

Estudo da Composição de Frações da Manipueira: Resíduos Sólidos e Líquidos Filtrados em Membrana 0,45 µm e em Papel Qualitativo

Study of the Composition of Fractions of Manipueira: Solid and Liquid Residues Filtered on 0.45 µm Membrane and Qualitative Paper

Ingrid Karen Lira Melo,^a Maria Célia Tavares,^b João Paulo Tenório da Silva Santos,^a Janesmar Camilo de Mendonça Cavalcanti,^c Wander Gustavo Botero,^d Vinicius Del Colle^{a,*}

^aUniversidade Federal de Alagoas, Núcleo de Ciências Exatas, Campus de Arapiraca, CEP 57309-005, Arapiraca – AL, Brasil

^bInstituto Federal de Alagoas, Campus Batalha, CEP 57420-000, Batalha–AL, Brasil

^cUniversidade Estadual de Alagoas, Campus de Arapiraca, CEP 57312-000, Arapiraca–AL, Brasil

^dUniversidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Campus AC. Simões, CEP 57072-970, Maceió–AL, Brasil

*E-mail: delcolle@arapiraca.ufal.br

Recebido em: 24 de Maio de 2022

Aceito em: 10 de Abril de 2023

Publicado online: 5 de Junho de 2023

Cassava, is an important crop in the national agricultural and economic scenario. Its processing generates waste, such as manipueira, which has several applications but can cause environmental impact when improperly disposed of. This work aimed to evaluate the physicochemical characteristics of manipueira in different fractions (suspended solid, filtered at 0.45 µm, and in a common filter). The fractions were characterized physicochemically (pH and conductivity) and chemically using the following techniques: i) total organic carbon (TOC), ii) elemental analysis (CNHS), iii) MP-AES and infrared atomic emission spectrometry iv) SCP and AGNES. The resulting TOC values reflect a potential for the application of the material as a biofertilizer. The pH of manipueira is outside the standard established by Brazilian legislation. The metals Ba, Cd, Ni and Pb, and Zn, from the filtrate at 0.45 µm, are within the maximum limits established by CONAMA 430/2011 resolution, while Cr, in the two filtrates, and Zn from the filtrate of the common filter, is above the maximum limits. Using SCP and AGNES it was possible to determine the presence of Pb in the solid residue as well as in the samples filtered at 0.45 µm, indicating the necessity of adequate treatment of the effluent before discard.

Keywords: Cassava; manipueira; organic matter; trace metal detection.

1. Introdução

A mandioca (*Manihot Esculenta* Crantz) pertence à família Euphorbiaceae e pode ser considerada uma planta de origem sul-americana, de acordo com estudos de carbono 14 (¹⁴C). É uma planta de fácil adaptação, cujo cultivo foi expandido nas regiões Norte e Nordeste do Brasil, constituindo uma das principais culturas para o setor agrícola nacional, com aproveitamento das folhas, caules e raízes, geração de emprego e renda.^{1,2}

Além disso é um dos alimentos energéticos acessíveis para mais de 700 milhões de pessoas nos países em desenvolvimento, tornando o Brasil o quarto maior produtor mundial em 2018, com 21,08 milhões de toneladas de raiz de mandioca. No ano de 2019 a produção brasileira foi de 19,05 milhões de toneladas e a produtividade 15,03 t/ha.^{1,3}

A mandioca é uma planta pertencente ao grupo das cianogênicas, plantas que possuem ácido cianídrico (HCN), como princípio ativo, ligado a carboidratos denominados glicosídeos cianogênicos, sendo liberado após a sua hidrólise. Os principais glicosídeos cianogênicos presentes em todos os tecidos da mandioca são a lotaustrolina (7%) e linamarina (93%).^{4,5}

A cultura da mandioca é considerada de grande importância econômica, visto que é a segunda maior fonte de amido em todo o mundo depois do milho e a mais comercializada, com aplicações na indústria têxtil, farmacêutica e alimentícia.⁶ No agreste alagoano a mandioca corresponde a 60% da produção,⁷ ficando atrás apenas da cana-de-açúcar, e é uma cultura bastante importante, pois, constitui renda para mais de 26 mil famílias.⁸

A mandioca é uma fonte importante de calorías alimentares, desde suas hastes e folhas para a alimentação animal e, principalmente, a raiz que é uma das maiores fontes de amido tanto para alimentação animal como também humana em países tropicais e subtropicais.^{9,10} Além disso, é uma importante fonte de macro e micronutrientes, como cálcio, ferro, magnésio, potássio e uma proporção mínima de fibras, proteínas e lipídios.¹⁰

Dos produtos alimentícios mais populares derivados do processamento das raízes tuberosas ricas em amido, da mandioca, pode-se destacar a farinha de mesa comum e a farinha d'água, a farinha panificável, as aparas (raspas) secas ao sol, “pellets”, goma de tapioca, a carimã e a

glicose.¹¹ Essa produção gera resíduos, dos quais pode-se destacar a manipueira, objeto de estudo deste trabalho e que será destacada a seguir.

O processamento da mandioca para a obtenção da farinha ou fécula gera um resíduo líquido leitoso amarelado denominado manipueira (Figura 1). Esse resíduo contém açúcares, gomas, proteínas, derivados cianogênicos, sais e outras substâncias. Ela é considerada pura, quando obtida durante o processo de prensagem, e usada sem adição de água, e impura ou diluída quando se adiciona água.¹²

A manipueira é bastante utilizada na agricultura como biofertilizante, entretanto, alguns procedimentos devem ser adotados antes da aplicação, visto que há presença de glicosídeo cianogênico (linamarina) tóxico do qual provém o ácido cianídrico (HCN), que é um ácido bastante volátil.¹²

De forma mais específica, a manipueira apresentou-se eficiente como biofertilizante para diferentes culturas como de alface, tomate, berinjela, fertilização foliar,¹³ cultivo de soja,¹⁴ compostagem,¹⁵ alimentação para animais, aplicação na gastronomia (produção do tucupi), e adubo para o solo,¹² substituindo uma gama de fertilizantes sintéticos.

Mesmo a manipueira apresentando nutrientes em sua composição e diferentes aplicações, é um resíduo pouco aproveitado e muitas vezes descartado de forma incorreta no meio ambiente podendo causar sérios impactos ambientais, seja em pequenas áreas do solo ou em corpos d'água.¹⁶ O conhecimento da composição desse resíduo pode potencializar suas aplicações e estudos de caracterização podem ser considerados um suporte para a busca de alternativas viáveis para minimizar os impactos ambientais. De acordo com Dal Bosco *et al.* (2008), a utilização de um efluente como biofertilizante ou aplicação no solo deve ser acompanhada de análises das características do resíduo, condições climáticas, além de considerar o tipo de solo e outros fatores para evitar possível contaminação.¹⁷

Devido a heterogeneidade na composição química da manipueira, faz-se necessário realizar uma caracterização desse efluente potencialmente tóxico. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização física e química da manipueira em diferentes frações (sólido

suspensão, filtrada em filtro 0,45 µm e em filtro comum), empregando diferentes técnicas e visando melhorar a sua aplicabilidade e descarte conscientes sem prejudicar o meio ambiente e ao homem direta ou indiretamente. Além disso, por meio de técnica eletroquímica foi possível analisar, qualitativamente, a presença de chumbo na manipueira.

2. Experimental

2.1. Coleta e armazenamento

A manipueira foi coletada em uma casa de farinha na cidade de Junqueiro - AL e armazenada sob refrigeração a -18 °C logo após a coleta (coletada em sua forma fresca, sem ficar 24h exposta). Antes das filtrações, a manipueira foi centrifugada a 3400 rpm (Centrifuga 3400 rpm, COLE-PALMER), para remoção dos sólidos suspensos. Em seguida, 50% do material líquido (1 L) foi filtrado em papel qualitativo e 50% (1 L) filtrado em membrana de nitrocelulose de 0,45 µm utilizando. Em ambas as filtrações foram utilizados um sistema de filtro com membrana 47 mm de diâmetro da marca Millipore. Os sólidos suspensos separados por centrifugação foram recolhidos e secos em estufa a 60 °C durante 2h.

2.2. Análise elementar do resíduo sólido

A determinação de CHNS no resíduo sólido foi feita em duplicata, utilizando-se aproximadamente 10 mg de manipueira sólida a 1000 °C em um analisador elementar Fisons EA1108 e software Eager200. A determinação foi feita utilizando o método de combustão catalítica em atmosfera de oxigênio, em que as amostras são introduzidas diretamente no reator sob fluxo contínuo de He e as espécies são separadas em forno isotérmico.

2.3. Análise do resíduo sólido por infravermelho

Os materiais foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

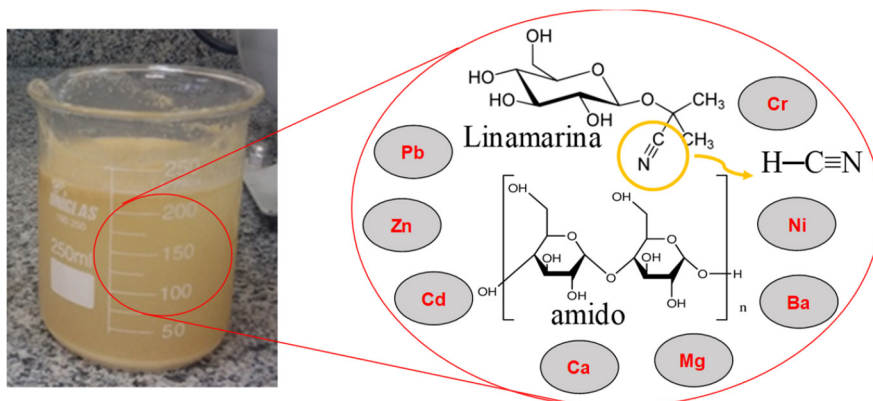


Figura 1. Ilustração da composição química da manipueira

(FTIR), em um equipamento da marca Bruker modelo Vertex 70v com detector DLaTGS, com faixa espectral de 600 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram analisadas por transmissão em pastilhas do próprio material. Não foram realizadas replicatas das medidas de FTIR.

2.4. Análise do resíduo sólido por termogravimetria

As análises térmicas dos resíduos sólidos da manipueira (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial) foram realizadas utilizando um calorímetro diferencial de varredura da marca Mettler Toledo modelo TGA/DSC 2. As amostras foram pesadas em um porta amostra de alumina e aquecidos a uma razão de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de 30 a 1000 $^{\circ}\text{C}$, sob as atmosfera de N_2 ($m = 20,30800 \text{ mg}$) e ar sintético ($m = 26,5700 \text{ mg}$) e com fluxo de 50 mL min^{-1} para ambas condições. Um porta amostra de alumina vazio foi usado como referência. Não foram realizadas replicatas das medidas termogravimétricas.

2.5. pH e condutividade

A determinação do pH e da condutividade foi feita em triplicata para ambos os filtrados, utilizando um pHmetro (GEHAKA, PG1800, precisão 0,01) e um condutivímetro portátil (EC, TDS e temperatura, HI8730, precisão 0,1 $\mu\text{S cm}^{-1}$, HANNA), respectivamente.

2.6. Carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) foi determinado por combustão catalítica com detecção em infravermelho e atmosfera de oxigênio, utilizando Analisador COT Agilent pertencente ao Laboratório de Química do Instituto Federal de Alagoas – Campus Marechal Deodoro. Cada amostra diluída foi introduzida automaticamente através de um capilar, após a calibração e a determinação foi feita em triplicata. O valor de COT é obtido pela subtração do valor de carbono inorgânico em relação ao valor de carbono total.

2.7. Determinação dos metais por MP-AES

A determinação dos metais foi feita por espectrometria de emissão atômica com plasma gerado por micro-ondas (MP-AES) no Laboratório de Química da Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba. Previamente fez-se digestão, em duplicata, em chapa aquecedora (2008/D NOVA ÉTICA), utilizando 5 mL da fração extraída, 15 mL de HNO_3 65% (v/v) e 20 mL de H_2O_2 35% (v/v) a 120 $^{\circ}\text{C}$ até a solução ficar límpida e avolumando para 50 mL com água deionizada. Para o resíduo sólido a digestão também foi feita em duplicata utilizando 1g de sólido e adicionados 5 mL de água destilada e 15 mL de ácido nítrico 65% (v/v) e 20 mL de peróxido de hidrogênio 35% (v/v) nas mesmas condições utilizadas para a manipueira.

Os metais determinados foram Al, Ba, Cd, Cr, Cu, K, Mn, Ni, Pb e Zn com as linhas de emissão (em nm) para cada metal são 396,152 (Al), 649,690 (Ba), 228,802 (Cd), 357,868 (Cr), 324,754 (Cu), 766,491 (K), 403,076 (Mn), 352,454 (Ni), 405,781 (Pb) e 213,857 (Zn). Todos os valores obtidos foram subtraídos dos respectivos brancos preparados nas mesmas condições experimentais e as linhas de emissão obtidas a partir de padrões analíticos específicos para análise de emissão atômica.

2.8. Determinação de chumbo (Pb) eletroquimicamente

Os experimentos foram realizados utilizando um posto modelo 663VA (Metrohm) controlado por um potenciostato/galvanostato μ -autolab tipo III (Metrohm) juntamente com uma interface (IME 663 Metrohm), uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, tendo como eletrodo de trabalho de filme fino de mercúrio depositado em carbono vítreo, um contra-eletrodo de carbono vítreo e um eletrodo de referência (Ag/AgCl) com ponte salina de NaNO_3 (1 mol L^{-1}). O sistema foi mantido sob atmosfera inerte $\text{N}_{2(\text{g})}$ (99,999%). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água ultrapura (resistividade 18,2 $\text{M}\Omega \text{ cm}$).

A determinação de Pb(II) foi feita empregando as técnicas eletroquímicas de SCP (do inglês stripping chronopotentiometry) e AGNES (do inglês Absence of gradients and Nernstian equilibrium stripping). O eletrodo de trabalho foi preparado a partir do polimento do carbono vítreo em alumina (Al_2O_3), lavado com água ultrapura e seguido da sua caracterização eletroquímica, por meio da técnica de voltametria cíclica, em eletrólito suporte contendo $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ (1 mol L^{-1}) e HCl (0,5 mol L^{-1}); foram realizados 50 ciclos de varredura, no intervalo de potencial de $-0,8$ a $+0,8 \text{ V}$ e velocidade de varredura de $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Após esse procedimento foi realizada a deposição do filme fino de mercúrio utilizando uma solução de Hg(II) $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,9) e as seguintes condições: 300 s de purga de $\text{N}_{2(\text{g})}$, voltametria de onda quadrada, potencial de deposição igual a $-1,3 \text{ V}$; 700 s de deposição; velocidade de rotação do eletrodo de carbono vítreo igual a 1000 rpm. Após a deposição seguiu-se com verificação da formação do filme por varredura entre $-1,3$ a $-0,3 \text{ V}$. A remoção do filme foi feita por varredura linear de redissolução utilizando taxa de varredura $0,005 \text{ V s}^{-1}$ no intervalo de $-0,15$ a $-0,4 \text{ V}$ em 5 mmol L^{-1} de NH_4SCN (pH 3,4) e determinada a carga associada com o Hg depositado (Q_{Hg}) por integração do pico.^{18,19}

Todos os ensaios foram realizados em triplicata com parâmetros otimizados conforme apresentado por Tavares *et al.* (2021),²⁰ o potencial de deposição ($-0,55 \text{ V}$) e o tempo de deposição (300 s) para Pb(II), empregando o filme fino de mercúrio em carbono vítreo, corrente de oxidação $2\mu\text{A}$; $[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

3. Resultados e Discussão

Devido à heterogeneidade na composição química da manipueira, uma caracterização físico-química é muito importante para melhor destinar a sua aplicabilidade e descarte conscientes sem prejudicar ao ambiente e ao homem direta ou indiretamente. Diferentes técnicas e metodologias são empregadas para a caracterização físico-química de efluentes, pois permitem o melhor mapeamento acerca da composição do material em questão, tornando-se um indicativo da necessidade de alternativas para tratamento do efluente.

Parâmetros como pH, condutividade, carbono orgânico total e metais potencialmente tóxicos são mais importantes do ponto de vista ambiental, visto que, na possibilidade de que a manipueira seja um efluente, a resolução CONAMA 430/2011 dispõe de condições e padrões para o lançamento de efluentes, indicando os valores máximos para os parâmetros físico-químicos.²¹

A contribuição para a manutenção do equilíbrio do ambiente pode ser efetivada a partir do controle de parâmetros previamente estabelecidos, visando a preservação da fauna e da flora, além do reaproveitamento das águas dos mananciais. A condutividade elétrica indica a facilidade de uma solução aquosa produzir corrente elétrica. Esta facilidade dependerá do pH e, de modo geral, de íons e sua concentração total, mobilidade, valência e temperatura. O pH do meio ambiente influencia na efetivação de diversas reações químicas e biológicas que são importantes para a manutenção do equilíbrio do mesmo. Assim, um desajuste desses parâmetros, causado pelo lançamento de efluentes fora dos limites estabelecidos, pode comprometer seriamente o meio ambiente.²²

Apesar de não estar apresentado na resolução CONAMA 430/2011, o carbono orgânico total pode ser considerado um dos poluentes comuns, visto que representa cerca de 50% da matéria orgânica presente do efluente, com implicações para a demanda química e bioquímica de oxigênio, presença de sólidos suspenso totais e outros poluentes orgânicos.^{23,24}

A caracterização de resíduos do processamento da mandioca tem importância ambiental, social e econômica, principalmente para os estados do nordeste brasileiro, como Alagoas, que possui cerca de 500 casas de farinha gerando manipueira. Assim, a caracterização da manipueira e dos sólidos suspensos presentes na mesma pode contribuir para o desenvolvimento de estratégias seguras de manuseio, descarte e reaproveitamento.

3.1. Caracterização do resíduo sólido

A centrifugação da manipueira resultou na obtenção dos sólidos suspensos que foram secados em estufa. A massa total resultante após evaporação da água foi de $18,12 \pm 0,01$ g e, portanto, a concentração de sólidos suspensos foi de $18,12 \text{ g L}^{-1}$. A resolução CONAMA 430/2011 não traz nenhuma especificação para a concentração de sólidos suspensos em efluentes, apenas ressalta que os sólidos grosseiros e materiais flutuantes devem ser removidos, bem como os sólidos em suspensão totais com uma eficiência mínima de remoção de 20% após a desarenação. Entretanto, existe um limite para materiais sedimentáveis que é de até 1 mL L^{-1} .

Embora não exista um valor específico em lei para o limite de sólidos suspensos em efluentes, é importante a remoção deles, visto que representam uma maior possibilidade de adsorção de poluentes e, simultaneamente, uma fonte deles para o ambiente. Outro fator importante é que o padrão internacional para sistemas de gestão ambiental ISSO 14001²⁵ requerem o controle de sólidos totais lançados juntos ao efluente.

3.1.1. Análise elementar

Os valores obtidos para CHNS determinados na análise elementar estão apresentados na Tabela 1, juntamente das razões C/H, C/N. Esses valores refletem o quanto esse resíduo presente na manipueira representa uma fonte abundante de material orgânico diverso, bem como açúcares e proteínas como destacado por Silva et al. (2015).²⁶

O resíduo sólido apresentou uma maior abundância de C com quase 50% do teor total, sendo considerado uma fonte promissora de material orgânico quando observada a presença em simultâneo de outros elementos como N, H e S. A partir dos dados obtidos é possível calcular a razão C/N que está diretamente relacionada com disponibilidade de N do material orgânico, ou seja, quanto maior esse valor, maior a disponibilidade de N para as plantas, caso seja utilizado como fertilizante.²⁷

Ainda sobre o potencial fertilizante desse resíduo sólido presente na manipueira, é importante destacar que materiais utilizados para compostagem e posterior aplicação em culturas são classificados em: i) ricos em carbono, que são materiais lenhosos, como cascas de árvores, madeiras, palhas, fenos e papel; ii) ricos em nitrogênio que incluem folhas verdes, estrumes animais, urinas, solos, restos de vegetais e hortaliças.²⁸

Tabela 1. Valores de CHNS e razões C/N e C/H presentes no resíduo sólido da manipueira e obtidos por análise elementar

Elemento	Teor no resíduo (%)	Razão C/N	Razão C/H
C	47,56	11,48	7,21
H	6,60	–	–
N	4,14	–	–
S	1,54	–	–

Assim, comparando o valor da razão C/N obtida neste trabalho para o resíduo sólido presente na manipueira com os valores apresentados por Paixão et al. (2012),²⁸ é possível inferir que o mesmo apresenta um potencial para fertilizante próximo ao esterco de galinha, serapilheira, esterco de gado e bagaço de laranja.

3.1.2. Infravermelho

O espectro de absorção na região do infravermelho do resíduo da manipueira, obtido após a amostra ter passado por um processo de secagem, é apresentado na Figura 2. A banda entre 3400 a 3300 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional do grupo O-H de água e álcoois. As absorções localizadas na região de 2950 a 2800 cm^{-1} são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos C-H metilas e metilenos. A absorção situada em 1680 a 1630 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional de C=O de carbonila e ou compostos aromáticos. No intervalo de 1050 a 1150 cm^{-1} observa-se um sinal largo que pode ser atribuído às deformações simétricas e assimétricas do grupo C-OH. As bandas entre 900 a 1300 cm^{-1} são referentes ao estiramento vibracional C-O das ligações de álcoois que ocorrem em 1205 a 1120 cm^{-1} .²⁹

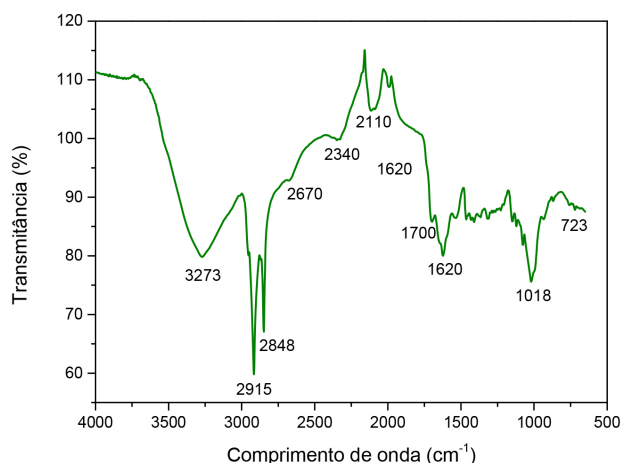


Figura 2. Espectro de infravermelho obtido para o resíduo sólido presente na manipueira.

Desta forma, fica claro que as bandas do espectro de infravermelho indicam que a composição química do resíduo sólido, reflete a de um glicosídeo. A estrutura do glicosídeo possui ligações carbono-carbono, carbono-oxigênio e carbono-hidroxila. Essa classe de compostos compreende substâncias químicas formadas pela união de moléculas de glicídeos, gliconas ou glicoses (geralmente um monossacarídeo), e um composto não glucídico, também chamado de aglicona.

3.1.3. Análise de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma por Micro-ondas (MP-AES)

A análise por MP-AES do resíduo sólido permitiu a obtenção dos valores dos metais associados a esse material sólido e estão apresentados na Tabela 2.

O resíduo sólido apresentou uma quantidade significativa de potássio (K), esse metal é um importante micronutriente utilizado como fertilizante para maior parte da produção agrícola, sendo assim, o resíduo sólido de manipueira é considerado uma abundante fonte de potássio. Já o Zn, Cu e Mn são micronutrientes essenciais associados a processos enzimáticos, sendo importante sua presença, até um limite estabelecido, para a aplicação como fertilizante. Entretanto, o resíduo também apresentou uma quantidade significativa de metais potencialmente tóxicos como Ba, Cd, Cr e Pb, indicando uma necessidade de remoção antes da aplicação como biofertilizante, uma vez que não são biodegradáveis, vão se acumulando ao longo da cadeia trófica.³⁰

3.1.4. Análise termogravimétrica

A Figura 3 apresenta o processo de combustão em atmosfera de ar sintético do resíduo obtido da filtragem da manipueira. Através da curva de TGA observa-se a decomposição do resíduo em eventos térmicos representados por dois patamares com declive entre 31 e 230 °C e 335 e 487 °C. As curvas DTG destacam com maior precisão as temperaturas em que a velocidade de reação é máxima.

Através dos picos em 75, 295 e 525 °C é possível observar o máximo da reação de decomposição do resíduo da manipueira. Sendo que no primeiro evento, em baixa temperatura ~120 °C, ocorre liberação de água por evaporação; em torno de 290 °C alcança-se o máximo da velocidade de reação devido a liberação de material volátil contido na amostra. Ao atingir 370 °C, ocorre estabilização da taxa de perda de massa, a partir deste ponto ocorre a combustão do carbono fixo, sendo que após essa temperatura, há um segundo pico em 595 °C que evidencia um processo de perda de massa mais lento, uma vez que esse pico é alargado e menor em relação ao primeiro. Segundo a literatura, em temperaturas maiores, as perdas de massas podem ser atribuídas à decomposição da hemicelulose e da celulose; normalmente, o primeiro processo é atribuído a hemicelulose que possui uma estrutura mais simples e de massa molecular baixa, composta por pentoses, hexoses e ácidos urônicos, enquanto que, em temperaturas maiores, a celulose, por ser um composto polimérico, mais complexo e de alto peso molecular sofre decomposição.³¹

Em relação à análise termogravimétrica realizada em condição inerte (N_2), apresentada na Figura 4, é possível destacar a remoção da água em 96 °C e, logo após, um pico com um máximo em 290 °C obtido pela curva da derivada da perda de massa, indicado a maior velocidade

Tabela 2. Valores de metais obtidos por MP-AES para o resíduo sólido da manipueira

Elemento	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	K	Mn	Ni	Pb	Zn
mg/kg	9,70	1,83	0,55	1,19	2,18	6242	20,00	1,60	1,79	12,90

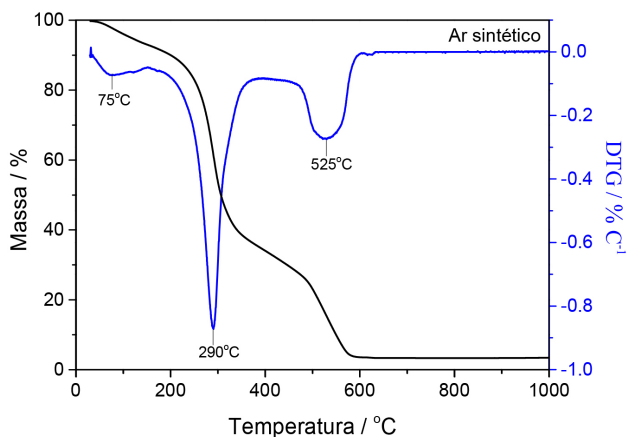


Figura 3. Curva TGA/DTG para o resíduo sólido obtido da manipueira em atmosfera oxidante com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de ar sintético 50 mL min^{-1}

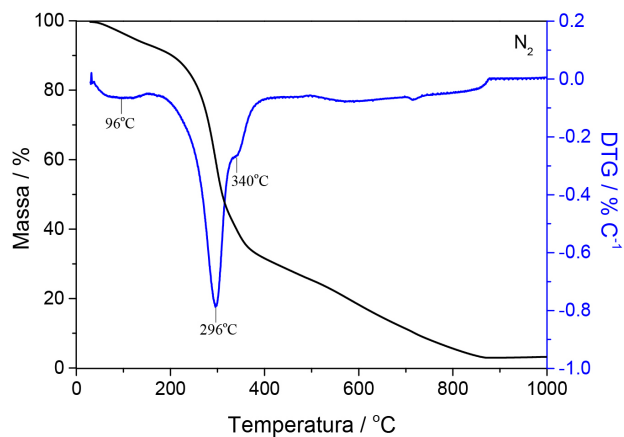


Figura 4. Curva TGA/DTG para o resíduo sólido obtido da manipueira em atmosfera inerte (N_2) com razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e vazão de nitrogênio 50 mL min^{-1} .

de decomposição do resíduo da manipueira, além disso, também é observada uma pequena contribuição em $340\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esses dois últimos eventos estão relacionados à degradação da hemicelulose e da celulose. A partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorrem poucas alterações quanto à taxa de variação de massa em relação à temperatura, indicado a formação de carbono fixo até alcançar a temperatura final em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Segundo Garcia-Pérez et al. (2001), as temperaturas podem estar correlacionadas com a máxima degradação de hemicelulose ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$) e celulose ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$).³¹ A partir de $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ a perda de massa torna-se praticamente constante até sua finalização. O perfil da curva TG, representado pela curva preta, evidencia a perda de massa da amostra (casca da mandioca) ao longo do aumento da temperatura dado por meio de atmosfera controlada, onde a taxa de velocidade é menor que em atmosfera oxidante por causa da intensidade do pico apresentado, sendo mais intenso e maior em oxigênio.³² A curva DTG representada pelos picos de temperatura, evidenciam as perdas de massa ao longo de todo o experimento e é ilustrada pela curva em azul.

Uma comparação entre as curvas de TGA para as atmosferas estudadas pode ser vista na Figura 5(a). As curvas são semelhantes até $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, a partir desta temperatura

é possível observar diferenças na velocidade de perda de massa, onde para a atmosfera oxidante em $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ cessa a reação da queima do resíduo da manipueira, enquanto que, a queima sob condição inerte, a perda de massa é lenta, cessando apenas após $864\text{ }^{\circ}\text{C}$. Outro ponto a ser destacado é a comparação entre as curvas DTG apresentado na Figura 5(b). A curva em atmosfera oxidante apresentou maior perda de massa, embora o início do ponto de ignição ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) é semelhante para as duas condições e está de acordo com a literatura.³³ O fato da temperatura de ignição ser baixa pode estar associado a presença de micronutrientes como metais alcalinos que aceleram mais facilmente a queima do material.³³

Outra forma de explorar o comportamento térmico do resíduo da manipueira foi por realizar um experimento de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As curvas de DSC obtidas para ambas atmosferas estão demonstradas na Figura 6. De acordo com os resultados obtidos é possível observar que as curvas apresentam eventos bem definidos e fornece, com detalhes, os processos endo e exotérmicos envolvidos durante o aquecimento da amostra. As curvas de DSC na Figura 6 podem ser divididas em duas regiões, sendo que em temperaturas entre $30 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ se caracteriza por

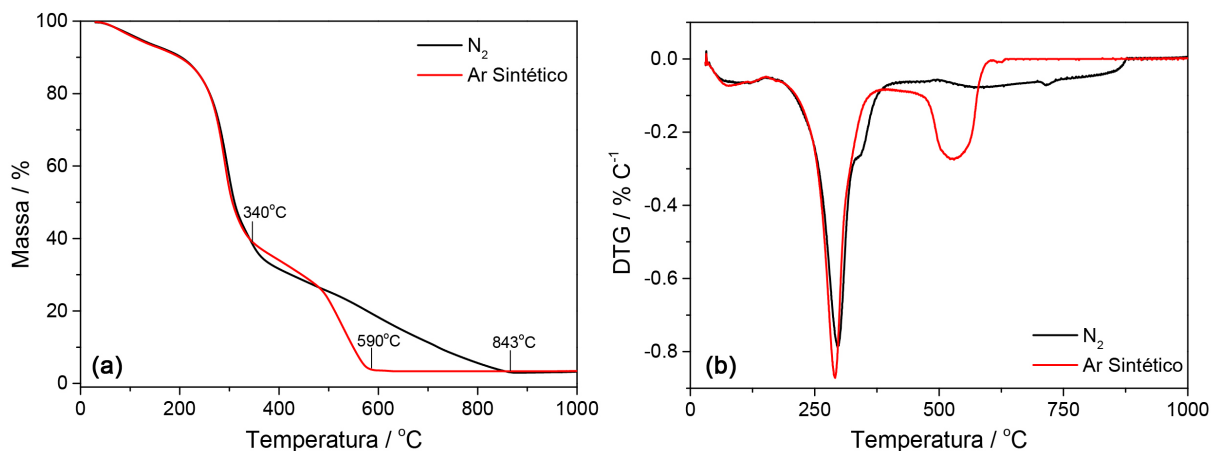


Figura 5. a) Curvas de TGA; b) DTG obtidas através das Figuras 3 e 4 em diferentes condições atmosféricas (N_2 e ar sintético)

processos endotérmicos e acima desta faixa de temperatura por processos exotérmicos.

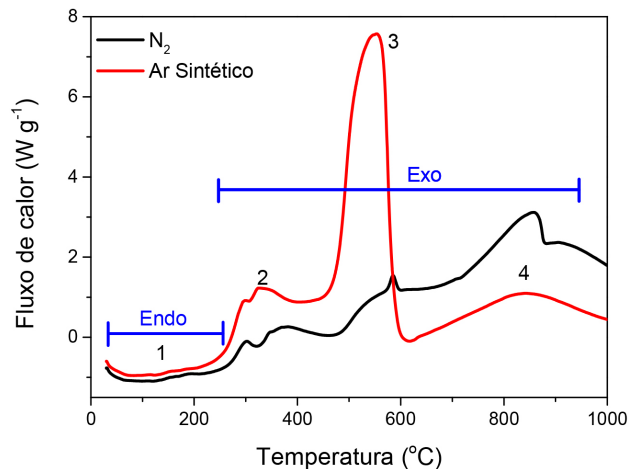


Figura 6. Curvas DSC para o resíduo sólido obtido da manipueira em atmosfera inerte (N_2) e ar sintético com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e vazão de nitrogênio 50 mL min^{-1}

Uma análise para a curva obtida em atmosfera oxidante é possível observar 4 regiões distintas. A primeira região, que é endotérmica, reflete o processo de desidratação e, conseqüentemente, a perda de massa da amostra. Uma comparação com a curva obtida sob condição inerte se mostra muito semelhante, porém, ocorre antecipação do processo de ignição dos voláteis sob atmosfera de ar sintético por volta de $220\text{ }^\circ\text{C}$. A partir desta temperatura os processos que se seguem são exotérmicos conforme pode ser visto nas regiões 2–4. Nessas regiões destacam-se os processos relacionados a devolatilização (região 2) que se estende até $425\text{ }^\circ\text{C}$, e acima desta temperatura há um pico intenso com um máximo em $543\text{ }^\circ\text{C}$ (região 3), indicando um significativo processo exotérmico de decomposição que por sua vez coincide com a região entre 425 a $610\text{ }^\circ\text{C}$, e com o pico em $530\text{ }^\circ\text{C}$ observado na Figura 5(b), indicando que a combustão do carbono fixo libera grande quantidade de energia. A região 4 que está em regiões de alta temperatura ainda apresenta um alargamento de fluxo de calor com a temperatura, indicando que um resíduo carbonáceo ainda permanece presente mesmo que a curva de TGA não indique mudanças significativas de massas (Figura 3).³⁴

Os mesmos eventos não são observados em atmosfera inerte (curva preta), com exceção para baixas temperaturas onde a curva é semelhante ao da atmosfera oxidante até $240\text{ }^\circ\text{C}$. Após essa temperatura a curva possui eventos exotérmicos, mas não tão significativos quanto ao apresentado em ar sintético. O aparecimento das

contribuições exotérmicas pode ser visto na região entre 250 e $460\text{ }^\circ\text{C}$, uma segunda, com um pequeno pico, em $587\text{ }^\circ\text{C}$ e por último uma região que se estende até $885\text{ }^\circ\text{C}$. Quando comparada à curva em atmosfera oxidante, é nítido o quão a energia ou entalpia de combustão do material é suscetível ao oxigênio presente no meio. A curva de DSC sob atmosfera inerte corrobora com as curvas obtidas nas Figuras 5(a) e (b) (TGA e DTA), onde observa-se que a degradação do resíduo da manipueira e, conseqüentemente, a perda de massa possui uma cinética lenta.

3.2. Caracterização da manipueira filtrada

Os resíduos líquidos da manipueira são considerados os mais preocupantes, pois são gerados em abundância e apresentam um elevado potencial poluidor devido à presença dos glicosídeos cianogênicos hidrolisáveis a cianeto entre outros. Assim, para viabilizar o uso destes resíduos líquidos, além de quantificá-los, a caracterização é importante e necessária.³⁵ Os resultados obtidos para pH, condutividade e carbono orgânico total estão apresentados na Tabela 3.

Os valores de COT e pH não diferem estatisticamente ao nível de confiança de 95% com base no test t de Student ($p < 0,05$), enquanto os valores de condutividade diferem estatisticamente ($p > 0,05$). Nesse sentido, pode-se inferir que a filtração em membrana de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ leva à pequena retenção de espécies carregadas no material orgânico que fica retido na membrana, resultando em uma menor condutividade.

Como observado na Tabela 3, o teor de COT reflete, em ambos os casos, um potencial parcial da aplicação do material como fonte de matéria orgânica ou biofertilizante.³⁶ O pH para os efluentes estudados estão fora do padrão estabelecido pela Resolução n° 430/2011 CONAMA (entre 5 e 9)²¹ para o descarte de efluente, representando um risco para o ambiente. De acordo com Silva (2015)²⁶ o pH correspondente a um meio ligeiramente ácido (aproximadamente 5) pode ser considerado adequado para a maioria das leveduras utilizadas em processos biotecnológicos, o que indica que a manipueira pode ter o pH corrigido para aplicação como meio de cultura de leveduras do gênero *Rhodotorula mucilaginosa* como apresentado por Simões et al. (2016).³⁷ Além disso, a associação de pH, carbono orgânico e razão C/N e C/H podem ser indicativos de meio favorável ao crescimento levedura *Rhodotorula mucilaginosa* e para a produção de lipídios.³⁸

A caracterização da manipueira pode variar dependendo da forma do processamento da raiz, bem como da lavagem associada ao material processado. Assim, pode haver uma

Tabela 3. Valores obtidos para COT, pH e condutividade para a manipueira filtrada

Manipueira	COT (g L^{-1})	pH	Condutividade (mS cm^{-1})
Filtração comum	$24,60 \pm 1^a$	$3,48 \pm 0,2^b$	$24,40 \pm 0,1^c$
Filtração $0,45\text{ }\mu\text{m}$	$23,90 \pm 1^a$	$3,55 \pm 0,2^b$	$20,10 \pm 0,1^d$

Para cada parâmetro: letras iguais indicam que não há diferença estatística entre os valores

maior variação da matéria orgânica e demais componentes, inclusive daqueles de potencial tóxico.³⁹ Os valores obtidos para os elementos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Valores obtidos por MP AES para os metais analisados na manipueira filtrada

Elemento (mg/L)	Filtro	
	Comum	0,45 µm
Al	16,50	2,76
Ba	0,60	0,47
Cd	0,08	0,05
Cr	0,51	0,22
Cu	4,29	0,48
K	1218,00	482,50
Mn	3,84	2,09
Ni	0,17	0,14
Pb	0,86	0,48
Zn	18,3	2,12

Os elementos mais abundantes no resíduo líquido filtrado foram K, Zn, Al e Mn que são micronutrientes essenciais que dão um potencial parcial ao resíduo para aplicação com biofertilizante, visto que os limites apresentados devem ser monitorados, bem como a presença de metais potencialmente tóxicos. Como observado na Tabela 4, a manipueira que passou pela filtração em 0,45 µm apresentou valores menores para os metais em relação à manipueira que passou pelo processo de filtração comum. Isso pode ser justificado pelo fato de que essa mesma filtração levou à retenção de COT e, conseqüentemente, dos metais presentes na manipueira, seja por estarem associados ao material orgânico ou por agregação e adsorção até entupimento do poro.

Os valores referentes aos elementos Ba, Cd, Ni, Pb e Zn do filtrado em 0,45 µm estão dentro dos limites máximos estabelecidos pela Resolução 430/2011 CONAMA, enquanto Cr e Mn nos dois filtrados, e Zn do efluente de filtro comum, estão acima do limite máximo para o lançamento de efluentes, representando um problema ambiental como consequência do descarte inadequado. A filtração em 0,45 µm reduziu bruscamente os valores de Zn no efluente, apresentando-se como alternativa para a remoção de Zn da manipueira.

Comparando os valores obtidos para Zn e Cu, com aqueles apresentados por Bezerra (2012),⁴⁰ referentes aos trabalhos de Nitschke, Pastore (2006)⁴¹ e Costa et al. (2009)⁴² que encontraram 7,30 e 11,10 mg L⁻¹ para Zn; e Nitschke, Pastore (2006)⁴¹ e Rossman (2008)⁴³ que encontraram 5,90 e 4,56 mg L⁻¹ para Cu, pode-se inferir que o teor de metal na manipueira depende de vários fatores, como manejo, solo, não sendo totalmente comparáveis.

Os elementos essenciais para o desenvolvimento de plantas, como nitrogênio e potássio estão presentes no efluente e sua utilização no solo pode melhorar suas

qualidades físicas, químicas e biológicas.⁴⁴ Entretanto, considerando o resíduo sólido e os dois filtrados como fazendo parte de um único resíduo, nota-se elevados teores de potássio, zinco, alumínio, cobre e metais potencialmente tóxicos como bário, cádmio, crômio e chumbo, tornando-se inadequado, nessas condições, para reutilização e aplicação como biofertilizante, alimentação para animais, entre outras. Além disso, os sólidos suspensos podem potencializar a carga poluidora da manipueira devido à possibilidade de adsorção de contaminantes e por apresentarem maior massa e material orgânico e inorgânico agregado.

3.3. Análise de chumbo (Pb) em manipueira por SCP

Diferentes técnicas analíticas são utilizadas na determinação de metais-traço em amostras ambientais, como espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS), dentre outras, no entanto, essas técnicas são caras, exigem um alto preparo da amostra e especialistas altamente treinados para a operação dos equipamentos. Como alternativa, os métodos eletroquímicos aparecem como potenciais candidatos a substituírem esses métodos, pois, são de baixo custo, além de apresentarem sensibilidade e seletividade para amostras contaminadas com metais potencialmente tóxicos.⁴⁵

Uma técnica eletroquímica que é amplamente utilizada para identificação de metais potencialmente tóxicos é a voltametria de stripping anódico (ASV, do inglês Anodic Stripping Voltammetry), no entanto, essa técnica enfrente sérios problemas de envenenamento do eletrodo de trabalho porque as espécies orgânicas encontradas em amostras ambientais adsorvem-se fortemente à superfície do eletrodo, prejudicando o sinal voltamétrico.⁴⁶

Como alternativa à ASV temos a cronopotenciometria de stripping (SCP), técnica eletroquímica que utiliza uma corrente elétrica constante aplicada ao eletrodo de trabalho que evita o envenenamento do eletrodo de trabalho por conta da adsorção das espécies orgânicas e permite a determinação; além disso, essa técnica permite, com o mesmo aparato experimental, utilizar outra abordagem eletroquímica, denominada de AGNES, para a determinação de íons metálicos livres.²⁰ Utilizamos essas técnicas para verificar a presença de Pb na amostra filtrada com o filtro de 0,45 µm e o resíduo sólido, os resultados são apresentados na Figura 7.

Como pode ser observado na Figura 7, tanto na amostra filtrada como na amostra do resíduo sólido foi identificada, qualitativamente, a presença de Pb. O sinal máximo observado em aproximadamente -0,44 V pode ser atribuído a presença de íons Pb(II) em ambas as amostras⁴⁶, reforçando a necessidade dessas amostras passarem por tratamentos adequados antes de serem descartadas. Portanto, a técnica de SCP tem grande potencial de ser aplicada na detecção de metais-traço em amostras de manipueira.

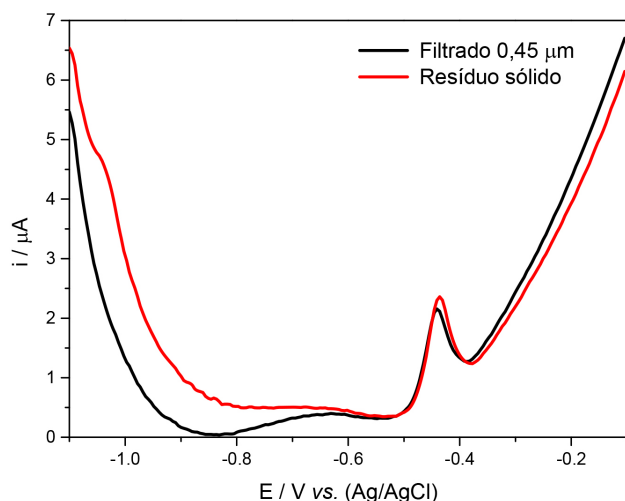


Figura 7. Curvas de SCP obtidas a partir da adição da amostra filtrado em filtro 0,45 µm e o resíduo sólido das amostras de manipueira

4. Conclusões

O presente trabalho apresentou o estudo das propriedades físico-químicas da manipueira. De acordo com os resultados obtidos, fica evidente que a manipueira apresenta uma composição diversificada, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, no resíduo sólido bem como no líquido. O uso de dois filtros com diferentes poros (0,45 µm e papel qualitativo) mostrou influência da filtração sobre a presença de metais no material filtrado (líquido), que na condição de 0,45 µm apresentou menor teor dos elementos avaliados, que por sua vez se acumulou no material sólido retido na filtração.

Um ponto que se destaca neste estudo é que a manipueira apresenta uma carga elevada de metais como cromo, manganês e zinco, que se encontram em quantidades acima das estabelecidas pelo CONAMA, e podem se tornar um risco para corpos d'água próximos às casas de farinha bem como para a criação de animais de pequeno porte que se encontram nas proximidades e, que na maioria das vezes, são utilizados para a alimentação humana.

As técnicas eletroquímicas SCP e AGNES demonstraram uma excelente ferramenta para a determinação de chumbo em amostras de manipueira. O aperfeiçoamento e viabilização dessa análise pode ser altamente benéfico, pois dispositivos eletroquímicos podem ser aplicados em análises *in situ* bem como não demandam alto treinamento de pessoal para que as análises sejam realizadas.

O alto teor de carga orgânica na manipueira mostra a viabilidade do seu uso como fonte de carboidrato, acompanhado de macro e micronutrientes essenciais responsáveis por diversas reações importantes ao organismo. Portanto, diante do mapeamento químico realizado, a manipueira apresenta um alto potencial que pode ser empregada em diferentes abordagens para seu uso nas centenas de casas de farinhas localizada no

estado de Alagoas, entretanto, para que esse uso seja realmente aplicável, como, por exemplo, complemento na alimentação animal e adubo orgânico, é necessário realizar monitoramento e procedimentos de adequação do efluente para garantir a segurança do seu uso, visto que essa é uma matriz que apresenta uma alta complexidade.

Referências Bibliográficas

1. Chisté, R. C.; Cohen, K. de O.; *Estudo do processo de fabricação da farinha de mandioca*, Embrapa Amazônia Oriental: Belém, 2006. [Link]
2. Cardoso, C. E. L.; Souza, J. S.; *Aspectos agro-econômicos da cultura da mandioca: potencialidades e limitações*, Embrapa: Cruz das Almas, 1999. [Link]
3. Conab Março de 2021 quadro 1 – parâmetros de análise de mercado da raiz de mandioca e derivados - médias mensais, 2021. [Link]
4. Lopes, A. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, 2001. [Link]
5. Chisté, R. C.; Cohen, K. de O.; Mathias, E. de A.; Oliveira, S. S.; Quantificação de cianeto total nas etapas de processamento das farinhas de mandioca dos grupos seca e d'água. *Acta Amazonica* **2010**, *40*, 221. [Crossref]
6. Karlström, A.; Calle, F.; Salazar, S.; Morante, N.; Dufour, D.; Ceballos, H.; Biological implications in cassava for the production of amylose-free starch: Impact on root yield and related traits. *Frontiers in Plant Science* **2016**, *7*, 1. [Crossref]
7. Santiago, A. D.; *Resumo do 16º Congresso Brasileiro de Mandioca e 1º Congresso Latino-Americano e Caribenho de Mandioca*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2015. [Link]
8. Salsa, D.; Mandioca sustenta 26 mil famílias no Agreste alagoano. Disponível em: <Mandioca sustenta 26 mil famílias no Agreste alagoano - TribunaHoje.com>. Acesso em: 19 dezembro 2022.
9. Moorthy, S. N.; *Tropical sources of starch*, Woodhead Publishing Limited: Sawston, 2004.
10. Ceni, G. C.; Colet, R.; Peruzzolo, M.; Witschinski, F.; Tomicki, L.; Barriquello, A. L.; Valduga, E.; Avaliação de componentes nutricionais de cultivares de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz). *Alimentos e Nutrição* **2009**, *20*, 107. [Crossref] [PubMed]
11. Cónsole, F. M. Z. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Ceará, 1993. [Link]
12. Gonzaga, A. D.; Garcia, M. V. B.; de Sousa, S. G. A.; Py-Daniel, V.; Correa, R. D. S.; Ribeiro, J. D. Arc; Toxicidade de manipueira de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) e erva-de-rato (*Palicourea maregravii* St. Hill) a adultos de *Toxoptera citricida* Kirkaldy (Homoptera: Aphididae). *Acta Amazonica* **2008**, *38*, 101. [Crossref]
13. Aragão, M.; Ponte, J. O uso da manipueira - extrato líquido das raízes de mandioca - como adubo foliar. *Cienc Agron* **1995**, *26*, 45. [Link]
14. Pessuti, C. A. A.; Hermes, E.; Neves, A. C.; Silva, R. P.; Penachio, M. Zenatti, D. C.; Diferentes doses de biofertilizantes proveniente da digestão anaeróbica de efluente de processamento de

- mandioca no cultivo de soja. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental* **2015**, *4*, 556. [Crossref]
15. Diniz, M. de S.; Ledo, C. A. da S.; *Resumo do XV Congresso Brasileiro de Mandioca*, Salvador, 2013. [Link]
 16. Cereda, M. P.; *Manejo, Uso e Tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca*, Fundação Cargill: São Paulo, 2001.
 17. Bosco, T. C. D.; Sampaio, S. C.; Opazo, M. A. U.; Gomes, S. D.; Nóbrega, L. H. P.; Aplicação de água residuária de suinocultura em solo cultivado com soja: Cobre e zinco no material escoado e no solo. *Engenharia Agrícola* **2008**, *28*, 699. [Crossref]
 18. Monteiro, A. S. C.; Parat, C.; Rosa, A. H.; Pinheiro, J. P.; Towards field trace metal speciation using electroanalytical techniques and tangential ultrafiltration. *Talanta* **2016**, *152*, 112. [Crossref]
 19. Rocha, L. S.; Companys, E.; Galceran, J.; Carapuça, H. M.; Pinheiro, J. P.; Evaluation of thin mercury film rotating disk electrode to perform absence of gradients and Nernstian equilibrium stripping (AGNES) measurements. *Talanta* **2010**, *80*, 1881. [Crossref]
 20. Tavares, M. C.; Del Colle, V.; Pinheiro, J. P.; Botero, W. G.; *Em Educação Ambiental e Cidadania: Pesquisa e Práticas Contemporâneas*; Sales, R. E. S.; Sales, R. S., eds.; Científica Digital: Guarujá, 2021, cap. 4. [Link]
 21. Ministério do Meio Ambiente; Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), *Resolução CONAMA/MMA Nº 499, de 6 de outubro de 2020*.
 22. Ferreira Filho, E. A.; Chui, Q. S. H.; Qualidade de medições e neutralização de efluentes alcalinos com dióxido de carbono. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2006**, *11*, 169. [Crossref]
 23. Haruvy, N.; Wastewater reuse - Regional and economic considerations. *Resources, Conservation and Recycling* **1998**, *23*, 57. [Crossref]
 24. Mancuso, P. C. S. H. F. dos S.; *Reúso de água*, Manole: São Paulo, 2003. [Link]
 25. ABNT NBR ISO 14001 - Sistemas de gestão ambiental - Requisitos com orientações para uso. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, 2015.
 26. Silva, J.; Silva, F. L. H.; Ferreira, A. L. O.; Santos, S. F. M.; Medeiros, L. L.; Simões, T. B.; Dantas, A. D. N.; *Caracterização físico-química da manipueira para a verificação do seu potencial como substrato em processos biotecnológicos*, Anais do Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos, 2015. [Link]
 27. Martelli, L. F. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2011. [Link]
 28. Paixão, R. M.; Henrique, L.; Ribeiro, B.; Moser, T.; Análise Da Viabilidade Da Compostagem De Poda De Árvore No Campus Do Centro Universitário De Maringá – Cesumar. *Anais Eletrônico VI Mostra Interna de Trabalhos de Iniciação Científica*, 2012. [Link]
 29. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley: New York, 1994.
 30. Ferreira, D. P. dos S.; Martins, I. C.; Adubação do pimentão (*capsicum annuum*) com a manipueira e seus efeitos: uma revisão. *Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação* **2021**, *7*, 1508. [Crossref]
 31. Garca-Pérez, M.; Chaala, A.; Yang, J.; Roy, C.; Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: Thermogravimetric analysis. *Fuel* **2001**, *80*, 1245. [Crossref]
 32. Tognotti, L.; Malotti, A.; Petarca, L.; Zanelli, S.; Measurement of ignition temperature of coal particles using a thermogravimetric technique. *Combustion Science and Technology* **1985**, *44*, 15. [Crossref]
 33. Lang, T.; Hurt, R. H.; Char combustion reactivities for a suite of diverse solid fuels and char-forming organic model compounds. *Proceedings of the Combustion Institute* **2002**, *29*, 423. [Crossref]
 34. Beall, Francis C.; Eickner, Herbert W.; Thermal degradation of wood components: a review of the literature, 1970.
 35. Cereda, M.P.; Resíduos da industrialização de mandioca no Brasil. In: Resíduos da Industrialização da mandioca. Editora Paulicéia: São Paulo, 1994.
 36. Duarte, A. de S.; Rolim, M. M.; Silva, Ê. F. de F. e; Pedrosa, E. M. R.; Albuquerque, F. da S.; Magalhães, A. G.; Alterações dos atributos físicos e químicos de um Neossolo após aplicação de doses de manipueira. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* **2013**, *17*, 938. [Crossref]
 37. Thiago Batista Simões, Flávio Luiz Honorato Silva, Anderson Domiciano, Josevan Silva, Lorena Lucena de Medeiros, J. E. S. R.; *Avaliação da capacidade de produção de biomassa por levedura do gênero Rhodotorula utilizando a manipueira como substrato*, Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016. [Link]
 38. da Silva, J.; da Silva, F. L. H.; de Melo Santos, S. F.; Ribeiro, J. E. S.; de Medeiros, L. L.; de Oliveira Ferreira, A. L.; Biomass and lipid production by the yeast *Rhodotorula mucilaginosa* using cassava wastewater as the substrate. *Brazilian Journal of Food Technology* **2018**, *21*. [Crossref]
 39. Lamo, P. R.; Menezes, T. J. B.; *Bioconversao das aguas residuais do processamento de mandioca para producao de biomassa*, Coletânea do Instituto de Tecnologia de Alimentos, 1979. [Link]
 40. Bezerra, M. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012. [Link]
 41. Nitschke, M.; Pastore, G. M.; Production and properties of a surfactant obtained from *Bacillus subtilis* grown on cassava wastewater. *Bioresource Technology* **2006**, *97*, 336. [Crossref]
 42. Costa, S. G. V. A. O.; Lépine, F.; Milot, S.; Déziel, E.; Nitschke, M.; Contiero, J.; Cassava wastewater as a substrate for the simultaneous production of rhamnolipids and polyhydroxyalkanoates by *pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology* **2009**, *36*, 1063. [Crossref]
 43. Rossmann, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Viçosa, 2008. [Link]
 44. Ubalua, A. O.; Cassava wastes: Treatment options and value addition alternatives. *African Journal Biotechnology* **2007**, *6*, 2065. [Crossref]
 45. Munonde, T. S.; Nomngongo, P. N.; Nanocomposites for electrochemical sensors and their applications on the detection of trace metals in environmental water samples. *Sensors* **2021**, *21*, 131. [Crossref]
 46. Hackel, L.; Rotureau, E.; Morrin, A.; Pinheiro, J. P.; Developing on-site trace level speciation of lead, cadmium and zinc by stripping chronopotentiometry (SCP): Fast screening and quantification of total metal concentrations. *Molecules* **2021**, *26*, 5502. [Crossref]