,33±0,19	780,54±0,14	729,20±0,13	748,40±0,10	757,20±0,09	773,80±0,11

Fonte: Autor, 2012.

ND – Não detectável (Valor inferior ao limite de detecção: Cu 0,003 mg L⁻¹, Cd 0,003 mg L⁻¹)

Os teores de macro e micronutrientes determinados nas amostras de manipueira e listados na Tabela 4 apresentam valores consideráveis, sendo superiores, de maneira geral para manipueira coletada na casa de farinha D.

Os resultados dos teores de macro e micronutrientes determinados nas amostras de manipueira corroboram com aqueles determinados por Nasu (2008) para manipueira caseira do Oeste do Paraná.

Segundo Fioretto (2001) há predominância de potássio entre os constituintes minerais da manipueira, sendo que a mesma também apresenta teores consideráveis de fósforo, o que habilita a utilização deste resíduo como fertilizante. No entanto, o fósforo, dentro do grupo dos macronutrientes, é o que se apresenta menos exigido pelas plantas e os teores de fósforo presentes na manipueira são superiores aos encontrados na vinhaça da cana de açúcar, contribuindo para a reciclagem de nutrientes do solo.

Nasu (2008) avaliou também os teores de macro e micronutrientes em fecularias com processo industrial e caseira e observou que os teores de nutrientes são menores na manipueira de fecularias industriais. Segundo Nasu (2008) e Pantaroto e Cereda (2001), devido às lavagens sucessivas durante o processamento da mandioca em sistema industrial, aliada à mistura de raízes de diferentes cultivares e origens distintas, há oscilações nos teores de nutrientes encontrados na manipueira industrial.

Quanto aos teores de macro e micronutrientes não houve uma diferença significativa uma vez que a maioria das casas de farinha utiliza uma mistura de mandioca do tipo Sergipana e Campina, o mesmo foi observado na casa de farinha C que utiliza apenas a mandioca do tipo Sergipana.

Nos resultados obtidos, observa-se que, de maneira geral, os teores de macro, micronutrientes e metais potencialmente tóxicos nas amostras de manipueira coletadas no período de seca (Novembro/Dezembro) foram inferiores àqueles das manipueiras coletadas no período chuvoso. No cultivo da mandioca, é fundamental adequar à época do plantio, que na região semiárida do nordeste brasileiro vai de outubro a junho, para que não ocorra deficiência de água nos meses anteriores ao cultivo. Assim, as mandiocas coletadas no período de seca, deram origem a manipueira com menores teores de nutrientes, uma vez que, absorveram mais água nos meses anteriores (Junho/Julho), ocorrendo diluição dos teores de

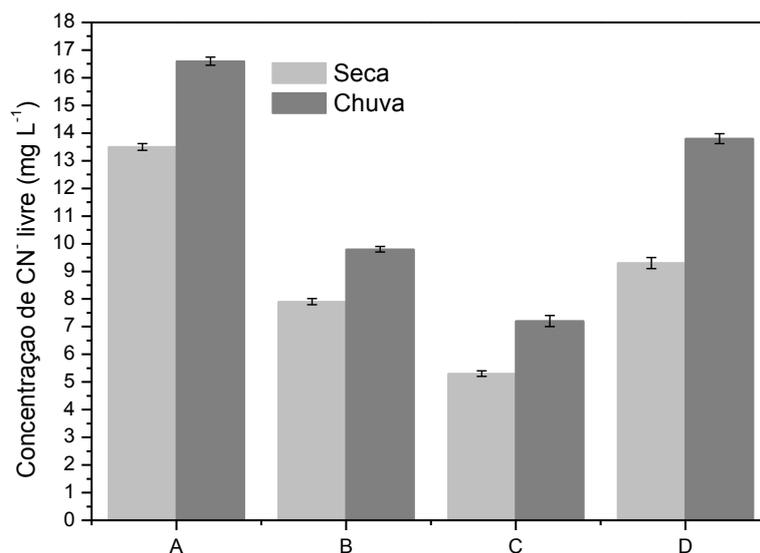
nutrientes. Vale destacar que a planta da mandioca é um arbusto perene, portanto suas raízes de armazenamento de amido podem ser colhidas com 6 a 24 meses (ALVES, 2006).

Os teores de nutrientes presentes nas amostras de manipueira do semiárido alagoano apresentam-se elevados e mostram-se interessantes para aplicação agrícola. Entretanto, os teores de cianeto presentes nas amostras de manipueira (Figura 11) apresentam-se inconvenientes para sua utilização como fertilizante ou complementação na alimentação de gado.

No Estado de Alagoas, não há uma legislação específica referente ao lançamento de manipueira como efluente das casas de farinha no semiárido do Estado. No estado de São Paulo, o decreto nº 8.468/1976, limita a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ o valor máximo permitido para que o efluente líquido extraído da prensagem da massa de mandioca seja descartado direta ou indiretamente em corpos d'água.

A Figura 11 apresenta os resultados de cianeto livre determinados nas amostras de manipueira coletadas nas casas de farinha A, B, C e D no semiárido alagoano no período de seca e chuva.

Figura 11-Teores de cianeto livre presente nas amostras de manipueira coletadas nas casas de farinha A, B, C e D no semiárido alagoano no período de seca e chuva



Fonte: Autor, 2012.

Os teores de cianeto livre nas amostras de manipueira (Figura 11) variaram de 5,30 mg L⁻¹ a 16,60 mg L⁻¹ e foram maiores para as amostras coletadas no período de chuva, cujas raízes de mandioca crescem no verão e apresentam pequenas quantidades de água, corroborando com os teores de macro e micronutrientes apresentados na Tabela 4.

Os maiores teores de cianeto livre foram determinados nas manipueiras coletadas nas casas de farinha A e D. Esses dados corroboram com os maiores teores de cianeto livre nas amostras de águas superficiais próximas as casas de farinha A e D (Figura 10) evidenciando assim, a contribuição da manipueira para os elevados teores de cianeto na água e seu impacto nos corpos d'água.

Assim, as manipueiras analisadas apresentaram potencial poluidor aos corpos d'água em que são lançadas no semiárido alagoano e, mesmo esses efluentes apresentando elevados teores de macro e micronutrientes, são necessário estudos que forneçam subsídios para retirar e/ou diminuir o cianeto presente na manipueira, minimizando assim o impacto ambiental.

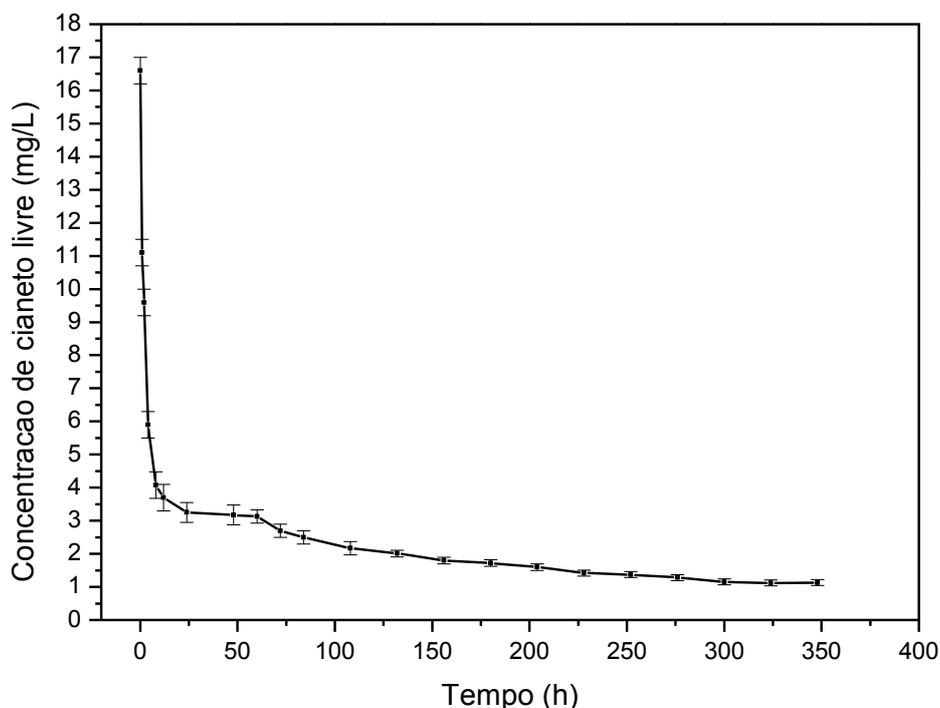
4.3 Estudos da liberação de cianeto livre das amostras de manipueira em função do tempo

Os elevados teores de cianeto livre presente nas amostras de manipueira tornam este resíduo um poluidor quando lançado no ambiente sem um pré-tratamento. Entretanto, nas casas de farinha localizadas no semiárido alagoano, este resíduo é lançado diretamente nos corpos d'água próximos às mesmas ou muitas vezes destinado à complementação de alimentação bovina e caprina (CARDOSO, 2005; DUARTE et al., 2012; NASU et al., 2010; SANTOS et al., 2010).

O cianeto livre presente na manipueira é volátil a 27,5 °C (MACHADO; PEDROTTI 2009), assim uma alternativa viável a fim de diminuir os teores de cianeto livre para posterior aplicação/descarte seria armazenar este resíduo e avaliar a perda do cianeto livre em função do tempo.

A Figura 12 mostra os resultados da avaliação da perda de cianeto livre em função do tempo de amostras de manipueira coletadas na casa de farinha A.

Figura 12-Perda de cianeto livre nas amostras de manipueira da casa de farinha A em função do tempo



Fonte: Autor, 2012.

A Figura 12 mostra que a perda de cianeto livre nas amostras de manipueira se dá de forma rápida nas primeiras 24 horas depois da armazenagem do material. Cerca de 80% do cianeto livre presente nas amostras de manipueira são liberados na forma de ácido cianídrico para o ambiente, assim, o material residual depois desse período permanece com teores em torno de $3,25 \text{ mg L}^{-1}$ de cianeto livre.

Foram avaliados ainda os teores de cianeto livre na manipueira armazenada para o tempo máximo de 15 dias após a armazenagem, sendo após esse período o teor de cianeto livre residual foi de $1,13 \text{ mg L}^{-1}$, portanto está acima do valor máximo permitido de cianeto livre que não pode ser superior a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Os resultados obtidos mostram que mesmo após 15 dias de armazenamento da manipueira em recipiente aberto, os teores de cianeto livre residual estão superiores aos

estabelecidos pela legislação, indicando que seu uso ainda pode causar impactos ambientais e riscos à saúde.

Uma alternativa viável e que pode fornecer meios para que este resíduo seja utilizado sem causar impactos ambientais, seria sua armazenagem a céu aberto por 24 horas e uma posterior diluição para que a concentração de cianeto livre presente nessas amostras esteja adequada e dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

4.4 Determinações de macro e micronutrientes em amostras de cascas de mandioca

Nas casas de farinha do semiárido alagoano, além do resíduo líquido (manipueira), também é gerado um resíduo sólido, que são as cascas da mandioca. A casca de mandioca é um subproduto proveniente da pré-limpeza da mandioca.

Em todas as casas de farinha visitadas, as cascas de mandioca são descartadas no ambiente ou são trituradas e utilizadas como complemento na alimentação animal. Essa opção para a alimentação animal apresenta um custo menos elevado na atividade pecuária, por isso a importância do conhecimento de seu valor nutritivo é fundamental para que se consiga retirar o máximo proveito deste fator de produção. Entretanto não se tem uma avaliação dos teores de nutrientes presentes nesses resíduos.

O valor energético do alimento não depende apenas das quantidades dos diversos nutrientes em sua composição, mas, sobretudo, das frações desses nutrientes que o animal possa ingerir, digerir e utilizar (FERREIRA et al., 2007). Assim, a Tabela 5 apresenta os teores de macro e micronutrientes presentes na amostra de casca de mandioca coletados na casa de farinha A.

Tabela 5-Teores de macro e micronutrientes em cascas de mandioca coletadas na casa de farinha A

Parâmetros	Casca de Mandioca mg kg ⁻¹
Pb	0,19 ± 0,02
Cu	3,24± 0,10
Fe	12,90±0,05
Zn	4,98±0,05
Mn	3,67±0,03
Cd	0,17±0,10
Ni	7,98±0,11
P	625,00±0,07
Ca	7.000,00±2,00
Mg	790,00±2,15
K	14.700,00±3,80

Fonte: Autor, 2012.

Os teores de macro e micronutrientes determinados nas amostras de cascas de mandioca são inferiores quando comparados com outros tipos de resíduos que são aplicados na alimentação animal, entretanto os teores de potássio e cálcio são expressivos. Segundo MARQUES et al. (2000) a substituição de milho por cascas de mandioca em alimentação de novilhas confinadas não alterou e/ou influenciou o peso das mesmas.

Os resultados obtidos para as cascas de mandioca serão importantes, servindo de subsídios para estudos sobre o uso desse resíduo na alimentação animal de diversas espécies.

5 CONCLUSÃO

Os resultados das análises físico-químicas das amostras de água mostraram que determinados parâmetros analisados estão de acordo com a legislação vigente, resolução CONAMA 357/05 (BRASIL, 2005) porém valores obtidos para o cianeto livre estão acima do valor máximo permitido, logo está causando danos ao ambiente e às espécies locais. Em todas as amostras de água coletadas nas proximidades das casas de farinha, as concentrações de cianeto à montante e à jusante apresentam valores bem superiores ao valor máximo permitido, principalmente à jusante, sendo então um fator preocupante para as espécies animais e vegetais e principalmente para o ser humano, devido ao seu elevado grau de toxicidade.

Com relação aos dados referentes à análise da manipueira, observou-se que a mesma apresenta consideráveis valores para micronutrientes Cu, Fe, Mn, Zn, principalmente na manipueira coletada na casa de farinha D e esta comparada as demais casas de farinha também se destaca com os maiores valores para macronutrientes P, K, Ca, Mg, entre outros, que podem desempenhar papéis importantes. Como observado, a presença de valores consideráveis de fósforo nesse resíduo, poderia levar o mesmo a ser usado como fertilizante.

Os teores de metais potencialmente tóxicos, apresentados pelas amostras de manipueira analisadas, também estão no intervalo correspondente aos valores máximos permitidos, mas para o parâmetro cianeto os valores obtidos estão bem acima dos valores permitidos pelo decreto nº 8.468/1976 do estado de São Paulo, que rege sobre o limite máximo de efluentes líquidos, sendo um indicativo de que a manipueira no seu estado bruto não pode ser utilizada diretamente como opção para a agricultura e pecuária.

O estudo da liberação do cianeto livre em função do tempo indicou que nas primeiras 24 h os teores de cianeto livre na manipueira caem consideravelmente de aproximadamente $16,9 \text{ mg L}^{-1}$ a $3,25 \text{ mg L}^{-1}$. Durante os 15 dias de observação e análise laboratorial, foram constatados que após esse período o teor de cianeto livre determinado corresponde a $1,13 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, apresenta-se com uma concentração bem superior a concentração permitida de cianeto livre $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ em resíduos líquidos de acordo com o decreto nº 8.468/1976 do Estado de São Paulo.

Nesse sentido, o estudo das características da manipueira é importante para que se possa dar um destino útil à mesma. Esse resíduo líquido deve ser submetido a um pré-tratamento que garanta a diminuição da concentração de cianeto ou até mesmo a sua total eliminação. Só assim, podemos nos assegurar do uso desse resíduo no ambiente e consequentemente diminuirmos os impactos ambientais resultantes do descarte do mesmo direto ou indiretamente na natureza.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. A. C. Fisiologia da mandioca. In: SOUZA, L. da S. (Eds.). Aspectos socioeconômicos e agronômicos da mandioca. **Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical**, 2006. Cap. 7, p. 138-169.
- ANDRADE, R. C. e MARTINS, A. H. Extração por solventes aplicada à recuperação de cianetos. **R. Esc. Minas**, v. 58, n. 2, p. 161-164, abr/jun, Ouro Preto. 2005.
- BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Mapas**. Político-administrativo. Brasília: IBGE, 2005. Disponível em < <http://mapas.ibge.gov.br/es/politico-administrativo/regionais>.> Acesso em: Dezembro de 2012.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005 Seção 53, p. 58-63. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: Dezembro 2012.
- BORGES, M. de F. et al. Avaliação de variedades de mandioca para consumo humano. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 37, n. 11, p. 1559-1565, nov. 2002.
- BOTERO, W. G. **Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola**. 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Araraquara, 2008.
- BOTERO, W. G.; Oliveira, L. C.; Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Santos, A.; Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **J. Haz. Mat.** V. 177, Pages 307 – 311, 15 maio 2010,
- CARDOSO, É. **Uso de manipueira como biofertilizante no cultivo do milho**: avaliação do efeito no solo, nas águas subterrâneas e na produtividade do milho. 2005. 53f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais). Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma,

2005. Disponível em:<

https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&ved=0CEIQFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.aguas.sc.gov.br%2Fsirhsc%2Fbaixararquivo.jsp%3Fid%3D480%26NomeArquivo%3DUso%2520de%2520manipueira%2520como%2520bioferilizante%2520no%2520cultivo%2520do%2520milho%2520avalia%25E7%25E3o%2520no%2520efeito%2520do%2520solo%2C%2520nas%2520%25E1guas%2520subterr%25E2neas%2520e%2520na%2520produtividade%2520do%2520milho.pdf&ei=__gpUbHGKpOG9gS4gYH4Dg&usg=AFQjCNEiYMrHoChhy7C0u66fhcwgC8EJaQ&sig2=PEDa_2SCXVIusOUZpiOzw&bvm=bv.42768644,d.eWU>. Acesso em 15 de agosto de 2012.

CARDOSO JÚNIOR, N. dos S. et al. Efeito do nitrogênio sobre o teor de ácido cianídrico em plantas de mandioca. **Acta Sci. Agron.**, v. 27, n. 4, p. 603-610, out./dez., Maringá. 2005.

CARVALHO, F. M. et al. Avaliação da atividade poluidora da manipueira na bacia do Rio Santa Rita, em Vitória da Conquista, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 11. 2005, Campo Grande. **Anais eletrônicos...**Campo Grande: EMBRAPA, 2005. P. 1-4. Disponível em:<

http://www.cpao.embrapa.br/11cbm/_html/trabalhos/arquivoPDF/pasta62.PDF>. Acesso em: 26 jul. 2012.

CASSONI, V. **Valorização de resíduo de processamento de farinha de mandioca (manipueira) por acetificação**. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Faculdade de Ciências Agronômicas, UNESP. Botucatu, 2008. Disponível em:<http://www.pg.fca.unesp.br/Teses/PDFs/Arq0267.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2012.

CEREDA, M. P. **Caracterização dos resíduos da industrialização da mandioca**. In: Resíduos da industrialização da mandioca no Brasil. São Paulo: Editora Paulicéia, 1994. P. 11-50.

CHISTÉ, R. C. et al. Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água. **Acta Amazonia**, Manaus, v. 40, n.1, p.221 – 226. 2010.

CHISTÉ, R. C. e COHEN, K. de O. Teor de cianeto total e livre nas etapas de processamento do tucupi. **Rev Inst Adolfo Lutz**, v.70, n.1, p. 41-46. 2011.

CHRISTISON, T. T. e ROHRER, J. S. Direct determination of free cyanide in drinking water by ion chromatography with pulsed amperometric detection. **Journal of Chromatography A**, n. 1155, p. 31–39, 2007.

CORDEIRO, G. Q. **Tratamento de manipueira em reator anaeróbio compartimentado**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. São José do Rio Preto, 2006. Disponível em:<http://www.athena.biblioteca.unesp.br/exlibris/bd/brp/33004153070P3/2006/cordeiro_gq_me_sjrp.pdf>. Acesso em 13 jul. 2012.

CORIOLANO, J. W. G. et al. Desenvolvimento do setor de mandioca e proteção ao meio ambiente: experiência na Chapada do Araripe. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 13. Botucatu. **Anais eletrônicos...** Botucatu: associação brasileira dos produtores de amido de mandioca (ABAM), 2009. P.. Disponível em:<www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu3/congresso2009-a.php&menu=3&item=4>. Acesso em: 22 jul. 2012.

CORREIA, G. T. e DEL BIANCHI, V. L. Tratamento biológico de água residuária da produção de farinha de mandioca utilizando reator anaeróbico compartimentado vertical (RACOV). **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v.29, n. 2, p. 159-166, jul./dez. 2008.

COSTA, J. F. **Desempenho de wetlands construídas (banhados construídos) no tratamento de manipueira**. 2009.38f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2009. Disponível em:[http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=Desempenho+de+wetlands+constru%C3%ADdas+\(banhados+constru%C3%ADdos\)+no+tratamento+de+manipueira.&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CCKQFjAA&url=https%3A%2F%2Fsistemas.ufms.br%2Fsigpos%2Fportal%2Ftrabalhos%2Fdownlad%2F368%2Fcursold%3A33&ei=p-YpUfGkjl388QSPxoHIDQ&usg=AFQjCNH_zDfcjdl9mQsrHs6kijxeuKD0UA](http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=Desempenho+de+wetlands+constru%C3%ADdas+(banhados+constru%C3%ADdos)+no+tratamento+de+manipueira.&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CCKQFjAA&url=https%3A%2F%2Fsistemas.ufms.br%2Fsigpos%2Fportal%2Ftrabalhos%2Fdownlad%2F368%2Fcursold%3A33&ei=p-YpUfGkjl388QSPxoHIDQ&usg=AFQjCNH_zDfcjdl9mQsrHs6kijxeuKD0UA). Acesso em: 15 julho de 2012.

DINIZ, M. de S. et al. Efeito da manipueira na adubação da mandioca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 13. Botucatu, 2009. **Anais eletrônicos...** Botucatu: associação brasileira dos produtores de amido de mandioca (ABAM), 2009. P.416-421. Disponível em:<www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu3/congresso2009-a.php&menu=3&item=4>. Acesso em: 22 jul. 2012.

DUARTE, A. M. de S. et al. Uso de diferentes doses de manipueira na cultura da alface em substituição à adubação mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.16, n.3, p.262–267, 2012.

EATON, A. D.; FRANSON, M. A.; **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**, Centennial Ed., Amer Public Health Assn: Nova York, 2005.

FERREIRA, G. D. G. et al. Valor Nutritivo de Co-produtos da Mandioca. **Rev. Bras. Saúde Prod**, v.8, n.4, p. 364-374, out/dez. 2007.

FERREIRA, M. de A. et al. Estratégias na suplementação de vacas leiteiras no semi-árido do Brasil. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.38, p.322-329, 2009.

FIORETTO, R. A. Uso direto da manipueira em fertirrigação. In: CEREDA, M. P. (Coord.) **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. 320p. (Série Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas, v.4).

FURTADO, J. L. B. et al. Cianeto em tiquiras: riscos e metodologia analítica. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v.27, n.4, p. 694-700, out.-dez. 2007.

JAMKRATOKE, M. et al. A Selective Spectrofluorometric Determination of Micromolar Level of Cyanide in Water Using Naphthoquinone Imidazole Boronic-Based Sensors and a Surfactant Cationic CTAB Micellar System. **J Fluoresc.**, v. 21, p. 1179–1187, 2011.

JØRGENSEN, K. et al. Cassava Plants with a Depleted Cyanogenic Glucoside Content in Leaves and Tubers. Distribution of Cyanogenic Glucosides, Their Site of Synthesis and Transport, and Blockage of the Biosynthesis by RNA Interference Technology. **Plant Physiology**, v. 139, p. 363–374, set. 2005.

KUCZMAN, O. et al. Produção específica de biogás a partir de manipueira em reator de fase única. **Eng. Agríc., Jaboticabal**, v.31, n.1, p.143-149, jan./fev. 2011.

LAMAISON, F. do C. **Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo**. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009. Disponível em: <www.pgeal.ufsc.br/files/2011/01/Dissertação-Franciele-Laimason.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2012.

LENORE, S. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th ed., American Public Health Association: Washington D.C, 2005.

MA, J. e DASGUPTA, P. K. Recent developments in cyanide detection: A review. **Analytica Chimica Acta**, Elsevier, v. 673, p. 117–125, 2010.

MACÊDO, J. A. B.; **Introdução a química ambiental**, 1ª ed., CRQ-MG: Belo Horizonte, 2002.

MACHADO, A. M. C. e PEDROTTI, A. Perspectiva Energética para Pequenas Unidades Fabris: Casas de Farinha do Município de Campo do Brito – Sergipe. **Rev. Bras. de Agroecologia**, v. 4, n. 2, nov. 2009.

MAGALHÃES, G. C. et al; Teor de ácido cianídrico de cinco variedades de mandioca em diferentes épocas de colheita. . In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 13. Botucatu, 2009. **Anais eletrônicos...** Botucatu: Associação brasileira dos produtores de amido de mandioca (ABAM), 2009. P.569-573. Disponível em: <www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu3/congresso2009-a.php&menu=3&item=4>. Acesso em: 22 jul. 2012.

MÉLO, R. F. et al. Alterações físicas e químicas em três solos tratados com água residuária de mandioca. **Irriga**, Botucatu, v. 10, n. 4, p. 383-392, nov./dez. 2005.

MÉLO, R. F. et al. Deslocamento miscível de cátions básicos provenientes da água residuária de mandioca em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.10, n.2, p.456–465, 2006.

MINAKATA, K. et al. Determination of cyanide, in urine and gastric content, by electrospray ionization tandem mass spectrometry after direct flow injection of dicyanogold. **Analytica Chimica Acta**, v. 651, p. 81–84. 2009.

MOURA, L. H. A.; Boaventura, G. R.; Pinelli, M. P. A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama –Distrito Federal. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 97-103, 2010.

NASU, É. G. C. et al. Efeito de manipueira sobre *Meloidogyne incognita* em ensaios in vitro e em tomateiros em casa de vegetação. **Tropical Plant Pathology**, v.35, n. 1, jan /fev. 2010.

NOROOZIFAR, M. et al. A Comparative Study of AgX (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻ and N₃⁻) Solid-Phase Reactors for Flow-Injection Determination of Cyanide in Electroplating Wastewater. **Analytical Sciences**, v.24, maio. 2008.

OLAFADEHAN, O. A. et al. Influence of processing cassava peels on the hydrogen cyanide concentration, nutritive value and performance of growing rabbits . **Trop Anim Health Prod**, v. 44, p. 285–291, 2012.

OLIVEIRA, M. A. e MORAES, P. S. B. Avaliação das características físico-químicas e da produtividade da mandioca cultivar IAC 576-70 em diferentes épocas de colheita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 13. Botucatu, 2009. **Anais eletrônicos...** Botucatu: Associação brasileira dos produtores de amido de mandioca (ABAM), 2009. P.821-825. Disponível em:<
www.abam.com.br/includes/index.php?link_include=menu3/congresso2009-a.php&menu=3&item=4 >. Acesso em: 22 jul. 2012.

OLIVEIRA, C. N.; Campos, V. P.; Medeiros, Y. D. P. Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do rio Salitre. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 5, p. 1059-1066, 2010.

PANTAROTO, S; CEREDA, M. P. Em **Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**; eds.; Fundação Cargill: São Paulo, 2001, cap.5.

PEREIRA, S. de F. et al. Estudo químico ambiental do rio Murucupi – Barcarena, PA, Brasil, área impactada pela produção de alumínio. **Revista Ambiente e Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.2, n. 3. 2007.

POMBO, F.R.I e DUTRA, A.J.B. Eletrorrecuperação de cobre e oxidação de cianeto de efluentes cianídricos diluídos gerados por unidade de galvanoplastia. **Revista Matéria**, v. 13, n. 3, p. 418 – 428. 2008

PHAMBU, N. et al. Direct Detection of Residual Cyanide in Cassava Using Spectroscopic Techniques. **J. Agric. Food Chem.**, v. 55, p. 10135–10140. 2007.

RIBAS, M. M. F. et al. Use of Cassava Wastewater Treated Anaerobically with Alkaline Agents as Fertilizer for Maize (*Zea mays* L.). **Braz. Arch. Biol. Technol.**, v.53, n.1, p. 55-62, jan./fev. 2010.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo, Editora UNESP, 2003. 120p.

ROSA, A. H. et al. Metodologia laboratorial. **Quim. Nova**. São Paulo, v. 30, n. 59, 2007.

SANTIAGO, A. D. et al. Levantamento exploratório da cadeia produtiva da farinha de mandioca no agreste de Alagoas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA MANDIOCA, 11. 2005, Campo Grande. **Anais eletrônicos...**Campo Grande: EMBRAPA, 2005. P. 1-4. Disponível em:<
http://www.cpa0.embrapa.br/11cbm/_html/trabalhos/arquivoPDF/pasta62.PDF>. Acesso em: 02 set. 2012.

SANTOS, M. H. V. et al. Uso da manipueira como fonte de potássio na cultura da alface (*Lactuca sativa* L.) cultivada em casa-de-vegetação. **Acta Scientiarum. Agronomy**, Maringá, v. 32, n. 4, p. 729-733, 2010.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto nº 8468, de 08 setembro de 1976**. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. JusBrasil Legislação, Brasília. Disponível em: <<http://www.jusbrasil.com.br/legislacao/213741/decreto-8468-76-sao-paulo-sp>>. Acesso em: Agosto de 2012.

SILVA, R. S. **Determinação de cianocomplexos metálicos em correntes de refinaria por cromatografia de íons com supressão de condutividade**. 2005. 71 f. Dissertação (Mestrado

em Química), Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2005. Disponível em: www.uff.br/posquim/frmprincipal/producoes/dissertacoes/renatasilva.pdf. Acesso em: 20 agosto de 2012.

SILVA, R. M. A. **Entre o combate à seca e a convivência com o semi-árido:** Transições paradigmáticas e sustentabilidade do desenvolvimento. Tese (Doutorado em Desenvolvimento sustentável), Universidade de Brasília. Brasília, 2006. Disponível em: http://repositorio.bce.unb/bitstream/10482/2309/1/2006_Roberto%20Marinho%20Alves%20da%20Silva.pdf. Acesso em: 24 julho de 2012.

SILVA, L. R. da. e ALVES, R. E. Avaliação da composição físico-química de frutos de mandacaru (*Cereus jamacaru P.*). **Acta Agronômica**, v.58, n.4, p 245-250, 2009.

SOUZA, M. J. N. e OLIVEIRA, V. P. V. Os enclaves úmidos e sub-úmidos do semiárido do nordeste brasileiro. **Mercator - Revista de Geografia da UFC**, v.5, n. 09, 2006.

SOUZA, J. M. L. et al. Caracterização físico-química de farinhas oriundas de variedades de mandioca utilizadas no vale do Juruá, Acre. **Acta Amazonica**, Manaus, v. 38, n.4, p. 761–766, 2008.

THEBALDI, M. S. et al. Qualidade da água de um córrego sob influência de efluente tratado de abate bovino. **Rev. bras. eng. agríc. ambiente**, Campina Grande, v.15, n.3, 2011.

TSCHÖPEL, P. et al. Zur Ursache und Vermeidung systematischer fehler bei elementbestimmungen in wäßrigen lösungen im ng/ml - und pg/ml. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 302, n. 3, p. 1-14, 1980.

ZACARIAS, C. H. Exposição ocupacional a cianetos – uma breve revisão. **Rev. intertox de toxicologia, risco ambiental e sociedade**, v.2, n.3, jul./out. 2009.

WOSIACKI, G e CEREDA, M. P. Valorização de resíduos do processamento de mandioca. **Exact and Soil Sciences, Agrarian S. and Engineering**, v. 8, n. 1, p. 27-43, 2002 .