UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

TRATAMENTO DA MANIPUEIRA POR PROCESSO DE FLOTAÇÃO SEM O USO DE AGENTES QUÍMICOS

ELONEIDA APARECIDA CAMILI

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Energia na Agricultura).

BOTUCATU-SP
Janeiro - 2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

TRATAMENTO DA MANIPUEIRA POR PROCESSO DE FLOTAÇÃO SEM O USO DE AGENTES QUÍMICOS

ELONEIDA APARECIDA CAMILI

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Cabello

Dissertação apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da Unesp - Câmpus de Botucatu, para obtenção do título de Mestre em Agronomia (Energia na Agricultura)

BOTUCATU - SP
Janeiro – 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉCNICA DE AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO - SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP - FCA - LAGEADO - BOTUCATU (SP)

Camili, Eloneida Aparecida, 1980-
C183t Tratamento da manipueira por processo de flotação sem uso de agentes químicos / Eloneida Aparecida Camili. – Botucatu : [s.n.], 2007.
xiii, 78 f. : il. color., gráfs, tabs.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2007
Orientador: Cláudio Cabello
Inclui bibliografia.

1. Mandioca. 2. Flotação. 3. Manipueira. 4. Hidrólise. 5. Fermentação. I. Cabello, Cláudio. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Campus de Botucatu). Faculdade de Ciências Agronômicas. III. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRONÔMICAS
CAMPUS DE BOTUCATU

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "TRATAMENTO DE MANIPUEIRA POR PROCESSO DE FLOTAÇÃO SEM ADIÇÃO DE AGENTES QUÍMICOS"

ALUNA: ELONEIDA APARECIDA CAMILI

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO CABELLO

Aprovado pela Comissão Examinadora

PROF. DR. CLAUDIO CABELLO

PROF. DR. WALDEMAR GASTONI VENTURINI FILHO

PROF. DR. MANOEL LIMA DE MENEZES

Data da Realização: 26 de janeiro de 2007.

Aos meus Pais (Walter e Eurenice), por todo o apoio e amor que foram a mim dedicados através de ensinamentos, conselhos, lições de vida, entre tantos outros. Agradeço a vocês por tudo. É a vocês, principalmente, que eu dedico esta conquista.

As minhas irmãs Elisangela e Ednilce a e meu irmão Matheus, a meus cunhados Marcos e Renan que me apoiaram em todos os meus estudos. Ao Miguel que muito me apoiou e sempre esteve ao meu lado nos momentos mais difíceis nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo.

Os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho, e em especial:

- Ao Prof. Cláudio Cabello, pela orientação, pelo estimulo e, sobretudo pela confiança, paciência e compreensão em momentos difíceis;
- A toda minha família que sempre me incentivaram aos estudos e principalmente na realização deste trabalho;
- A Faculdade de Ciências Agronômicas – UNESP – Campus de Botucatu, e em especial ao curso de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, que acreditando na minha pessoa, permitiram a realização deste curso de mestrado;
- A Farinheira Plaza pela doação da manipueria, utilizada neste trabalho;
- Aos funcionários do CERAT, em especial ao Luiz Henrique Urbano, o qual dedicou parte do seu precioso tempo em me ajudar nos experimentos;
- As amigas e amigos do CERAT, Paula, Irene, Tânia, Roseli, Ivanete, Lídia, Adriana, Paulo pela amizade, pelo apoio, incentivo que me dedicaram ao longo do curso;
- Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos;
- As minhas irmãs Elisangela e Ednilce que sempre me apoiaram nos momentos mais difíceis de nossas vidas. Vocês são e sempre serão, além de irmãs, minhas melhores amigas;
- Ao Miguel pela compreensão e carinho durante esse período que me dediquei a esse trabalho;
- Aos amigos Suzana, Maria, Marina, D. Léia, Mané pela companhia, pelo apóio e, principalmente pela amizade e carinho concedidos;
- Peço desculpas às pessoas não citadas, mas tenham certeza que esta ausência se restringe apenas a esta folha.

SUMÁRIO

Página

LISTA DE TABELAS.....X
LISTA DE FIGURAS.....XII
RESUMO.....01
SUMMARY.....03
1. INTRODUÇÃO.....05
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....07
2.1 Cultura da mandioca.....07
2.2 Composição da mandioca.....08
2.3 Produção nacional.....11
2.4 Mandioca como matéria-prima industrial.....13
2.5 Processamento de farinha de mandioca.....18
2.6 Subprodutos do processamento da mandioca.....22
2.7 Caracterização da manipueira.....24
2.8 Flotação.....29
2.9 Hidrólise Enzimática.....33
2.10 Fermentação.....36
3. MATERIAL E MÉTODOS.....39
3.1 Matéria-prima.....39
3.1.1 Coleta e armazenamento da matéria-prima.....39
3.1.2 Caracterização da matéria-prima.....40
3.2 Colunas de Flotação.....40
3.3 Metodologia Analítica.....41
3.3.1 Teor de umidade pelo método de secagem em estufa.....41
3.3.2 Determinação de pH da manipueira.....42
3.3.3 Determinação do teor de amido.....42
3.3.4 Determinação do teor de fibras.....42
3.3.5 Determinação do teor de cinzas.....42
3.3.6 Determinação do teor de proteínas.....42
3.3.7 Determinação do teor de lipídeos.....42

3.3.8 Determinação do teor de cianeto livre e total.....42
3.3.9 Determinação de açúcares totais.....43
3.3.10 Determinação de acidez titulável.....43
3.3.11 Demanda Química de Oxigênio (DQO).....43
3.3.12 Taxa de Remoção.....43
3.4 Planejamento Experimental.....44
3.4.1 Primeiro conjunto de ensaios.....44
3.4.2 Segundo conjunto de ensaios.....44
3.4.3 Terceiro conjunto de ensaios.....45
3.5 Ensaios nos flotadores contínuos em escala piloto.....45
3.5.1 Condicionamento das amostras para os ensaios.....45
3.5.2 Flotação por ar dissolvido.....46
3.5.3 Flotação por ar induzido.....47
3.6 Ensaio de hidrólise enzimática para o efluente gerado durante o processo de flotação.....48
3.7 Determinação da concentração de açúcares.....48
3.8 Ensaio de fermentação alcoólica.....49
3.9 Determinação da concentração álcool.....49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....51
4.1 Caracterização da matéria-prima.....51
4.2 Ensaios de Flotação.....52
4.2.1 Resultados do primeiro conjunto de ensaios.....52
4.2.2 Resultados do segundo conjunto de ensaios.....53
4.2.2.1 Valores de açúcares totais obtidos no processo de flotação em função da temperatura e vazão.....55
4.2.2.2 Valores de matéria graxa obtida no processo de flotação em função da temperatura e vazão.....58
4.2.2.3 Valores de proteína obtidos no processo de flotação em função da temperatura e vazão.....60
4.2.2.4 Valores de cianeto totais obtidos no processo de flotação em função da temperatura e vazão.....63

4.2.3 Resultados dos ensaios do terceiro conjunto de ensaios.....65
4.2.4 Comparação entre as eficiências de todos os testes de flotação realizados.....68
4.3 Hidrólise enzimática.....69
4.4 Ensaio de fermentabilidade do efluente e manipueira.....70
5. CONCLUSÃO.....72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....73

LISTA DE TABELAS

Página

1 - Composição da raiz da mandioca.....09
2 - Estimativa de produção de farinha e fécula de mandioca PR, MS, SC e SP em 2005.....13
3 - Quantidade de cianeto total e carga orgânica na manipueira.....22
4 - Características físico-químicas de manipueira de indústrias de processamento de mandioca no Estado de São Paulo (média de diversas amostragens).....27
5 - Valores médios para caracterização de resíduos líquidos da industrialização da mandioca.....28
6 - Resumo dos usos e objetivos da flotação em distintas áreas da Engenharia.....32
7 – Proporção dos diversos produtos da fermentação alcoólica, em g/100g de glicose metabolizada, de acordo com várias fontes e para diferentes eficiências fermentativas.....37
8 - Valores reais das variáveis independentes e níveis de variação para o processo de flotação no segundo conjunto de ensaios.....45
9 - Valores codificados dos níveis utilizados em cada ensaio no segundo conjunto de ensaios.....45
10 – Valores médios das análises centesimais da manipueira coletada na empresa Plaza e valores correspondentes observado na literatura.....52
11 - Valores médios obtidos nos ensaios de flotação por ar induzido e ar dissolvido.....53
12 – Valores médios das variáveis dependentes observados nos ensaios realizados no segundo conjunto de ensaios.....54
13 – Valores médios das variáveis dependentes observados nos ensaios realizados no terceiro conjunto de ensaios.....66
14 – Taxa de remoção de açúcares, matéria graxa, proteína e cianeto total no efluente no terceiro conjunto de ensaios.....66
15 - Resultados da análise de DQO encontrados na manipueira e após o ensaio de flotação.....67
16 – Porcentagem de acidez titulável nas amostras.....68
17 - Concentrações de sacarídeos verificadas nas amostras submetidas ao ensaio de hidrólise enzimática.....69

18 - Concentração de etanol, metanol, glicerol, glicose, sacarose e frutose nas amostras dos fermentados.....71

LISTA DE FIGURAS

Página

1 - Produção brasileira de raízes de mandioca (t) – Período 2005/2006.....11
2 – Destino da produção de raiz.....12
3 – Farinha de mandioca – oferta e demanda nas regiões Brasileiras em 2006.....15
4 – Estimativa de excedente de produção de farinha de mandioca em 2006.....15
5 – Consumo per capita e densidade populacional.....16
6 – Participação na produção de amido no Centro-Sul.....17
7 – Distribuição das Fecularias no Brasil.....18
8 - Etapas do processamento de farinha de mandioca seca.....21
9 - Lagoas de estabilização de manipueira.....24
10 - Prensagem da massa ralada.....25
11 - Piloto de uma coluna de flotação por ar dissolvido.....40
12 - Piloto de uma coluna de flotação por ar induzido.....41
13 - Coluna de flotação por ar dissolvido utilizado no projeto.....46
14 - Coluna de flotação por ar induzido utilizado no projeto.....47
15 – Diagrama indicativo das etapas seguidas durante o projeto.....50
16 – Amostras de efluente e flotado após o processo de flotação.....55
17 - Superfície de resposta para valores de açúcares totais no efluente em função da temperatura e vazão.....56
18 - Planta contorno para valores de açúcares totais no efluente em função da temperatura e vazão.....56
19 - Superfície de resposta para valores de açúcares totais no flotado em função da temperatura e vazão.....57
20 - Planta contorno para valores de açúcares totais no flotado em função da temperatura e vazão.....57
21 - Superfície de resposta para valores de matéria graxa no efluente em função da temperatura e vazão.....58
22 - Planta contorno para valores de matéria graxa no efluente em função da temperatura e vazão.....59

23 – Superfície de resposta para valores de matéria graxa no flotado em função da temperatura e vazão.....59
24 – Planta contorno para valores de matéria graxa no flotado em função da temperatura e vazão.....60
25 – Superfície de resposta para valores de proteína no efluente em função da temperatura e vazão.....61
26 – Planta contorno para valores de proteína no efluente em função da temperatura e vazão.....61
27 – Superfície de resposta para valores de proteína no flotado em função da temperatura e vazão.....62
28 – Planta contorno para valores de proteínas no flotado em função da temperatura e vazão.....62
29 – Superfície de resposta para valores de cianeto totais no efluente em função da temperatura e vazão.....63
30 – Planta contorno para valores de cianeto totais no efluente em função da temperatura e vazão.....64
31 – Superfície de resposta para valores de cianeto totais no flotado em função da temperatura e vazão.....64
32 – Planta contorno para valores de cianeto totais no flotado em função da temperatura e vazão.....65

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o tratamento da manipueira, pelo processo de flotação, visando estabelecer os melhores parâmetros operacionais a serem adotados num sistema de recuperação da fração protéica e matérias graxas deste resíduo, sem o uso de agentes químicos. No efluente gerado durante o processo de flotação foi realizada hidrólise enzimática utilizada como substrato na produção de álcool no processo fermentativo. Foram realizados os tratamentos em dois tipos de processo de flotação: por ar dissolvido e ar induzido, sendo as colunas desenvolvidas em acrílico e PVC para operação contínuo, em uma planta piloto.

Os dois sistemas de flotação não demonstraram diferenças em relação à recuperação de proteínas, amidos e matéria graxa, porém, o processo de flotação por ar dissolvido torna a manipueira diluída e para as etapas posteriores (hidrólise e fermentação) a concentração reduzida de carboidratos inviabilizaria a utilização como substrato para a fermentação alcoólica.

Utilizando o processo por ar induzido, foram realizados ensaios variando vazão e temperatura, sendo os melhores resultados obtidos nas seguintes condições: vazão na faixa entre 120 e 420 mL min^{-1} e temperatura na faixa de 33 a 36 °C. Foi observada uma redução nos percentuais de remoção de matéria graxa e proteínas de 44,4 % e 32,8 % respectivamente. A análise do hidrolisado demonstrou um elevado aumento na quantidade de glicose, provavelmente decorrente da hidrólise de linamarina, que libera uma molécula de

glicose, de acetona e de ácido cianídrico. A fermentação alcoólica foi conduzida em 30 horas, ocorrendo à formação de 31,37 g L^{-1} e 32,74 g L^{-1} de etanol no efluente e na manipueira, respectivamente. A eficiência do processo fermentativo foi em média 86,30 % para o efluente e 93,75 % para a manipueira.

Palavras Chave: Ar Induzido, Ar Dissolvido, Flotação, Manipueira, Mandioca.

“MANIPUERA” TREATMENT BY FLOTATION PROCESS WITHOUT USING CHEMICALS

Botucatu, 2007, 78p.

Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista.

Author: ELONEIDA APARECIDA CAMILI

Adviser: CLÁUDIO CABELLO

ABSTRACT

This work aimed to study the treatment by flotation process of the liquid byproduct from manioc (*Manihot esculenta* CRANTZ*)* industrialization called “manipueira”. It intended to establish better operational standards for recovering protein fractions and fatty contents of this byproduct without using chemicals. The effluent generated during the flotation process was hydrolyzed with enzymes used as substrate in the fermentative process for alcohol production. Treatments were tested in two different flotation processes: dissolved air and induced air, being the columns developed in acrylic and PVC for continuous operation in a pilot plant.

The two flotation systems showed no differences to each other in regards of recovering protein, starch and fatty contents. However, flotation process by

dissolved air dilutes “manipuera” and for the following steps (hydrolysis and fermentation), the reduced carbohydrates concentration would hinder its utilization as substrate for alcohol fermentation.

Essays using induced air process were performed, varying flow rates and temperature. The best results were found under the following settings: flow rate between 120 and 420 mL min^{-1} and temperature between 33 and 36°C. It was observed a reduction of 44,4% and 32,8% in fatty contents and protein removal respectively. Analysis of hydrolyzed material pointed a high increase in glucose, probably due to linamarin hydrolysis, which releases a molecule of glucose, acetone and cyanidric acid. Alcohol fermentation was conduced for 30 hours, forming 31,37 g L^{-1} and 32,74 g L^{-1} of ethanol in effluent and “manipueira” respectively. Fermentative process efficiency was in average 86,30 % for the effluent and 93,75 % for “manipueira”.

Key words: Induced air, dissolved air, flotation, “Manipuera”, Manioc.

1. INTRODUÇÃO

A mandioca (*Manihot esculenta* CRANTZ*)*, da família das Euforbiáceas, é uma espécie de origem latino-americana e sua produção está voltada principalmente para o consumo humano. Mais de 80 países produzem mandioca, sendo que o Brasil participa com mais de 15% da produção mundial, com cerca de 25 milhões de toneladas de raízes. De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do País, em termos de área cultivada, e o sexto em valor de produção (MATSUURA et al., 2003).

A disposição no ambiente, de resíduos gerados em diversas atividades domésticas, comerciais e industriais, tem resultado em freqüentes relatos de problemas de poluição ambiental. Tais problemas, juntamente com a conscientização da população em relação à importância da prevenção da poluição ambiental, levaram as autoridades a elaborar medidas efetivas para minimizar a poluição. Entre essas medidas, podem ser citadas as reduções da quantidade de resíduo geradas, utilização de tecnologias que permitam gerar resíduos menos poluentes, tratamento adequado dos resíduos antes da disposição no ambiente e aproveitamento dos resíduos em outras atividades.

Atualmente, as alternativas de valorização de resíduos através do seu aproveitamento tem sido muito incentivadas, já que podem contribuir para a redução da poluição ambiental, bem como permitir a valorização econômica desses resíduos tornando-o um subproduto e deste modo agregando valor ao processo de agroindustrialização.

A manipueira, resíduo líquido gerado nas indústrias de processamento de mandioca, contém altas concentrações de matéria orgânica, notadamente carboidratos, que a torna um poluente de oneroso manejo para estabilização. Apresenta potencialidade de aplicação que simultaneamente resolveria o problema do seu manejo e ainda recuperaria recursos na sua utilização.

O processamento industrial da mandioca está relacionado à fabricação de farinha e a extração de fécula, gerando diversos resíduos que exigem diferentes disposições e tratamentos de acordo com o nível tecnológico e econômico de cada empresa. A manipueira é gerada nos processos de prensagem da massa ralada para fabricação da farinha e na extração e purificação da fécula.

A preocupação com o resíduo manipueira é bastante significativa, já que a produção da farinha de mandioca gera entre 267 a 419 litros desse resíduo para cada tonelada de raiz processada. Uma indústria farinheira de médio porte, que chega a processar cerca de 260 $t.mês^{-1}$ de raiz, pode gerar em torno de 104 mil litros de manipueira por mês, o que exige sistemas de tratamentos ocupando espaços físicos nem sempre disponíveis e/ou adequados.

Entre as alternativas que vem sendo estudadas para o aproveitamento da manipueira, uma delas seria a recuperação de carboidratos, lipídeos e proteínas entre outros compostos existentes e utilizá-los em outros sistemas.

O sistema proposto foi simples e de baixo custo para a recuperação de proteínas e matéria graxa existentes em manipueira e foi testada a produção de álcool no efluente gerado durante o processo de flotação.

O objetivo deste trabalho foi estudar o melhor parâmetro operacional a ser adotado num sistema de recuperação da fração protêica e matérias graxas da manipueira, através do processo físico de flotação (processo contínuo de separação por bolhas) sem o uso de agentes químicos.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A mandioca é uma espécie de origem latino-americana e sua produção está voltada para o consumo humano. Devido à sua adaptabilidade, é uma planta extremamente cultivada em áreas onde outras espécies amiláceas não se desenvolvem com a mesma desenvoltura. A mandioca, produto muito consumido no Brasil pode ser utilizado diretamente para o consumo ou destinada para a indústria na fabricação de farinha ou fécula.

2.1 Cultura da mandioca

Originária da América do Sul, a mandioca constitui um dos principais alimentos energéticos para cerca de 500 milhões de pessoas, sobretudo nos países em desenvolvimento, onde é cultivada em pequenas áreas com baixo nível tecnológico. Mais de 80 países produzem mandioca, sendo que o Brasil participa com mais de 15 % da produção mundial e é o 2° produtor mundial. De fácil adaptação, a mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, situando-se entre os nove primeiros produtos agrícolas do País, em termos de área cultivada, e o sexto em valor de produção (EMBRAPA, 2005). Segundo dados parciais AGRIANUAL (2006) a produção brasileira de mandioca foi de 26,4 milhões de toneladas em 2005 em uma área colhida de 1,9 milhões de hectares. No estado de São Paulo em 2005 a área plantada foi de 44,9 mil hectares, com uma produção de 1,09 milhões de toneladas.

A mandioca é uma cultura amplamente difundida por todo território nacional e sua utilização principalmente como alimento é de modo in natura ou de mesa, outra utilização é a industrial pelo qual se processa a farinha de mandioca e a extração de fécula. A dimensão da cultura é também variada, indo das plantações de fundo de quintal até as extensivas, mais comuns no sul do país. As utilizações culinárias caseiras não geram resíduos significativos, pela pequena quantidade processada. Quando o processamento é maior, os subprodutos podem vir a apresentar problemas de manejo e soluções deverão ser encontradas. Já a utilização industrial causa sérios problemas ambientais, pois mesmo as pequenas unidades fabris, como as casas de farinha, podem gerar quantidades significativas de resíduos, pelo costume de reunirem-se em um dado local ou município (FIORETTO et al., 2001).

Em termos de acúmulo de macromoléculas, as tuberosas são essencialmente calóricas, caracterizando-se como culturas de subsistência para alimentação humana e animal, conforme citado por Cereda (2002).

2.2 Composição da mandioca

As raízes de mandioca são compostas, basicamente, por água e carboidratos. Em termos nutricionais, são importante fonte de energia. Um dos fatores que determina a forma de aproveitamento das raízes de mandioca é seu teor de compostos cianogênicos, variável para diferentes cultivares de mandioca. Estes compostos, presentes em todas as partes da planta, são potencialmente tóxicos. Assim, as raízes de cultivares que apresentam baixo teor de compostos cianogênicos, popularmente denominadas de mandiocas “mansas” ou “aipins”, podem ser consumidas cozidas ou fritas. As raízes de cultivares com alto teor de compostos cianogênicos, mandiocas “bravas”, são destinadas ao processamento industrial, principalmente na forma de farinha e fécula.

As raízes de mandioca possuem ainda compostos que, em presença de oxigênio (ar), levam à formação de estrias escuras nas raízes (deterioração fisiológica). Assim, o processamento das raízes deve ocorrer no máximo até 2 ou 3 dias após a colheita, conforme a variedade, o manuseio pós-colheita (ocorrência de danos mecânicos, exposição à luz solar ou a temperaturas elevadas, etc) e o produto a ser elaborado (FOLEGATTI; MATSUURA, 2006).

Dentre os diferentes fatores que podem apoiar as ações que visem melhorar o desempenho do processo industrial, um dos mais importantes é o conhecimento das características da matéria-prima. Deste modo, Oke (1968), citado por Cereda (2001) detalha a composição das raízes de mandioca (Tabela 1).

Tabela 1 – Composição da raiz da mandioca

Umidade (%)	71,50
MATÉRIA SECA (%)	
Proteína Bruta	0,43
Carboidrato	94,10
Cinzas	2,40
MINERAIS DAS CINZAS (g kg^{-1} de matéria seca)	
Nitrogênio	0,84
Fósforo	0,15
Potássio	1,38
Cálcio	0,13
Magnésio	0,04
Sódio	56,00
(mg kg^{-1}de matéria seca)	
Manganês	12,00
Ferro	18,00
Cobre	8,40
Boro	3,30
Zinco	24,00
Molibdênio	0,90
Alumínio	19,00
OUTROS	
Oxalato (%)	0,32
HCN (mg $100g^{-1}$)	38,00
Ácido fítico (%)	76,00

Fonte: OKE (1968), citado por CEREDA (2001)

Vários fatores podem afetar o teor de amido da raiz e, conseqüentemente, a produtividade. Viégas (1976) indicou alguns deles, tais como a temperatura, a altitude, a umidade do ar e do solo, a ocorrência de chuvas, a luminosidade, a ação mecânica dos ventos, os tipos de solos e as diferentes variedades utilizadas. Podendo

ainda ser acrescentada a esses fatores, a época do plantio, a época da colheita, a idade da planta e até mesmo a metodologia empregada nas análises químicas efetuadas (COCK, 1987). Quanto às diferenças sazonais, principalmente no que se refere à transformação da matéria-prima em farinha, segundo Silva et al., (1996), as variações na produtividade podem ser explicadas pela existência de fatores como a diminuição do rendimento industrial na estação chuvosa, a dificuldade de acesso à lavoura devido a estradas ruins e o conseqüente crescimento dos custos do processamento.

Nos tecidos das plantas, estão presentes glicosídeos cianogênicos, especialmente a linamarina e a lotaustralina que, em sua hidrólise, produzirão o ácido cianídrico (HCN), que é responsável pelos efeitos tóxicos. A ingestão de HCN pode provocar desde danos neurológicos crônicos até levar a morte, em casos extremos (TELES, 1987).

De acordo com o nível de glicosídeos cianogênicos e/ou ácido cianídrico, presentes na raiz da mandioca, é que se determina a diferença entre as variedades de maior toxicidade, conhecidas como amargas ou bravas as variedades menos tóxicas são chamadas de mansas ou doces. Conforme o teor de HCN nas raízes dos diferentes cultivares, segue-se a seguinte classificação:

- Não tóxicas: menos de 50 mg kg^{-1} de raízes frescas;
- Pouco tóxicas: de 50 a 80 mg kg^{-1} de raízes frescas;
- Tóxicas: de 80 a 100 mg kg^{-1} de raízes frescas;
- Muito tóxicas: mais de 100 mg kg^{-1} de raízes frescas.

Para a eliminação total ou parcial do conteúdo de HCN da mandioca, podem ser utilizados diversos procedimentos, tais como a desidratação artificial com temperaturas superiores a 40 °C, a cocção em água ou a desidratação por radiação solar (CONCEIÇÃO, 1981).

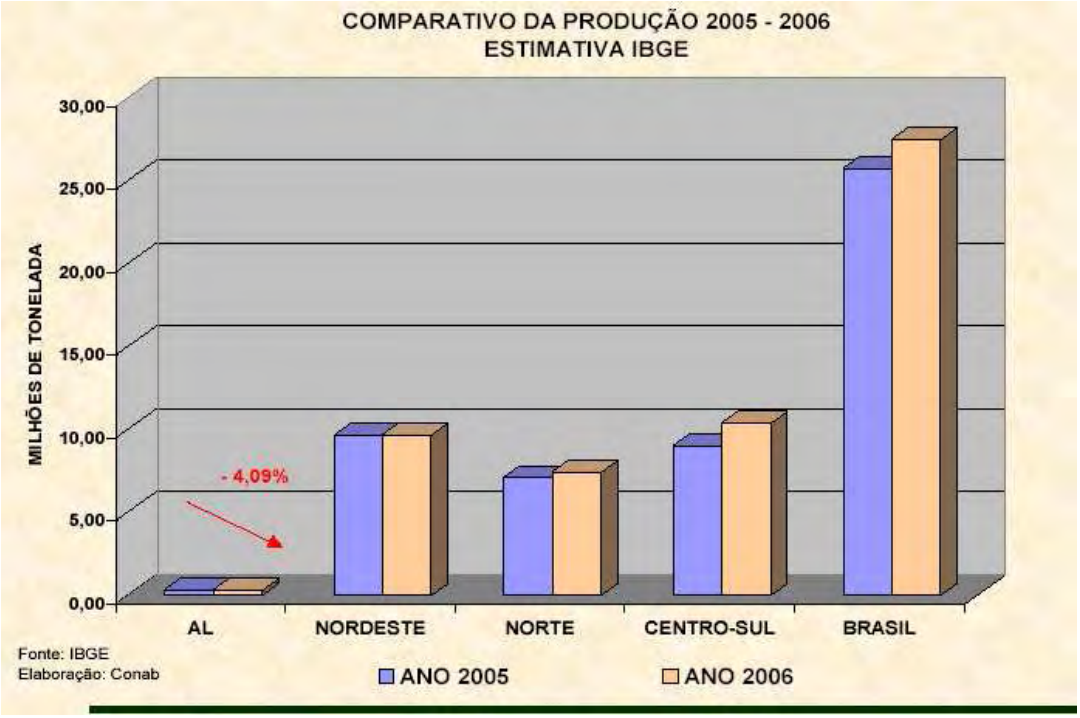
2.3 Produção nacional

A importância sócio-econômica que a mandioca vem exercendo nos últimos anos induz ao aumento da sua área de cultivo e melhoria na sua produtividade.

A situação atual do mercado nacional de mandioca, diferentemente da situação do mercado nas décadas de 70 e 80, vem obrigando o setor produtivo a buscar cada vez mais melhorias na produtividade para ampliação na produção de raízes (EMBRAPA, 2006).

Em termos de Brasil a Figura 1 mostra a elevação da safra de 26,4 milhões de toneladas de raízes de mandioca em 2005, para 28,0 em 2006, esperando um aumento na produção na Região Norte e Centro-Sul em 2006, na Região Nordeste não há expectativa de aumento na produtividade (CONAB, 2006).

Figura 1 - Produção brasileira de raízes de mandioca (t) - Período 2005/2006



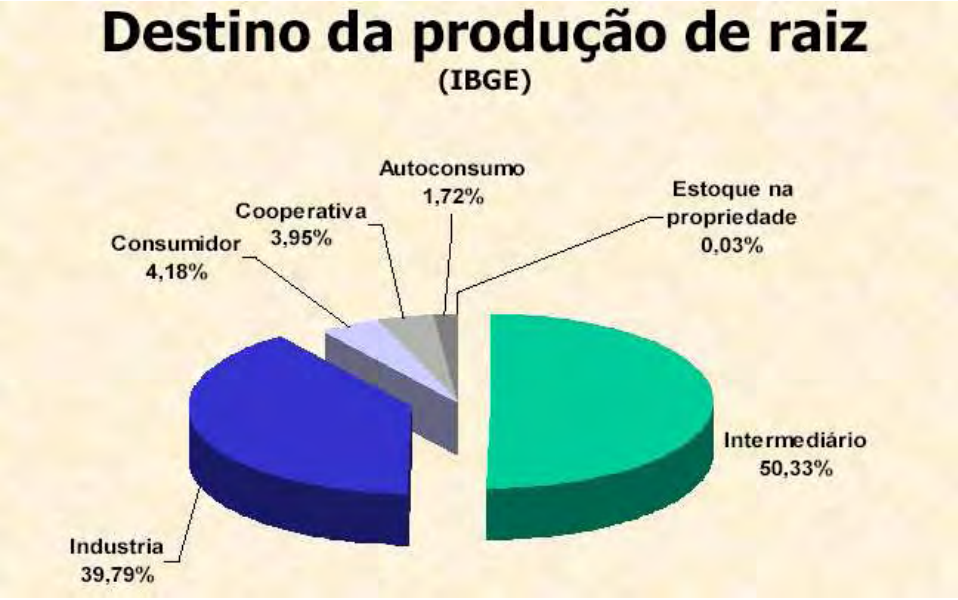
Fonte: CONAB, 2006.

Dados do AGRIANUAL (2006) estima uma área colhida no Brasil em 2005 de 1.905.361 ha, com uma produção total de 26.405.130 t de raízes, com produtividade média de 13.2 t ha^{-1}. No estado de São Paulo em 2005 a área plantada foi de 44.910 ha, com uma produção de 1.095.804 t, com uma produtividade média de 24.4 t ha^{-1}.

A estimativa de produção na Região Norte/Nordeste foi realizada com base na hipótese de que 50 % da produção de raiz destina-se para autoconsumo e para ração animal. Assim, o restante, que equivale a 7,5 milhões de toneladas de raiz, poderá produzir cerca de 1.875,0 mil toneladas de farinha de mandioca.

Entre os principais setores compradores de raiz em 2006, destaca-se o intermediário com 50,33 % do total de raiz produzida, seguido pela indústria com 39,79 %, consumidor 4,18 %, cooperativas 3,95 %, auto consumo 1,72 %, e estoque nas propriedades 0,03 % (Figura 2).

Figura 2 – Destino da produção de raiz



Fonte: CONAB, 2006.

Na Tabela 2 estão detalhadas as previsões da safra de 2005 de raiz e a produção de fécula e de farinha nos Estados do Paraná, do Mato Grosso do Sul, de Santa Catarina e de São Paulo que produzem a quase totalidade da fécula industrial.

Tabela 2 – Estimativa de produção de farinha e fécula de mandioca PR, MS, SC e SP em 2005

UF	Quantidade (Mil toneladas)				
	Raiz	**Raiz p/ produção de fécula**	**Raiz p/ produção de farinha**	**Produção de fécula**	**Produção de farinha**
PR	4.080,0	2.250,0	1.830,0	562,5	228,0
MS	780,0	510,0	270,0	127,5	33,7
SC	590,0	60,0	530,0	15,0	66,2
SP	860,0	180,0	680,0	45,0	85,0
TOTAL	6.310,0	3.000,0	3.310,0	750,0	413,7

Fonte: ABAM, 2005.

2.4 Mandioca como matéria-prima industrial

A cultura da mandioca é uma das mais importantes fontes de carboidratos para os consumidores de renda mais baixa em países tropicais da América Latina. A mandioca é produzida principalmente por produtores de pequeno porte, em sistemas de produção complexos, com pouco ou nenhum uso de tecnologia moderna, especialmente agroquímicos.

A mandioca tem grande número de usos correntes e potenciais, classificados segundo o tipo de raiz, em duas grandes categorias: mandioca de mesa e, mandioca para a indústria. Além dos processos que têm as raízes como matéria-prima básica, há produtos gerados a partir da parte aérea (constituída de folhas e hastes) que são usados na alimentação animal e humana. Na alimentação animal as folhas e as hastes são usadas na preparação de silagens e fenos ou mesmo frescas.Podem também ser *peletizadas*, puras ou misturadas com outros alimentos. Na alimentação humana as folhas, depois de desidratadas, são usadas na forma de farinha ou, diretamente, na preparação de alimentos típicos dos imigrantes das regiões Norte e Nordeste do Brasil. As hastes são também fonte de material de plantio (manivas) para as novas lavouras.

A maior parte da mandioca de mesa é comercializada na forma *in natura*. Atualmente vem crescendo a comercialização de mandioca pré-cozida e congelada e na forma de *snack.* A mandioca para a indústria tem uma grande variedade de usos, dos quais

as farinhas (e as farofas) e a fécula são os mais importantes. A farinha tem essencialmente uso alimentar, com elevada especificidade regional que em muitos casos torna o produto cativo a mercados locais. A fécula e seus produtos derivados têm sido utilizados em produtos amiláceos para a alimentação humana ou como insumos em diversos ramos industriais tais como: alimentos embutidos, embalagens, colas, mineração, têxtil e farmacêutica (BARROS et al., 2003).

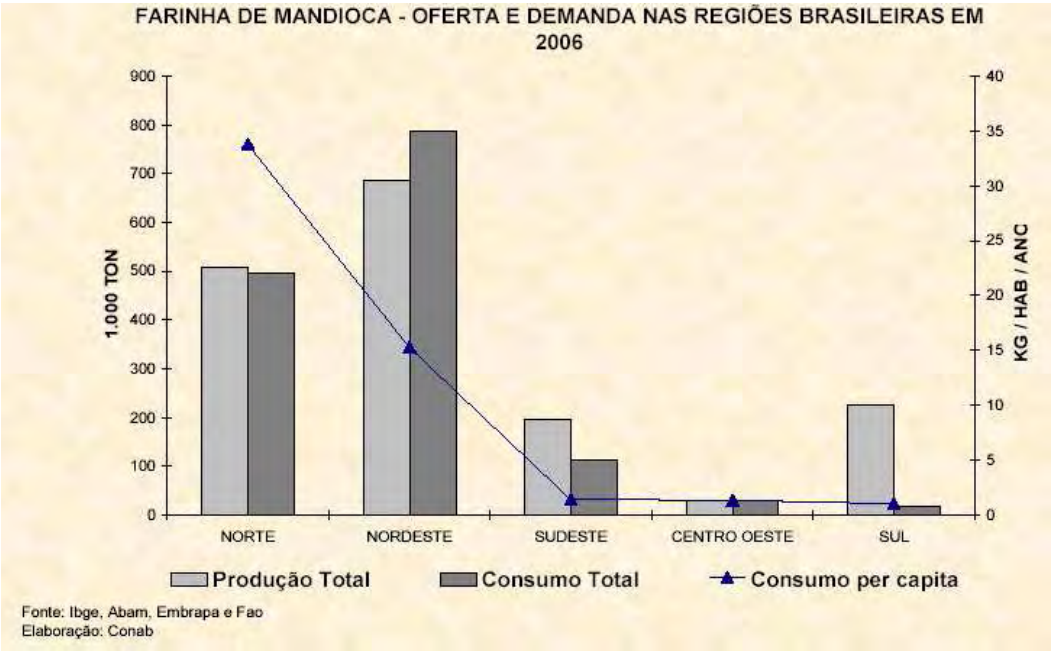
As indústrias processadoras de mandioca no país podem ser divididas em: empresas artesanais, pequenas, médias e grandes empresas, que processam mais de 15.000 toneladas da raiz por ano (VILPOUX, 1998). As farinheiras predominam entre as pequenas empresas e raramente alcançam os níveis médios de produção, que transformam menos de 15.000 toneladas ano^{-1}. Essas empresas tendem a se concentrar em locais geralmente próximos à matéria-prima.

A farinha é a principal forma de utilização de mandioca no Brasil, atingindo índices superiores a 90 % fabricados e comercializados, são as farinhas torradas, farinha de mesa e farinha d'água, com predomínio da primeira, e a nível local, a farinha do Pará que consiste na mistura das massas das duas anteriores.

As farinhas de mandioca que passam por torrefação tais como: farinha seca, farinha d'água ou farinha do Pará, são geralmente utilizadas no consumo direto à mesa, enquanto que as farinhas provenientes de raízes secas: farinha de raspa ou farinha de apara tem fins mais diversificados, como farinha alimentícia panificável destinando-se também para massas (biscoitos, macarrões e similares) em misturas com a farinha de trigo. Pode ainda ser usada na composição de rações, de lama aquosa na mineração do petróleo, na produção de álcool, indústria de papel (preparo da massa e recobrimento da superfície), indústria têxtil (para evitar encolhimento de tecido), produção de adesivos e de agentes ligantes, na indústria de fundições.

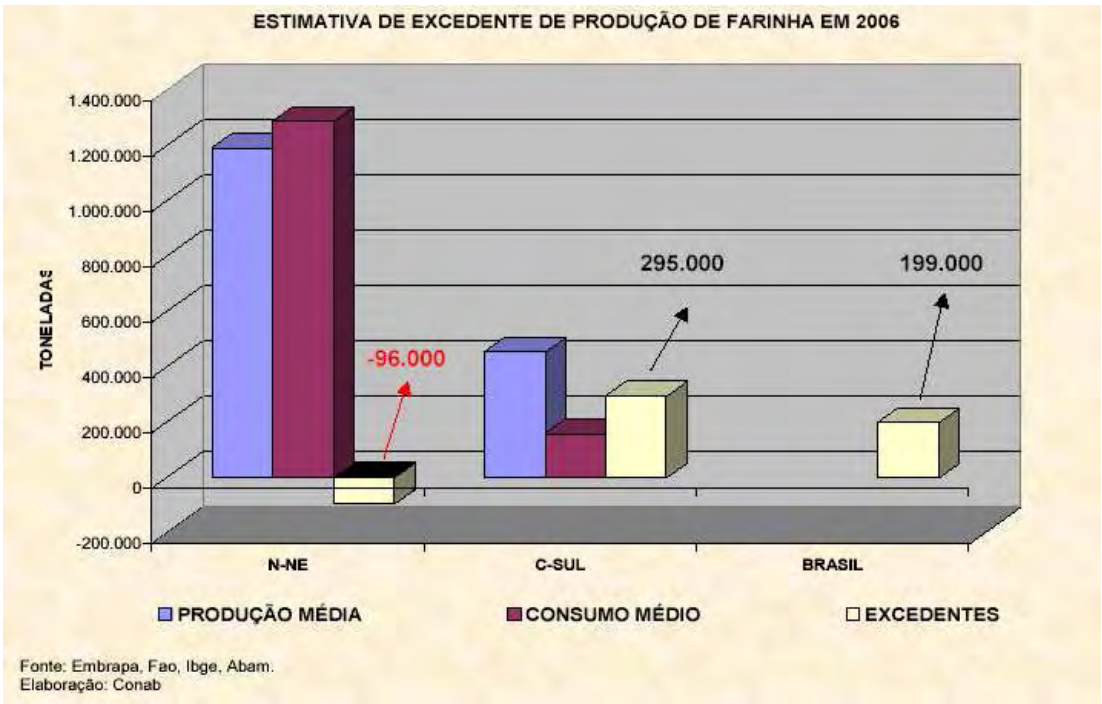
De acordo com a Figura 3 a estimativa de oferta e demanda em 2006 na Região Norte, Sudeste e Sul foi realizada com base na hipótese que a produção total destina-se para o consumo e o excedente destas regiões vão suprir as necessidades da Região Nordeste onde a produção total é menor que o consumo total. Já a região Centro Oeste, como podemos observar toda farinha produzida é consumida pela própria região.

Figura 3 – Farinha de mandioca – oferta e demanda nas regiões Brasileiras em 2006.



Fonte: CONAB, 2006.

Figura 4 – Estimativa de excedente de produção de farinha de mandioca em 2006.

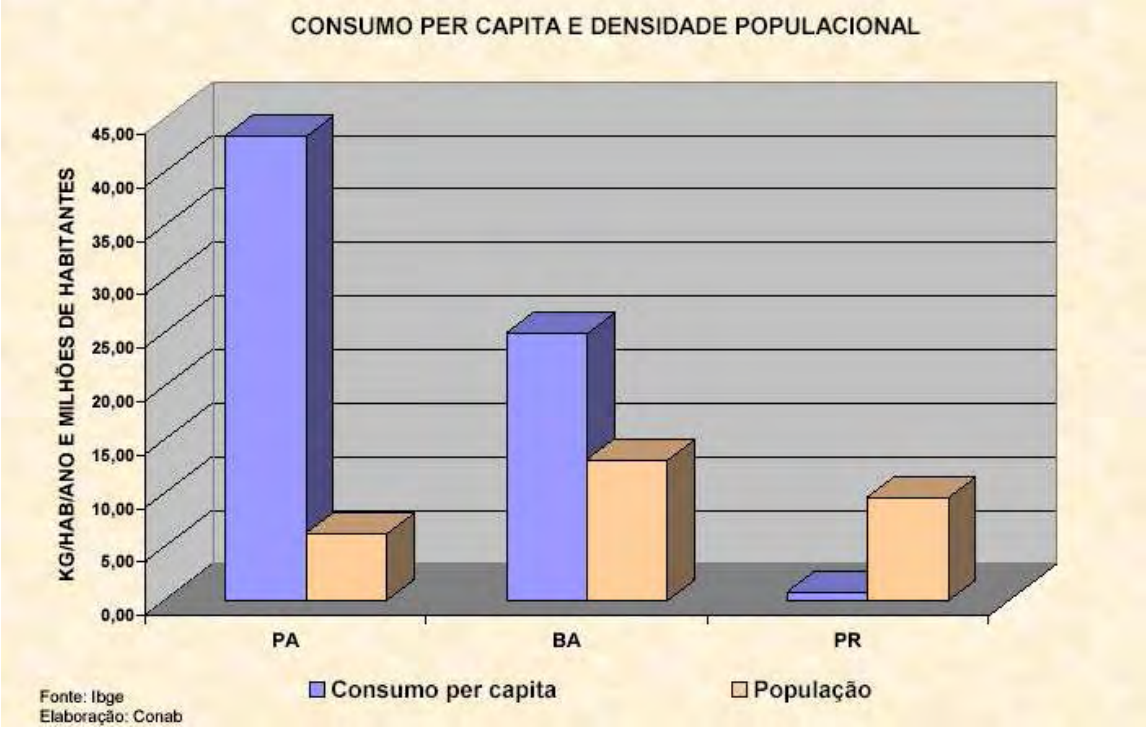


Fonte: CONAB, 2006.

A estimativa em 2006 (Figura 4), é de ser ter um excedente de 199.000 toneladas de farinha de mandioca, mesmo o consumo do Norte e Nordeste sendo superior que a sua produção, as regiões Centro Oeste, Sul e Sudeste a produção brasileira acaba sendo maior que o consumo como podemos observar, causando excedentes.

O consumo per capita no Pará e na Bahia são superiores comparados com os números de habitantes. No Pará é consumido cerca de 45 kg de farinha de mandioca por habitante ao ano (Figura 5), na Bahia o número é menor cerca de 24 kg de farinha por habitante ao ano, sendo que no Paraná o consumo não chega a 1 kg de farinha por habitante ano.

Figura 5 – Consumo per capita e densidade populacional



Fonte: CONAB, 2006.

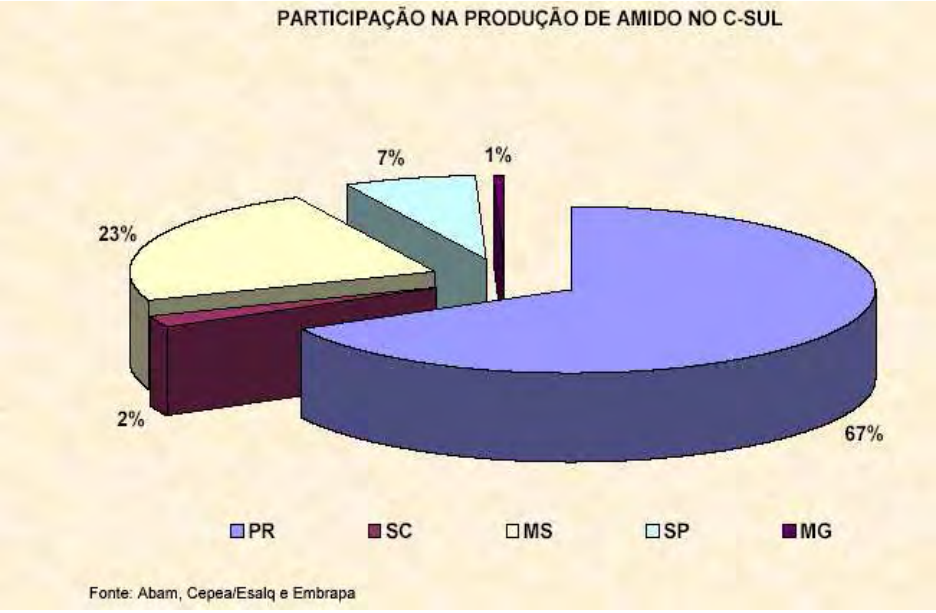
Já o amido de mandioca (fécula) natural possui um sabor suave e pasta clara. O amido, nativo ou modificado, pode ser usado para diversos fins industriais: na indústria de alimentos: como espessante, utilizam as propriedades de gelatinização em cremes, tortas, pudins, sopas, alimentos infantis, molhos, caldos, etc; como recheio, aumento do teor

de sólidos em sopas enlatadas, sorvetes, conservas de frutas, preparados farmacêuticos, etc; como ligante, impede a perda de água durante o cozimento em salsichas, carne enlatada, etc; como estabilizante capacidade de retenção de água em sorvetes, fermento em pó, etc; utilizado também para produtos de panificação na elaboração de pães, biscoitos, extrusados e outros (EMBRAPA, 2005).

Segundo a ABAM (2005) a produção de fécula de mandioca no Brasil no ano de 2005 foi de 546,5 mil toneladas o que representa um consumo em torno de 2milhões de toneladas de raízes.

O Estado do Paraná se destaca com o maior número de fecularias instaladas tendo uma participação de 67 % na produção de amido no Centro-Sul, seguido pelo Estado do Mato Grosso do Sul com 23 %, São Paulo 7 %, Santa Catarina 2 % e Minas Gerais 1 % (Figura 6 e 7).

Figura 6 – Participação na produção de amido no Centro-Sul

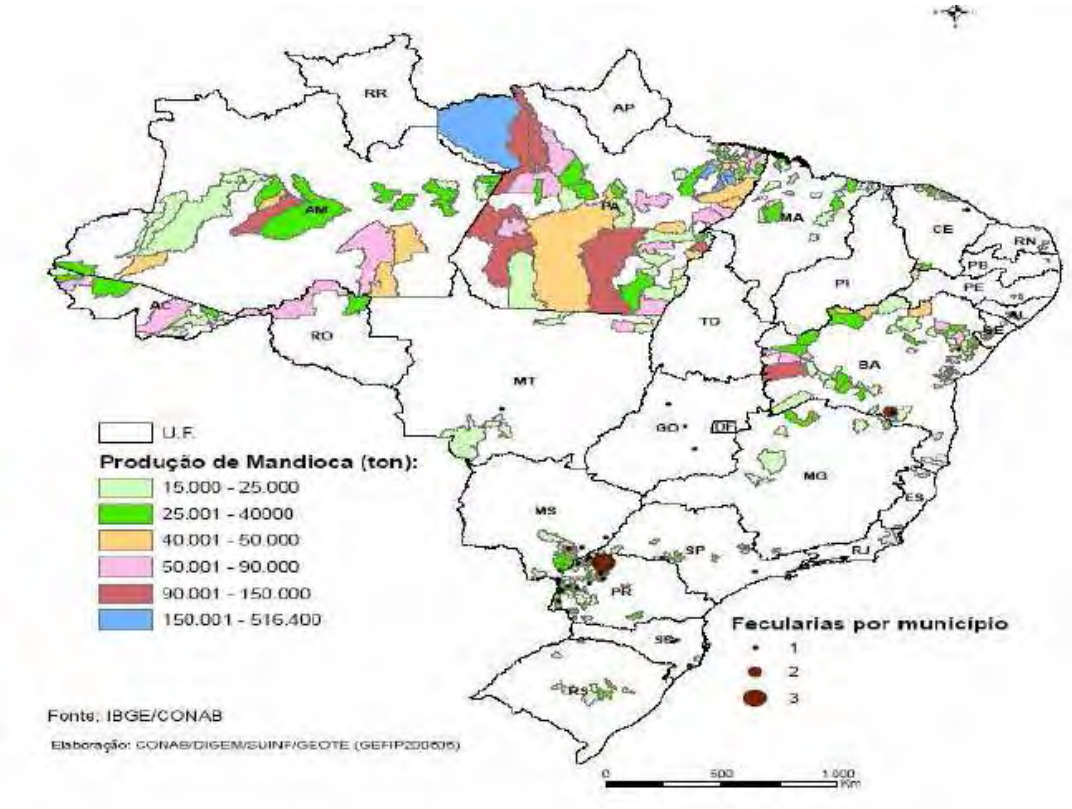


Fonte: CONAB, 2006.

Entre os principais setores compradores de fécula em 2004, destaca-se o setor de papel e papelão, com compras de aproximadamente 20,6 % do total de fécula produzida, seguido pelo setor de frigoríficos (18,4 %), atacadistas (18 %), outras fecularias

(11,4 %), setor de massa, biscoito e panificação (10,8 %), indústrias químicas (9,8 %), varejistas (5,9 %), setor têxtil (3,8 %) e outros setores (1,3 %) Do total vendido pelas empresas, 67,7 % foram de amido natural, 26,4 % de amido modificado e 5,9 % de polvilho (CEPEA, 2005).

Figura 7 – Distribuição das Fecularias no Brasil



Fonte: IBGE/CONAB, 2006.

2.5 Processamento de farinha de mandioca

Conforme definida pela legislação brasileira, “farinha é o produto obtido pela moagem de partes comestíveis de matérias-primas sãs e limpas, isentas de parasitos ou substâncias terrosas”. No Brasil, a farinha obtida das raízes é a forma mais comum de aproveitamento a mandioca para alimentação humana. Sua fabricação ocorre em todo País,

sendo a principal fonte de energia para a população das Regiões Norte e Nordeste. As exigências dos consumidores variam conforme os costumes da região (MATSUURA et al., 2003).

O processamento das raízes para a produção de farinha de mandioca, tanto para as empresas artesanais como para as pequenas e médias empresas, é basicamente o mesmo quanto às operações unitárias, diferindo apenas nos equipamentos e nas fontes de energia utilizadas.

A farinha constitui um dos principais produtos da mandioca, e seu uso é muito difundido em todo o país, sendo um alimento rico em carboidratos e fibras e, quando integral, contém um pouco de proteína, cálcio, fósforo, sódio e potássio. A tecnologia de fabricação da farinha é simples, mas exige alguns cuidados no seu desenvolvimento. A seleção da matéria-prima adequada, a higiene e os cuidados durante todo o processo de fabricação, são fatores fundamentais para garantir um produto de qualidade. O rendimento médio é de 25 a 30 %, dependendo da variedade de mandioca e da eficiência dos equipamentos utilizados (DEL BIANCHI, 1998).

O processamento das raízes deve ocorrer, no máximo, em até 2 ou 3 dias após a colheita, conforme o produto a ser elaborado, a variedade e o manuseio pós-colheita (existência de danos mecânicos, exposição à luz solar ou a temperaturas elevadas, etc.). Assim, deve-se planejar um fluxo continuo entre a colheita e a industrialização, de forma que as raízes permaneçam o mínimo de tempo na área de estocagem.

O período de colheita das raízes é variável em função da safra na região e do produto que será fabricado. Para obtenção de farinha e de fécula são utilizadas, preferencialmente, plantas com 18 a 24 meses de idade, em virtude do maior rendimento industrial. O rendimento industrial é maior também no período da estação da seca. (MATSUURA et al., 2003).

A primeira etapa do processo é a separação de pedúnculos e restos de maniva, preparando o material para os passos posteriores.

Em seqüência segundo Vieira, (2002), as raízes são lavadas com água potável e descascadas em um único aparelho, denominado descascador ou lavador; trata-se de um cilindro aberto nas duas extremidades, cujas paredes laterais são feitas de ripa de madeira – deixando frestas de uns dois centímetros – ou chapas perfuradas; no seu interior existe um

eixo provido de pás helicoidais capazes de movimentar as raízes. O conjunto possui normalmente quatro a cinco metros de comprimento e cerca de um metro de diâmetro, sendo montado em posição inclinada. O lavador é provido de esguichos de água que, juntamente com o atrito entre as pás e as paredes, limpam e descascam parcialmente as raízes. A complementação da limpeza é feita manualmente.

Assim preparada, a mandioca passa à ralação, que se efetua na sevadeira e a massa obtida é colocada em recipientes com tela fina de náilon e encaminhada à prensa (que pode ser hidráulica, mecânica ou manual), com o objetivo de reduzir ao máximo a umidade da massa. O líquido resultante desta prensagem escoa passando por canaletas que diminuem a velocidade do fluxo e favorece a decantação de amidos e sólidos que devem ser removidos periodicamente. Normalmente, este líquido tem sido desprezado e encaminhado para escavações a céu aberto onde parte se infiltra e parte se evapora naturalmente.

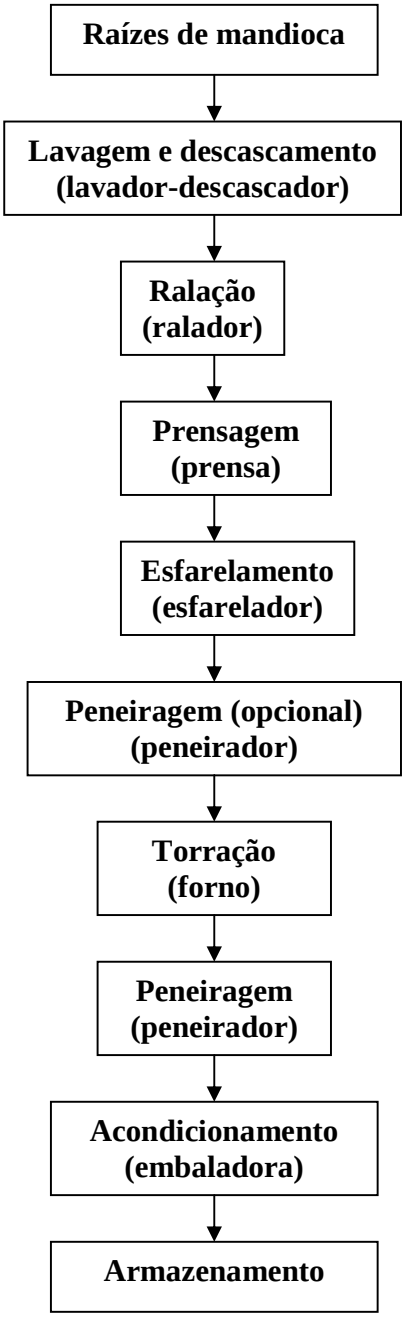
A parte sólida resultante da prensagem sofre um processo mecânico de esfarelamento e peneiramento e será secados em fornos circulares, horizontais e abertos, aquecidos com fogo à lenha, com pás giratórias movidas mecanicamente e que evitam a queima da farinha.

Após a secagem, a farinha é embalada em sacos de polietileno, geralmente duplos, armazenada em compartimento seco e escuro. O produto é embalado à medida que é comercializado. Utilizam-se embalagens plásticas de meio, um e dois quilos, reunidos em fardos para o transporte (VIEIRA, 2002).

Os principais problemas da farinha de mandioca produzida atualmente são a falta de uniformidade e a ampla variação da sua composição, influenciada pela cultivar e idade da planta.

Para facilitar a compreensão da transformação das raízes de mandioca em farinha a Figura 8 apresenta o fluxograma do processo, de acordo como descritas anteriormente as etapas envolvidas.

Figura 8 – Etapas do processamento de farinha de mandioca seca.



Fonte: MATSUURA et al., 2003.

2.6 Subprodutos do processamento da mandioca

De acordo com Cereda 1994, os subprodutos da mandioca são partes constituintes da própria planta, gerados em função do processo tecnológico adotado, por esse conceito, seriam considerados resíduos inclusive, os restos de cultura. Tanto a qualidade como a quantidade dos subprodutos variam bastante, em função de uma série de fatores tais como cultivar, idade da planta, tempo após a colheita, tipo e regulagem do equipamento industrial, etc.

Considerando-se os principais tipos de processamento de raízes de mandioca no Brasil, como a fabricação de farinha de mandioca e a extração de fécula, os resíduos gerados podem ser sólidos ou líquidos.

Na industrialização da mandioca são gerados diversos resíduos, tais como casca, farelo e manipueira, que é o resíduo líquido. Os efluentes de uma fábrica de farinha de mandioca podem ser divididos em duas categorias básicas: as águas de lavagem das raízes e a água proveniente da prensagem da massa de mandioca, denominada água da prensa ou manipueira. As águas de lavagem possuem DQO de 2600 mg L^{-1} (PAWLOWSKI, 1991), embora em maior quantidade (1 a 3 $m^3.ton^{-1}$ de mandioca processada) possuem menor poder poluente. A manipueira é bem mais agressiva ao ambiente, tanto pelo alto teor de cianeto total quanto pela carga orgânica (Tabela 3).

Tabela 3- Quantidade de cianeto total e carga orgânica na manipueira

	Fernades Jr. (1989)	Cereda (1994)	Cetesb (1994)	Barana (2000)
Cianeto Total (mg kg^{-1})	284	444	------	83,86
DQO (g L^{-1})	84	63	71-101	74

Fonte: OLIVEIRA, 2003.

A carga orgânica da manipueira de indústria de farinha de mandioca, expressa na forma de DQO (demanda química de oxigênio), é em média de 60.000 mg L^{-1}. Comparando-se tal valor com a carga orgânica de esgoto sanitário típico, com DQO de aproximadamente, 400 mg L^{-1} (CAMPOS, 1994), observa-se que o potencial poluidor da

manipueira é consideravelmente maior, sendo agravado em função da grande quantidade gerada. Na Tabela 3 observam-se diferentes valores de carga orgânica para cada autor, esses valores se devem a diferenças: nos lotes de manipueira coletados, variedades da mandioca e épocas de colheita.

A matéria orgânica está contida na fração de sólidos voláteis, mas normalmente é medida de forma indireta pelas demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). A DBO mede a quantidade de oxigênio necessária para que os microorganismos biodegradem a matéria orgânica. A DQO é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. A matéria orgânica ao ser biodegradada nos corpos receptores causa um decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido (OD) no meio hídrico, deteriorando a qualidade ou inviabilizando a vida aquática.

Na maioria das indústrias, a manipueira gerada tem como destino as lagoas de estabilização, esses permanecem depositados sob ação de agentes naturais, tais como fotodecomposição, precipitação e atividade microbiana local, sem haver qualquer tratamento adicional no sentido da otimização do processo para o aproveitamento destes efluentes como subprodutos. Estes resíduos tendem a percolação alcançando lençóis freáticos, contaminando aqüíferos e ainda produzindo odor desagradável e problemas com insetos e vetores.

O artigo 3° do Regulamento da Lei Estadual n° 997, de 31 de maio de 1976, aprovado pelo Decreto n° 8468, de 08 de setembro de 1976, que considera poluente toda e qualquer forma de matéria ou energia lançada ou liberada nas águas, no ar ou no solo, com intensidade, em quantidade e concentração, em desacordo com os padrões de emissão estabelecidos neste Regulamento ou normas dele recorrentes. Já o artigo 17 do Regulamento da Lei Estadual n° 997, de 31 do 05 de 1976, aprovado pelo Decreto n° 8468, de 08 de setembro de 1976, que estabelece que os efluentes de qualquer natureza somente poderão ser lançados nas águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas, situadas no território do Estado, desde que não sejam consideradas poluentes. Atualmente a CETESB exige que as lagoas de tratamento sejam impermeabilizadas com geomembrana impermeabilizante ou outra técnica de igual ou superior efeito, (CETESB, 2005).

A Figura 9 a seguir mostra uma lagoa de estabilização onde são armazenados resíduos de farinheira no Estado de São Paulo.

Figura 9 - Lagoas de estabilização de manipueira

2.7 Caracterização da manipueira

Manipueira, vocabulário indígena incorporado à língua portuguesa, é o líquido de aspecto leitoso e cor amarelo-clara que escorre das raízes amiláceas da mandioca *(Manihot esculenta* Crantz), por ocasião da prensagem da massa ralada das mesmas. É subproduto ou resíduo da industrialização da mandioca, que, fisicamente, se apresenta na forma de suspensão aquosa e, quimicamente, como uma miscelânea de compostos, tais como: goma (5 a 7 %), glicose e outros açúcares, proteínas, células descamadas, linamarina e derivados cianogênicos (ácido cianídrico, cianetos e aldeídos), substâncias diversas e diferentes sais minerais (MAGALHÃES, 1998).

São considerados despejos líquidos industriais, a manipueira diluída, nas indústrias de extração de fécula de mandioca e fabricação de fécula fermentada: água de lavagem das raízes e água residual da prensagem da massa ralada na fabricação de farinha. Os volumes gerados, em média, são aproximadamente de 2,62 $m^3 t^{-1}$ de raízes para água de lavagem das raízes e 3,68 $m^3 t^{-1}$ de raízes água de extração da fécula. Tal atividade causa

sérios problemas ambientais, por gerar resíduos altamente poluentes e em quantidades significativas, o que é acentuado pelo fato das indústrias se concentrarem num dado local ou município. (CEREDA, 1994).

A Figura 10, mostra a prensagem da massa ralada de mandioca que origina a manipueira. As raízes já descascadas e raladas formam a massa que posteriormente será prensada para eliminação da água da constituição da raiz (manipueira).

Figura 10 - Prensagem da massa ralada

Segundo Lamo e Menezes (1979) a caracterização físico-química da manipueira é variável, dependendo da forma de processamento das raízes, principalmente em relação à matéria orgânica e potencial tóxico. A manipueira é gerada na proporção aproximada de 360 L t^{-1}, sendo que em estudos realizados em uma indústria de farinha de mandioca também se observou que o cianeto total se encontrava em maior concentração na manipueira (DEL BIANCHI, 1998).

De acordo Fernandes (1995), a mandioca “in natura” apresenta cerca de 65 % de umidade, sendo o amido o principal componente da matéria seca. Durante o processamento, além de outras substâncias e matéria orgânica, cerca de 5 a 7 % de amido é carregado para a manipueira, influindo na DQO (Demanda Química de Oxigênio) do resíduo. Mais recentemente algumas fábricas têm utilizado telas mais adequadas na operação de prensagem e deste modo às perdas de amido se reduzem para 2 a 3 %.

Nas fecularias, as águas servidas são provenientes da lavagem e descascamento das raízes de mandioca e também da separação do amido nas centrífugas. A água de lavagem e descascamento representa um volume de 3 a 6 $m^3 t^{-1}$ de raiz. Adotando-se um valor de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de 360 mg L^{-1}, teremos uma carga orgânica de 2,16 kg DBO t^{-1}, o que representa um equivalente populacional de 40 habitantes. O volume de manipueira, proveniente do processo de centrifugação, é de $6m^3t^{-1}$. De mandioca, com uma DBO média de 3.784 mg L^{-1}, resultando em 22,7 kg DBO t^{-1}, ou um equivalente populacional de 420 habitantes. Desta forma, tem-se para o processamento de uma tonelada de mandioca em fécula, um equivalente populacional de 460 habitantes (FERNANDES, 1995).

A diferença entre a manipueira e a água de extração da fécula é que aquela gerada pela farinheira apresenta, dentre outros fatores, uma carga orgânica de 7000 a 100000 mg DQO L^{-1} (CETESB, 1994), enquanto a gerada em fecularias, possui em média 6200 mg DQO L^{-1}. Embora provenham da mesma matéria-prima, a última se apresenta diluída com água de extração da fécula.

De acordo com Cereda (2001), na Tabela 4 são apresentados dados sobre as características físico-químicas de manipueira de indústrias de processamento de mandioca, onde este resíduo possui diversos constituintes, entre eles carboidratos e nutrientes, que tornam esse resíduo passível de ser aproveitado.

Tabela 4 - Características físico-químicas de manipueira de indústrias de processamento de mandioca no Estado de São Paulo (média de diversas amostragens)

Componentes	
Umidade (%)	93,75
Matéria seca	
Sólidos Totais (%)	6,28
Sólidos Voláteis (%)	5,23
Amido (%)	nd
Carboidratos solúveis (%)	0,51
Lipídeos (%)	0,50
Cinzas (%)	1,06
Nitrogênio bruto (%)	0,49
Fibra (%)	0,30
Lignina (% de sólido volátil)	5,98
Cianeto livre (ppm)	43,75
Cianeto total (ppm)	444,00
Fósforo (ppm)	160,84
Potássio (ppm)	1.863,50
Magnésio (ppm)	405,00
Ferro (ppm)	15,35
Cobre (ppm)	1,15
Zinco (ppm)	4,20
Manganês (ppm)	3,70
Enxofre (ppm)	19,50
Boro (ppm)	5,00
DQO (ppm)	6.365,50
Acidez Volátil (ppm)	2.703,70
Alcalinidade (ppm)	1.628,00
Cálcio (ppm)	227,50
Acidez titulável (%)	3,27
pH	4,10
Relação C/N	7,57
Relação C/P	34,43

Fonte: CEREDA, 2001.

A manipueira tem carga orgânica dependendo também do processamento industrial (Tabela 5). Todo amido residual deve ser retirado da manipueira antes de seu despejo ou tratamento. Sendo equivalente a água de constituição da raiz, a manipueira caracteriza-se por conter a maioria das substâncias solúveis, e algumas insolúveis em suspensão.

Tabela 5 - Valores médios para caracterização de resíduos líquidos da industrialização da mandioca.

	Manipueira de farinheira	**Manipueira de fecularia**
Umidade (%)	92,77	91,53
matéria seca	**%**	**%**
Proteína	1,22	0,97
Amido	9,42	6,12
Matéria Graxa	0,50	0,11
Cinzas (500°C)	0,54	0,08
Fibras	0,30	0,10
pH	4,10	4,10
Acidez*	3,27	2,70
HCN^{p}	463,76	80,00

*mL NaOH por 100g ou mL de produto Fonte: CEREDA (2001).

A mandioca é uma planta cianogênica, que acumula glicosídeos cianogênicos, dos quais o principal é a linamarina, que confere toxicidade à raiz. A linamarina é hidrolisada enzimaticamente por uma β-glicosidase, denominada linamarase. Esta enzima se encontra separada da linamarina quando o tecido está intacto, mas quando o tecido é dilacerado a reação enzimática ocorre, com condições ótimas de 25 °C, pH entre 5,5 e 6,0 (CEREDA; MATTOS, 1996).

Tanto as variedades bravas como as mansas possuem estes componentes, sendo nestas últimas em teores inferiores, e as cascas encerram teores maiores que a da própria polpa da raiz. Estes componentes são característicos da mandioca. A ingestão ou a inalação do ácido cianídrico (HCN) pode levar a morte, pois este composto interfere na oxidase terminal, na cadeia respiratória. Isto ocorre devido à sua afinidade com o ferro, combinando-se com a hemoglobina do sangue para formar a ciano-hemoglobina (FEIDEN, 2001).

O limite fixado pela Organização Mundial da Saúde para os produtos elaborados com mandioca é da ordem de 5 mg kg-1 de peso vivo, baseado nos limites existentes nos compêndios médicos, estabelecidos de morte por inalação de HCN (CEREDA, 2001).

Segundo a Resolução n°. 20, de 18 de junho de 1986, do Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, os efluentes de qualquer fonte deverão apresentar teor limite de cianeto de 0,2 mg L^{-1} como citado por Barana (2000), portanto, a manipueira deve passar por um tratamento antes de ser liberada ao meio ambiente.

Parizotto (1999) também cita o problema da sazonalidade do processamento de mandioca. A maior produção ocorre entre os meses de abril e agosto, que é considerado o período de safra. Nesta época, surgem riscos de sobrecarga, devido ao grande volume de resíduos produzidos. Isto é agravado pelo fato de ser a época com a menor temperatura média do ano.

2.8 Flotação

O uso de flotação até recentemente era limitado aos processos de recuperação ou enriquecimento de minérios, sendo aplicada quando partículas em suspensão são muito pequenas, necessitando, portanto de microbolhas para serem carregadas até o topo da coluna, ou seja, um processo de separação de partículas suspensas em meio líquido baseado na propriedade da interface sólido-líquido. O processo de flotação é o inverso da sedimentação, no qual as partículas acumulam-se na interface líquido-gás das bolhas de ar, induzidas no meio líquido pelo borbulhamento de gás. As bolhas têm densidade menor que a da fase líquida e migram para superfície arrastando as partículas seletivamente aderidas, em função da afinidade da superfície da partícula com a fase gasosa. Devido à sua simplicidade operacional, o processo é utilizado para separar uma grande variedade de sólidos, principalmente minerais. Em resumo, a flotação é um processo de separação de sólido-líquido, que anexa o sólido à superfície de bolhas de gás fazendo com que ele se separe do líquido (FLOTAÇÃO, 2005).

Flotação, como a engenharia de minas prefere chamá-la, é um processo de separação de espuma. Em engenharia química, flotação é vista como uma operação unitária baseada na adsorção de partículas hidrofóbicas do mineral em suspensão aquosa nas bolhas de ar. É uma operação unitária simples, versátil, de baixo custo operacional muito utilizada na separação e concentração de partículas, principalmente minerais. As partículas dispersas na solução dentro da coluna é separada de modo seletivo, isto é possível devido a habilidade das

partículas hidrofóbicas em suspensão aquosa ligar-se as bolhas de gás as quais conduzem-nas para o topo da fase líquida devido ao seu poder de flutuação.

A flotação em coluna trata-se de uma operação rápida, apresenta um baixo custo em termos de investimento e operacional, pode ser realizada em grandes escalas, podendo ser utilizada na recuperação de sólidos valiosos, na redução de íons inorgânicos muito tóxico assim também como diminuir a quantidade de sulfactantes contido em rejeitos industriais e municipais, respectivamente.

A flotação é um processo que apresenta inúmeras vantagens em comparação à decantação, principalmente na eficiência de remoção de matéria orgânica do sistema, bem como em relação às propriedades do lodo gerado, de menor umidade e de mais fácil remoção.Na flotação, a escolha de uma vazão adequada de ar é necessária para promover uma maior eficiência de remoção de sólidos. Uma interação eficaz entre as bolhas de ar e as partículas induz a incorporação de ar dentro dos flocos de forma que esses flocos possuem uma menor densidade, principal fator pelo qual esses flocos tendem a flotação. Os flocos “compactos” que são formados quando a interação entre os flocos e as bolhas de ar é insuficiente, ao se estabilizarem, tendem à sedimentação por serem mais densos que a água (SENA, 2005).

A principal vantagem da flotação sobre a sedimentação é que as partículas muito pequenas, que se depositam lentamente, podem ser eliminadas mais facilmente e em menor tempo. As partículas que se encontram flotando são removidas mediante raspagem do sobrenadante. No processo de flotação podem ser adicionados reagentes químicos que aumentam a eficiência do processo (FLOTAÇÃO, 2005).

A primeira coluna utilizada em flotação foi patenteada no Canadá no início dos anos 60. O modelo dessas colunas às vezes é chamado de “coluna canadense”, no entanto devido a sua grande variação essas colunas são chamadas de colunas de flotação. A entrada da alimentação está situada a um terço do topo e as bolhas de gás normalmente são geradas por um dispersor colocado na base da coluna. As bolhas coletam as partículas flotáveis na seção da zona líquida, que por essa razão é chamada de zona de coleta. As partículas coletadas são transferidas para uma zona de espuma.

Na primeira metade do século passado à borracha natural de guayule (*Parthenium Argentatun Gray*) era produzida intermitentemente em escala comercial, usando

flotação para separar a borracha do bagaço. Em 1976 o governo mexicano em parceria com as indústrias de borrachas sintéticas, polpa e papel construíram uma planta piloto, onde se utilizava uma coluna de flotação, cuja finalidade era melhorar os processos de separação de partículas ou de tratamento de resíduos industriais (ENGLER, 1984 citado por AVELINO, 1997). Já Couillard e Gariepy (1990) utilizaram flotação para o tratamento de efluentes de matadouro de suínos e nesse caso os autores separaram as gorduras e o óleo dos efluentes por flotação, onde as concentrações residuais dessas gorduras e óleo foram de 4,4 e 5,2 mg mL^{-1} respectivamente. Bahr et al. (1991) estudaram o efeito da recuperação das células de *Hansenula polymorpha* utilizando coluna de flotação. Nesse estudo, essas células produzidas na fermentação foram recuperadas continuamente pelo uso de flotação em coluna. A solução vinda diretamente do meio de cultura alimentava a coluna na proximidade do topo da região de coleta e o ar na base.

Os processos de flotação são úteis na separação de uma grande variedade de espécies, tais como, substâncias moleculares, iônicas, microorganismos, partículas minerais existentes em uma solução. Esses processos são particularmente atrativos, principalmente em caso de separação envolvendo soluções muito diluídas, onde normalmente não é possível separar essas espécies pela maioria de outros processos (EVANS et al., 1970 citado por AVELINO, 1997).

Os esforços de pesquisa na área de flotação são justificados pela necessidade de produção e ou recuperação de produtos biológicos como, por exemplo: proteína e enzimas a partir de fermentação desses.

O sucesso da flotação depende principalmente da tendência com que essas substâncias que apresentam de atividade superficial têm de se concentrar na interface água-ar e na capacidade do sistema de flotação de selecionar os materiais hidrofóbicos que não apresentam superfícies ativas por meio de adsorção ou associação com essa interface (PRIESING, 1962 citado por AVELINO, 1997).

O tamanho e quantidade de bolhas de ar geradas são fundamentais para o bom desempenho do processo. Bolhas muito grandes causam turbulência no meio, impedindo o contato dessas com as partículas. De forma ideal, as bolhas de ar e as partículas devem ter tamanhos semelhantes, variando entre 10 e 200 micra. Abaixo de 10 micra a flotação é muito lenta e, pela hidrodinâmica do líquido, o contato entre bolhas e partículas é

mais difícil. Acima de 200 micra, as bolhas são grandes e causam turbulência no líquido. Sistemas de aeração inadequados comprometem o desempenho de toda a unidade de flotação, consistindo em uma das deficiências mais usualmente observadas nas unidades de flotação existentes (MIRANDA, 1994).

A Tabela 6 mostra os usos e os objetivos da flotação como processo unitário ou de pré-tratamento associado a outros métodos.

Tabela 6 - Resumo dos usos e objetivos da flotação em distintas áreas da Engenharia.

USOS DA FLOTAÇÃO	OBJETIVOS
Águas • abastecimento • lazer (lagos, rios e barragens)	• remoção de Fe, Mn, cor, Sólidos Solúveis Totais e turbidez • remoção de Sólidos Solúveis Totais, algas, turbidez, cor, óleos, etc.
Esgotos • pré-tratamento • pós-tratamento	• remoção de gorduras, Sólidos Solúveis Totais, particulados grosseiros (DBO insolúvel) • remoção de nutrientes (NH_3 e P), algas, cor, Sólidos Solúveis Totais e turbidez
Efluentes Industriais	• remoção de gorduras, Sólidos Solúveis Totais, particulados grosseiros (DBO insolúvel), fibras • remoção de nutrientes (NH_3 e P), algas, cor, Sólidos Solúveis Totais e turbidez, metais precipitados, óleos (emulsificado ou não), microorganismos, pigmentos, compostos orgânicos e macromoléculas • reúso ou reaproveitamento de águas de processo
Outros	• tratamento de minérios, celulose e papel, reutilização de tintas, plásticos, química analítica, etc.

Fonte: MATIOLO; RUBIO (2003)

Existem flotadores por ar dissolvido -FAD- (dissolved-air Flotation-DAF) e por ar induzido (Air Flotation).

Em sistemas DAF, o ar é dissolvido na água residual sob pressão de várias atmosferas, seguido por descompressão para a pressão atmosférica. Em sistemas pequenos, todo o fluxo pode ser pressurizado por meio de uma bomba até a pressão de 275 a 350kPa, com ar comprimido sendo adicionado na seção de bombeamento. Todo o fluxo é mantido em um tanque de retenção sob pressão para permitir que o ar se dissolva. O fluxo pressurizado é então admitido através de uma válvula redutora de pressão para o tanque de flotação, onde o ar é liberado na forma de pequenas bolhas por todo o volume do líquido.

Em unidades maiores, uma parte do efluente do DAF (15-20 %) é reciclado, pressurizado, e semi-saturado com ar. O fluxo de reciclo é misturado com o fluxo principal não pressurizado imediatamente antes da admissão ao tanque de flotação, onde o ar é liberado da solução em contado com a matéria particulada na entrada do tanque. Estes tipos de sistema tem sido usados principalmente no tratamento de efluentes industriais e na concentração de lodos. Já em sistemas de flotação por ar induzido, as bolhas são formadas pela introdução da fase gasosa diretamente na fase líquida através de um propulsor ou difusores. As bolhas e as partículas sólidas ligadas sobem a superfície para formar uma espuma, onde é removida.

De acordo com Miranda (1994), a adsorção de compostos ativos em interfaces líquido-gás permitiu o desenvolvimento de um método de concentração e separação de moléculas baseadas na diferença de atividade de superfície, recuperando albumina de sucos de batata e beterraba.

2.9 Hidrólise enzimática

Segundo a legislação brasileira, considera-se como amido a fração extraída da parte aérea de plantas e fécula a fração amilácea extraída de raízes tubérculos e rizomas.

Amido e fécula são polímeros de unidades de glicose,cujas ligações glicosídicas são do tipo α (alfa). Estas ligações podem ser facilmente hidrolisadas, quando comparadas com as do tipo β (beta, encontradas na celulose). Esta peculiaridade faculta ao amido um maior interesse para a sua utilização como substrato de processos biossintéticos. Em termos estruturais, o amido é um polímero composto (amilose e amilopectina, sendo esta

última forma ramificada) em concentrações diferentes em função de sua origem botânica. A amilose é de maior predominância, composta de unidades de glicose polimerizadas por ligações glicosídicas α – 1,4, de forma linear. A segunda fração, amilopectina, é um polímero de maior peso molecular, onde as unidades de glicose estão unidas por ligações α – 1,4 e α – 1,6 em configuração ramificada (LEONEL e CABELLO, 2001).

O amido apresenta diferentes propriedades conforme a origem botânica, notadamente na forma e tamanho dos grânulos, na proporção entre amilose e amilopectina, capacidade de absorção de água e temperatura de gelatinização (CABELLO, 1995).

As enzimas amilolíticas são catalisadoras da hidrólise de ligações dos tipos α–1,4 e α–1,6, encontradas nos polissacarídeos, recebendo a denominação de amilases. Estas enzimas oriundas de plantas, bactérias, fungos e animais e recebem classificação como α-amilases, β-amilases, amiloglucosidases, pupulanases e isoenzimas. Cada uma dessas enzimas possui um mecanismo diferenciado de catálise, o que resulta em produtos diferentes. As α-amilases, por exemplo, são endo-glicosidases que atuam em regiões internas do polissacarídeo afastadas da extremidade redutora, produzindo inúmeros tipos de oligassacarídeos. Por outro lado, as β-amilases hidrolisam o polissacarídeo na região externa do grupo não redutor, produzindo cadeias de baixo peso molecular em configuração do tipo beta.

As enzimas α-amilases não são capazes de clivar ligações α-1,4 próximas de ligações α-1,6. Desta forma, sua catálise resulta em cadeias com três e seis unidades de glicose, denominadas dextrina-limite, principalmente as maltotrioses e isomaltoses. As amiloglucosidases são consideradas exoenzimas (FUJII et al., 1988), por atuarem nas extremidades não redutoras. Assim, não tem ação sobre a estrutura helicoidal da amilose. Outra peculiaridade dessas enzimas, é que elas são produtoras de dextrinas, pois hidrolisam as ligações do tipo α-1,6 e α-1,4, fornecendo como produto final moléculas de D-glicose. Em processos de degradação de polissacarídeos, geralmente é utilizada uma endoenzima, a α-amilase, associada amiloglucosidase. Na hidrólise, espera-se que as primeiras formem moléculas menores de substrato facilitando assim a ação da amiloglucosidase. As pupulanases apresentam especificidade para hidrolisar somente ligações α-1,6 podendo atuar em conjunto com as amiloglucosidases, em substratos ricos em amilopectinas (CABELLO, 1995).

Para que a hidrólise de uma solução de amido hidratada possa ser completa, partindo-se de uma solução formada de água e amido, que ao final resultará em solução composta apenas por moléculas de D-glicose, que é definido como (DE) ou dextrose Equivalente igual a 100. Portanto quando a hidrólise não é total, esta solução formada é denominada xarope de glicose, sendo assim uma composição de carboidratos variáveis, que depende seguramente das condições do tratamento a que foi submetida essa suspensão de amido. O DE é empregado como medida do grau de hidrólise da suspensão. Os grânulos de amido insolúveis em água são mantidos unidos por ligações de hidrogênio no meio dos polímeros, amilose e amilopectina.

Assim que uma suspensão aquosa de amido é aquecida, as ligações enfraquecidas, permitem que os grânulos possam absorver água. Isto pode acontecer em diferentes faixas de temperatura. Para o amido de trigo, a temperatura de gelatinização é de 58 °C; ponto médio a 61 °C e final a 64 °C. Ao mesmo tempo em que ocorre a quebra das ligações de hidrogênio, ocorre o intumescimento do grânulo que libera cadeias de amilose e amilopectina. Assim, a solubilidade do amido tende a aumentar, com aumento paralelo da viscosidade e transparência das suspensões iniciais. Assim temos o processo de gelatinização. Nestas condições, as enzimas α-amilases aumentam a velocidade de hidrólise, em sistema de ataque múltiplo, cuja formação de complexo entre enzima e substrato, dará origem às primeiras clivagens. Parte da cadeia será liberada e a parte remanescente continuará complexada com a enzima quando várias ligações α-1,4 serão hidrolisadas até a dissociação do sítio da enzima (CABELLO, 1995).

Enzimas comerciais estão presentes no mercado brasileiro, como exemplos tem-se as comercializadas pela NOVO NORDISK S/A. Uma delas, utilizada para a hidrólise de amido, é a Termamyl 120 L que é de forma líquida, composta por uma α-amilase notavelmente termo-estável e produzida por uma cepa selecionada de *Bacillus licheniformis*. Segundo a Novo (1995) essa enzima é uma endoamilose que hidrolisa encadeamentos 1-4-α-glucosídeos em amilose e amilopectina, em temperaturas na faixa de 93 °C, quando o amido será decomposto em dextrinas e oligossacarídeos solúveis. Sua atividade declarada é de cerca de 120 KNU/g (KNU, Kilo-NOVO-Alfa-amilase-Unit), sendo que uma unidade corresponde à quantidade de enzima necessária para hidrolisar 5,26 g de amido por hora. Para produção de

álcool, esta enzima é normalmente utilizada para diluir o amido, ou seja, degradar o amido em dextrinas solúveis e oligossacarídeos.

Já a enzima AMG 400L (amiloglucosidase) é de forma líquida sendo uma exoglucosidase α-1,4 (glucoamilase) obtida através da fermentação submersa de uma cepa selecionada de *Aspergillus niger*. Denominada tecnicamente por glucohidrolase 1,4 α-D glucano. De acordo com a NOVO (1981) esta enzima catalisa ligações α-1-4 e α-1-6 do amido, onde durante a hidrólise eliminam-se gradualmente as unidades de glucose do extremo no redutor da molécula do substrato. A velocidade de hidrólise depende do tipo de ligação e da longitude da cadeia: as ligações α-1-4, se hidrolisam mais facilmente que as ligações α-1-6, porém a maltotriose, e especialmente a maltose, hidrolisam-se a uma velocidade mais lenta que os oligossacarídeos. Sua atividade (Novo amiloglucosidase unit, AGU) é definida como a quantidade de enzima necessária para hidrolisar 1 micromol de maltose por minuto, sob condições padrão de temperatura (60 °C).

2.10 Fermentação

Na produção industrial de álcool e aguardentes, o microorganismo mais usado no processo de fermentação é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Nas grandes indústrias produtoras de etanol são usadas leveduras de panificação, prensadas e secas ou leveduras selecionadas, com tolerância a altos teores de etanol e com boa velocidade de fermentação (BELLUCO, 2001).

As leveduras são organismos eucariotos e suas estruturas correspondem basicamente àquelas de outras células eucarióticas. As células são esféricas, elípticas ou cilíndricas, variando grandemente em suas dimensões. A reprodução ocorre por gemação, esporulação ou fissão, sendo mais comum a gemação ou brotamento (LIMA et al., 2001).

Segundo Ribeiro et al., (1987), as células de leveduras apresentam necessidades nutricionais durante o processo fermentativo, as quais influenciam diretamente na multiplicação e no crescimento celular e também na eficiência da transformação de açúcar em álcool. As leveduras são capazes de assimilar, mono, di e trissacarídeos e como são aeróbios facultativos, os produtos finais da metabolização dos açúcares irão depender das condições ambientais em que ela se encontra. Uma fração do açúcar é transformada em

biomassa, CO_2 e H_2O em aerobiose, a maior parte é convertida em etanol e CO_2 em anaerobiose (fermentação alcoólica). Juntamente com o etanol e CO_2, o metabolismo anaeróbio permite a formação e excreção de glicerol, ácidos orgânicos (succínico, acético, pirúvico e outros), álcoois superiores, acetaldeídos, acetoína, etc e simultaneamente ocorre o crescimento das leveduras. Estima-se, que 5 % do açúcar metabolizado pela levedura seja desviado para gerar tais produtos secundários da fermentação.

Na Tabela 7 outros produtos da fermentação alcoólica, foram metabolizadas em 100g de glicose, por vários autores e fontes distintas para diferentes eficiências fermentativas.

Tabela 7 – Proporção dos diversos produtos da fermentação alcoólica, em g $100g^{-1}$ de glicose metabolizada, de acordo com várias fontes e para diferentes eficiências fermentativas.

Produto da fermentação	**Pasteur**	**Jackman, 1987**	**Basso et al., 1996**
	95 %	**90 –95 %**	**85-92 %**
Etanol	**48,5**	**45,0-49,0**	**43,0-47,0**
Gás carbônico	**46,4**	**43,0-47,0**	**41,0-45,0**
Glicerol	**3,3**	**2,0-5,0**	**3,0-6,0**
Ácido succínico	**0,6**	**0,5-1,5**	**0,3-1,2**
Ácido acético	**-**	**0,0-1,4**	**0,1-0,7**
Óleo fúsel	**-**	**0,2-0,6**	**-**
Butilenoglicol	**-**	**0,2-0,6**	**-**
Biomassa (massa seca)	**1,2**	**0,7-1,7**	**1,0-2,0**

Fonte: LIMA et al., (2001)

A fermentação alcóolica de açúcares fermentescíveis na presença de leveduras obedece à ordem seqüencial de reações metabólicas da via de Embden - Meyerhof - Parnas (LIMA et al., 2001).

O fenômeno como um todo pode ser representado pela equação de Gay - Lussac, que serve de base para cálculos de eficiência:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

O balanço de massa teórico indica que 1 mol de glicose é convertida a 2 moles de etanol e 2 moles de gás carbônico, que em termos mássicos seria:

$$180g \rightarrow 92g + 88g$$

Com um rendimento teórico de 51,1 % sobre a massa da glicose.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A parte experimental dessa pesquisa foi realizada no laboratório de processos no CERAT - Centro de Raízes e Amidos Tropicais/UNESP, Campus de Botucatu – SP, onde foram conduzidos os ensaios de flotação e determinados a maioria dos parâmetros necessários para se avaliar a eficiência do tratamento.

3.1 Matéria-prima

A manipueira foi coletada para os ensaios na Farinheira Plaza, localizada no município de Santa Maria da Serra – SP.

Os cultivares de mandioca processadas na empresa Plaza durante o período de coleta de amostras foram: IAC 13, IAC 15.

3.1.1 Coleta e armazenamento da matéria-prima

A manipueira foi coletada diretamente abaixo das prensas de massa ralada de mandioca na fábrica de farinha, em seguida à coleta, o resíduo líquido foi acondicionado em galões de 20 litros e transportados ao laboratório do CERAT, onde amostras foram retiradas para análises. O restante foi imediatamente refrigerado a 5 °C em câmara fria e utilizada no máximo em 3 dias.

3.1.2 Caracterização da matéria-prima

As análises de caracterização da manipueira foram: pH, cianeto total, lipídeos, açúcares totais, umidade, amido, fibras, cinzas, acidez titulável, carboidratos e proteína, conforme metodologias descritas no item 3.3.

3.2 Colunas de Flotação

Dois tipos de sistema de flotação foram construídos. A primeira coluna de flotação por ar dissolvido (Figura 11) foi construída em tubo de PVC com capacidade de 4 L, diâmetro externo de 100 mm, diâmetro interno de 97,3 mm e 700 mm de altura, sendo conectado na base da coluna uma válvula T de entrada de água despressurizada e manipueira. Numa altura de 550 mm em relação à base foi conectada uma saída de efluente e um coletor de espuma fixado no topo da coluna. A câmara de pressurização de água foi construída em aço inox com capacidade de 3 L, com diâmetro externo de 100 mm, altura de 650 mm e uma vazão mínima de água pressurizada de 280 mL min^{-1}, com pressão de saturação de ar fornecido por um compressor com capacidade de 5 kgf cm^{-2}.

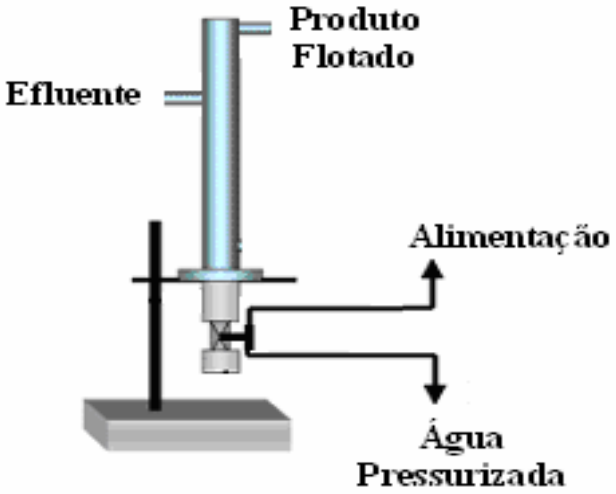


Figura 11 - Piloto de uma coluna de flotação por ar dissolvido

Já a segunda coluna de flotação por ar induzido (Figura 12) foi construída em tubo de resina acrílico transparente com capacidade de 2,4 L, diâmetro interno

de 53,2 mm, diâmetro externo de 59,75 mm e 1000 mm de altura, sendo conectada a 850 mm da base do tubo uma entrada de manipueira e a 100 mm uma saída de efluente. Um filtro de vidro sinterizado (G4) com tamanho médio de poro de $10x10^{-6}$ a $15x10^{-6}$ m foi instalado como um distribuidor de ar comprimido no fundo da coluna, gerando desta maneira microbolhas de ar no líquido.O coletor de espuma foi feito em PVC com uma altura de 70 mm e diâmetro externo de 152,4 mm 59,75 mm de diâmetro interno que corresponde ao diâmetro externo da coluna, sendo conectado ao topo da coluna para coletar a espuma gerada.

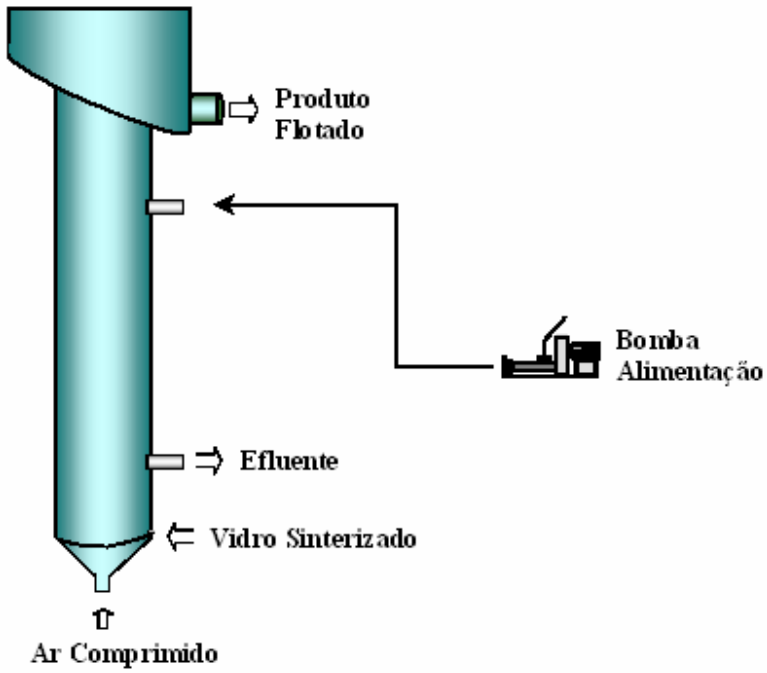


Figura 12 – Piloto de uma coluna de flotação por ar induzido

3.3 Metodologia Analítica

3.3.1 Teor de umidade pelo método de secagem em estufa

Foi determinada com a perda de peso da amostra, quando aquecida a 105°C, segundo o método descrito pela AOAC (1975).

3.3.2 Determinação de pH da manipueira

Determinado por pH-metro digital, onde o valor era lido no display do aparelho, conforme método descrito pela AOAC (1975).

3.3.3 Determinação do teor de amido

O teor de amido foi determinado pelo método enzimático de Somogy (1945) e Nelson (1944) e AOAC (1975), conforme equação a seguir:

% amido (base úmida) = (% Açúcares Totais - % Açúcares Solúveis) x 0,9

3.3.4 Determinação do teor de fibras

O teor de fibras foi determinado através de digestão com H_2SO_4 e NaOH em bloco digestor para fibras, conforme metodologia descrita por AACC (1975).

3.3.5 Determinação do teor de cinzas

Foram determinadas através da calcinação das amostras a 550 (±30) °C durante 2 horas, segundo o método descrito por AOAC (1975).

3.3.6 Determinação do teor de proteínas

Foi determinado usando fator 6,25 para o cálculo de proteína total, pelo método Micro-Kjeldhal descrito por AOAC (1975).

3.3.7 Determinação do teor de lipídeos

Foram determinados pelo método Bligh dyer, onde a extração é realizada a frio utilizando três solventes metanol-clorofórmio-água, conforme descrito por Bligh; Dyer (1959) e Cecchi (1999).

3.3.8 Determinação do teor de cianeto livre e total

Foram determinadas através da metodologia descrita por Essers (1993), na qual foi possível determinar o teor de cianeto total (representado na forma de linamarina

mais o cianeto que já foi hidrolisado e conseqüentemente separado da molécula), e o teor de cianeto livre (teor de cianeto já separado da molécula de linamarina).

3.3.9 Determinação de açúcares totais

Foram determinadas através do método de Somogy (1945) e Nelson (1944), onde representa o conteúdo total de açúcares redutores, mais a sacarose e outros possíveis açúcares solúveis presentes na amostra.

3.3.10 Determinação de acidez titulável

Realizada por titulação com solução padronizada de NaOH a 0,1N até atingir pH 8,2 a 8,3 em pH-metro, sendo o valor expresso em ml de NaOH conforme, descrito por AOAC (1975).

3.3.11 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Metodologia baseada na proposta da CETESB (1985) como adaptação do método clássico, onde a matéria orgânica é oxidada pelo dicromato, transformando-se em ácido crômico através de aquecimento. Neste método a dosagem é feita por colorimetria.

3.3.12 Taxa de Remoção

A taxa de remoção foi calculada conforme equação a seguir para os seguintes componentes: proteína, matéria graxa, cianeto e açúcares totais,

$$\text{Taxa de remoção (\%)} = \frac{\text{massa do efluente}}{\text{massa total da manipueira}} \times 100;$$

onde,

massa = densidade x volume.

As densidades das amostras foram determinadas pelo método do picnômetro e calculadas conforme equação a seguir:

$$\text{Densidade } (\rho) = \frac{\text{massa da amostra (manipueira / efluente)}}{\text{massa da água}} \times \rho_{\text{água}}^{t^{\circ}C}$$

3.4 Planejamento Experimental

A pesquisa foi realizada no Laboratório de Processos do CERAT/UNESP, onde foram realizadas as análises físico-químicas para caracterização da manipueira e posteriormente foram realizados os ensaios de flotação, direcionou os ajustes a serem aplicados às variáveis. Os dados em cada um dos grupos de ensaios foram analisados estatisticamente para avaliação dos efeitos do tratamento aplicado no rendimento do processo. O método foi análise por superfície de resposta usando programa computacional denominado STATISTICA versão 5.0. As análises das amostras dos ensaios foram realizadas em triplicata. Foram realizados ainda testes de hidrólise enzimática, seguida de fermentação e determinação de álcool formado.

3.4.1 Primeiro conjunto de ensaios

Foi realizado um experimento para avaliar qual o melhor sistema de flotação (ar dissolvido ou ar induzido), a ser implantado nos testes posteriores. A temperatura (23 °C) foi considerada a mesma para os dois ensaios, porém a vazão utilizada para o ensaio com ar dissolvido foi de 280 mL min^{-1} de água pressurizada e 560 mL min^{-1} para a entrada de manipueira. Já no ensaio de ar induzido à vazão de entrada de manipueira foi de 460mL min^{-1}, a pressão do ar comprimido não foi possível medir devido à mesma ter sido muito baixa.

3.4.2 Segundo conjunto de ensaios

Foi realizado um segundo experimento com o melhor sistema de flotação com o objetivo de avaliar as melhores condições de trabalho com o flotador em relação as variáveis dependentes quais sejam: concentração de açúcares totais, concentração de proteínas e concentração de matéria graxa. As variáveis independentes foram: temperatura e vazão.

Os ensaios foram realizados de acordo com o descrito nas Tabelas 8 e 9 a seguir:

Tabela 8 - Valores reais das variáveis independentes e níveis de variação para o processo de flotação no conjunto de ensaios

Variáveis independentes	Unidades	Código	Níveis			
			a	b	c	d
Temperatura	°C	T	23	28	33	38
Vazão	ml min^{-1}	V	120	220	320	420

Tabela 9 - Valores codificados dos níveis utilizados em cada ensaio no conjunto de ensaios

Ensaios	**T**	**V**
01	a	a
02	a	b
03	a	c
04	a	d
05	b	a
06	b	b
07	b	c
08	b	d
09	c	a
10	c	b
11	c	c
12	c	d
13	d	a
14	d	b
15	d	c
16	d	d

3.4.3 Terceiro conjunto de ensaios

Baseado na análise dos resultados do segundo conjunto de ensaios foi realizado um terceiro com o objetivo de confirmar as melhores condições operacionais a serem aplicadas ao flotador.

3.5 Ensaios nos flotadores contínuos em escala piloto

3.5.1 Condicionamento das amostras para os ensaios

As amostras foram retiradas da refrigeração, à medida que cada ensaio foi realizado. Foram homogeneizadas e posteriormente determinado o pH e foi ajustado para 4,8 para todos os ensaios, utilizando ácido sulfúrico 2N. Devido à temperatura estar a 5 °C, as amostras foram aquecidas em banho-maria até atingirem a temperatura desejada para cada ensaio.

3.5.2 Flotação por ar dissolvido

A coluna (Figura 13) foi carregada com manipueira em temperatura ambiente (23 °C), por uma bomba peristáltica Máster Flex modelo console Drive com vazão de 560 mL min^{-1}.

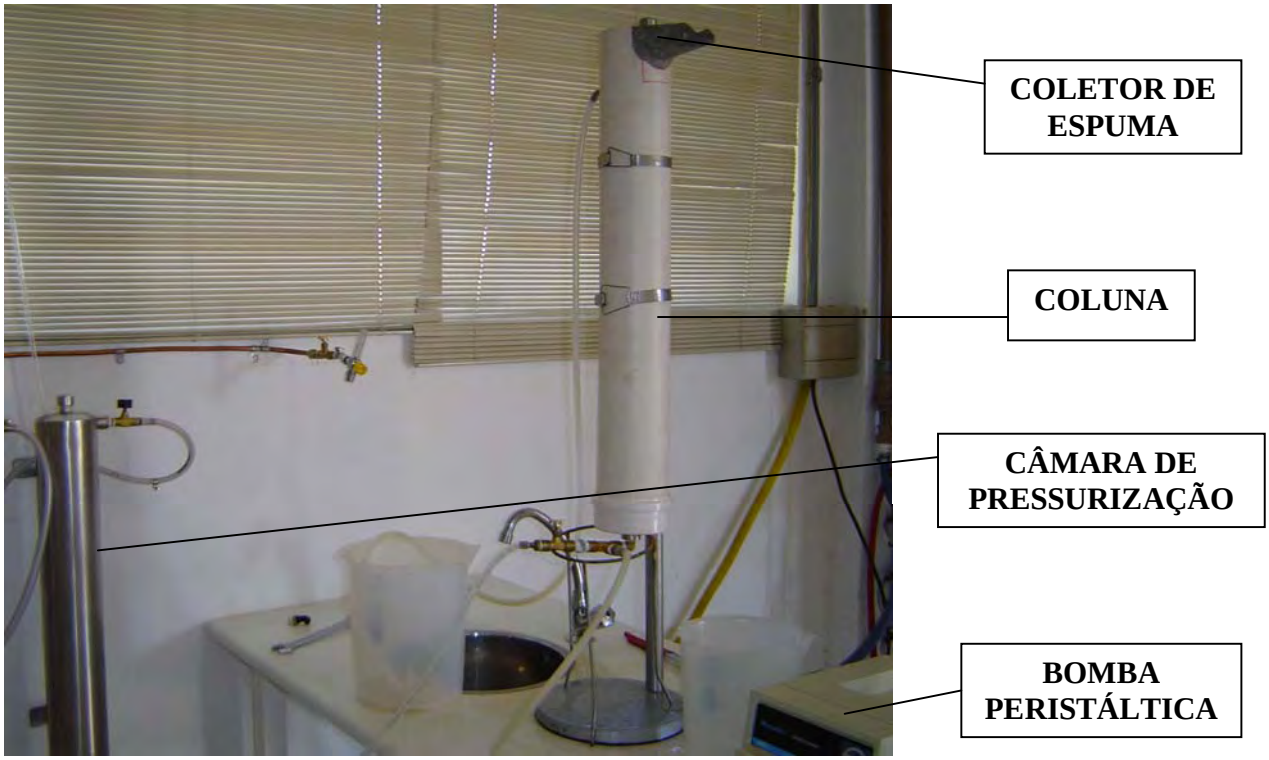


Figura 13 - Coluna de flotação por ar dissolvido utilizado no projeto

Após atingir uma altura de 650 mm, foi aberta a válvula de entrada de água pressurizada bem como a saída de efluente. O sistema em fluxo contínuo teve um tempo fixado de 2 horas, após este tempo, o efluente gerado foi homogeneizado e armazenado para posterior análise em freezer a -20 °C, o mesmo ocorreu com o flotado. Neste sistema a água foi bombeada até a câmara de pressurização. Na câmara de pressurização, foi injetado ar

comprimido e a pressão controlada por um manômetro (5 kgf cm^{-2} de pressão). Após a água ser saturada com ar, foi injetada na parte inferior da coluna através de uma válvula. A vazão de água saturada foi fixa em 280 mL min^{-1}.

3.5.3 Flotação por ar induzido

A coluna (Figura 14) foi carregada por uma bomba peristáltica Máster Flex modelo console Drive, onde a vazão e a temperatura foram variadas conforme o tratamento. Após a coluna estar cheia, a válvula de ar comprimido foi aberta e o mesmo foi disperso como microbolhas pelo distribuidor, a saída de efluente também foi aberta. O sistema em fluxo contínuo teve um tempo fixado de 2 horas, após este tempo, o efluente gerado foi homogeneizado e armazenado para posterior análise em freezer a -20 °C.

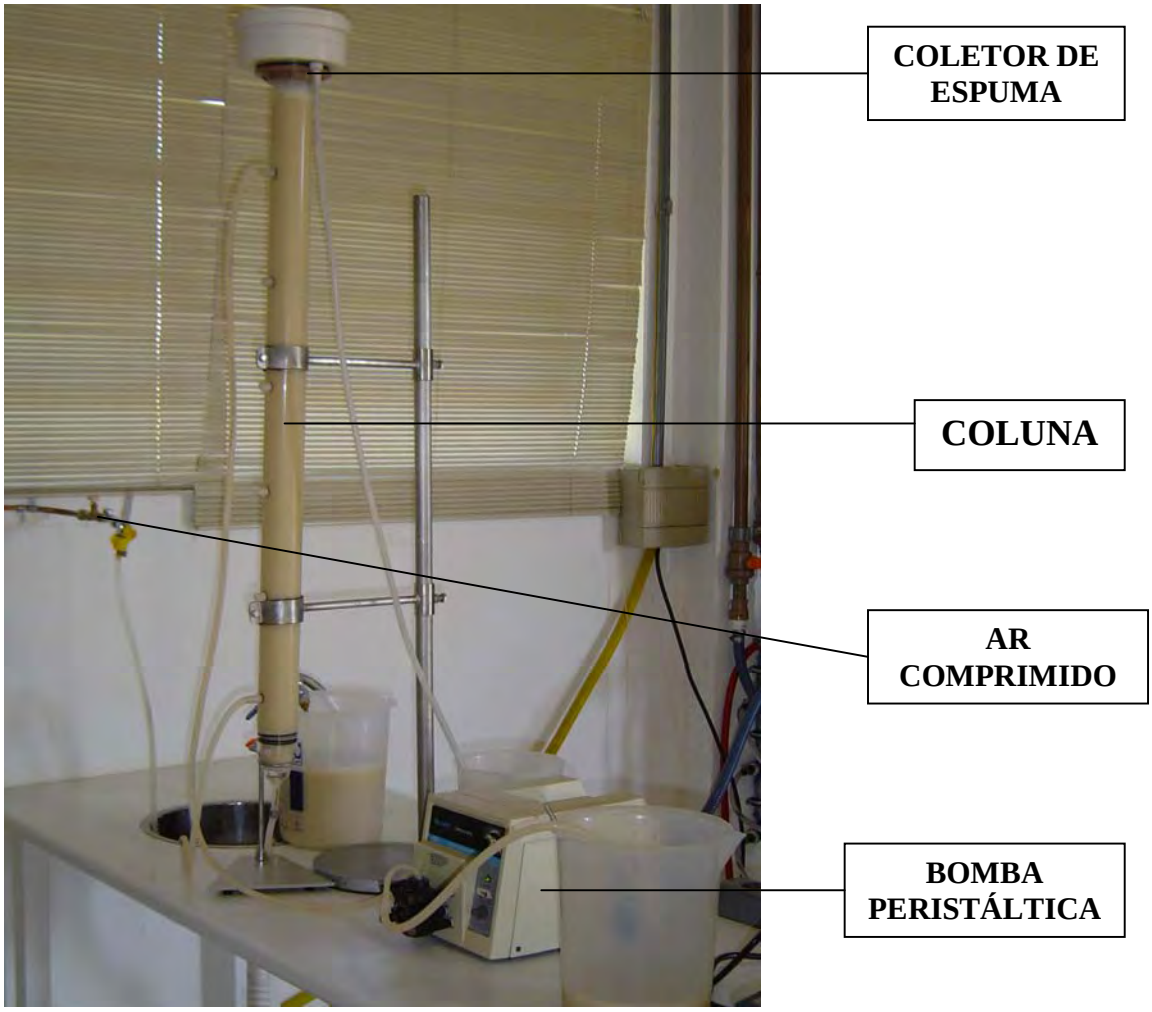


Figura 14 - Coluna de flotação por ar induzido utilizado no projeto

3.6 Ensaio de hidrólise enzimática para o efluente gerado durante o processo de flotação

Foram efetuados dois ensaios de hidrólise enzimática utilizando: manipueira e o efluente gerado após o processo de flotação.

A hidrólise foi realizada em escala de bancada, em erlenmeyers de 500 mL, em banho-maria equipado com sistema de agitação, controle de temperatura e aquecimento. Em cada um dos erlenmeyers foram adicionados 200 mL de amostra, hidróxido de sódio (NaOH) 2N para correção do pH a 6,0 e 50 µL de enzima Termamyl 120 L, levados ao banho-maria a 90 °C, após decorrer 2 horas, os erlenmeyers foram resfriados, e o pH ajustado com solução tampão acetato 4,8, adicionou-se 20 µL da enzima amiloglucosidase (AMG 400L) e encubado em agitador a 60 °C com agitação constante por 30 horas e em seguida foi avaliado o brix. Os ensaios foram realizados em quadruplicata. O hidrolisado foi avaliado por cromatografia líquida para determinação dos açúcares formados durante a hidrólise e para determinar a concentração do hidrolisado.

3.7 Determinação da concentração de açúcares

As concentrações de açúcares foram determinadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HP série 1100), empregando-se as seguintes condições: guarda coluna da BIO RAD n° 1250131; coluna BIO RAD AMINEX HPX-87P (300 x 0,5 mm); temperatura da coluna 80 °C; detector de índice de refração (IR); eluente água destilada e filtrada em coluna de troca iônica e filtrada em filtro de polietileno 0,45 µm de poro em seguida desgaseificada devidamente em banho de ultra-som; fluxo de 0,6 mL min^{-1}; volume da amostra injetada 20 µL. As amostras após devidamente filtradas em filtro de membrana (DURAPORE) em PVDF, 0,22 µm de poro, 13 µm de diâmetro, hidrofílica, branca e lisa.

3.8 Ensaio de fermentação alcoólica

O hidrolisado preparado conforme item 3.6 foi utilizado como substrato no processo de fermentação alcoólica, sendo inoculado com levedura fresca *Saccharomyces cerevisiae*, na proporção 4% m/v, ou seja, 8 gramas de fermento fresco para 200 mL de hidrolisado. O material homogeneizado foi agitado a 150 rpm a uma temperatura de 28 °C, os ensaios foram realizados em quadruplicata. Após 46 horas o material foi centrifugado e o vinho fermentado foi reservado para verificação da concentração de álcool produzido em análise cromatográfica.

3.9 Determinação da concentração de álcool

As concentrações de álcool foram determinadas em cromatógrafo líquido de alta eficiência (HP série 1100), empregando-se as seguintes condições: guarda coluna da BIO RAD n° 1250131; coluna BIO RAD AMINEX HPX-87H (300 x 7,8 mm); temperatura da coluna 65 °C; detector de índice de refração (IR); solução de ácido sulfúrico a 0,006 M, eluente água destilada e filtrada em coluna de troca iônica e filtrada em filtro de polietileno 0,45 µm de poro em seguida desgaseificada devidamente em banho de ultra-som; fluxo de 0,8 mL min^{-1}; volume da amostra injetada 20 µL. As amostras após devidamente filtradas em filtro de membrana (DURAPORE) em PVDF, 0,22 µm de poro, 13 µm de diâmetro, hidrofílica, branca e lisa.

Para facilitar a compreensão dos processos, a Figura 15 apresenta a seguir o diagrama das seguintes etapas no projeto.

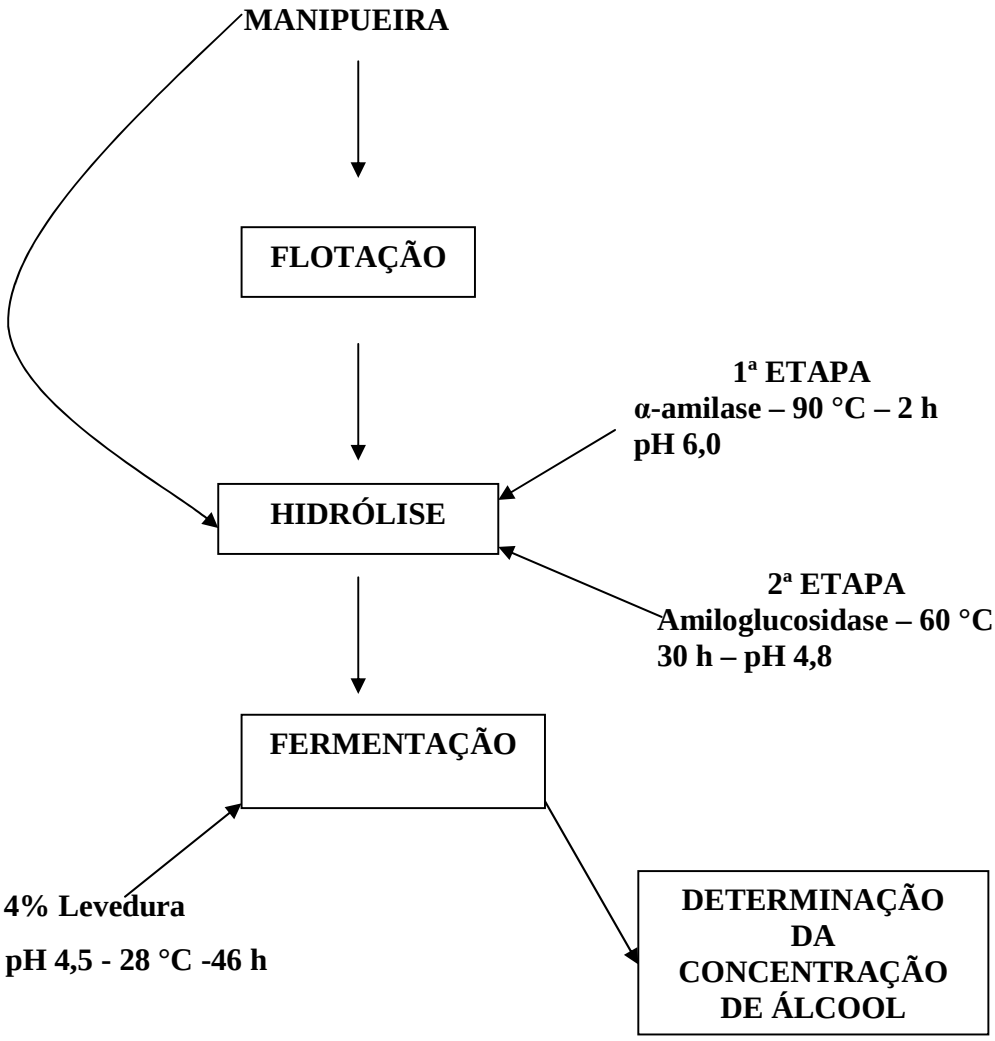


Figura 15 – Diagrama indicativo das etapas seguidas durante o projeto

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados ensaios para conhecer o comportamento da manipueira nos flotadores pilotos construídos para a pesquisa. Após os ensaios de flotação ocorreram os ensaios de hidrólise no efluente e na manipueira que posteriormente foram utilizados como substrato num ensaio de fermentação alcoólica.

4.1 Caracterização da matéria-prima

A composição química da manipueira é variável, dependendo da variedade da mandioca utilizada, que por sua vez está correlacionada com as condições climáticas e de solo do local onde é cultivada. O teor de cianeto, amido e da carga orgânica depende muito do processamento industrial. Cereda (1994) observou resultados semelhantes aos obtidos na amostra analisada neste estudo conforme mostra a Tabela 10.

Com relação ao teor de amido e a concentração de cianeto, observou-se valores abaixo dos relatados na literatura, provavelmente, devido às variações naturais, como cultivar, idade fisiológica, clima, solo, etc., tais alterações são bastante comuns em caracterizações biológicas. O teor de umidade, proteína, cinzas, pH, fibras e matéria graxa encontrados no material diferem pouco dos valores citados por Cereda (2001), embora os teores de matéria graxa sejam inferiores e pH sejam superiores aos citados na literatura Isto pode ocorrer também em função da eficiência operacional dos processos industriais, e das variações já citadas.

Tabela 10 – Valores médios das análises químicas da manipueira coletada na empresa Plaza e valores correspondentes observados na literatura

Componentes	**Valores medidos**	**CEREDA (2001)**
Umidade (%)	94,31	92,77
Açúcares Totais (%)	2,08	2,93
Amido (%)	1,17	9,42
Matéria graxa (%)	0,24	0,50
Cinzas (%)	0,73	0,54
Proteína (%)	1,19	1,22
Fibra (%)	0,35	0,30
Cianeto Total (ppm)	114,2	463,76
pH	5,91	6,27
DQO mg L^{-1}	55,1	-
Acidez titulável (%)	4,45	3,27

Pode-se observar pelos dados da Tabela 10 que o efluente apresenta uma elevada carga orgânica, expressa em 55,1 mg L^{-1} de DQO, porém com valores muito diferentes nos teores de amido e isso se deve à utilização de tecido filtrante especial na prensagem na indústria onde foram coletadas amostras de manipueira. A redução nas perdas de amido indicam melhorias no processo de produção.

4.2 Ensaios de Flotação

4.2.1 Resultados do primeiro conjunto de ensaios

No primeiro conjunto de ensaios foram realizados dois testes como descrito no item 3.5.1 em Material e Métodos. Através das análises, cujos resultados estão expostos na Tabela 11, foi possível verificar que não houve diferenças em relação à recuperação de proteínas, amidos e matéria graxa nos dois sistemas de flotação para o material analisado (manipueira). Porém no processo de flotação por ar dissolvido, a manipueira acaba

sendo diluída e para a posterior utilização como substrato no processo fermentação, este fato seria indesejável, pois o ajuste da concentração exigiria custos que poderiam inviabilizar o processo. A preocupação com o meio ambiente e, em especial, com o uso dos recursos hídricos tem levado a uma valorização da água como bem de consumo e o processo onde se busca minimizar o seu descarte como resíduo.

Tabela 11 – Valores médios obtidos nos ensaios de flotação por ar induzido e ar dissolvido

	Flotação					
	Ar induzido			**Ar dissolvido**		
	Manipueria	**Efluente**	**Flotado**	**Manipueira**	**Efluente**	**Flotado**
Proteína (%)	1,19	1,32	2,11	1,05	0,745	1,02
Amido (%)	1,17	3,51	0,77	2,54	2,26	0,58
Matéria Graxa (%)	0,24	1,18	1,76	0,35	0,34	0,46

4.2.2 Resultados do segundo conjunto de ensaios

Analisando os dados da Tabela 11 observa-se que o amido não é removido no flotado, e que quase totalmente encaminhado ao efluente. Isto ocorreu nos dois sistemas de flotação.

As proteínas e matérias graxas são mais eficientemente separadas no processo por ar induzido do que no ar dissolvido e isto indica que estas substâncias podem ser separadas com maiores rendimentos neste tipo de processo físico. Estes resultados indicam que o processo por ar induzido seria o mais adequado a manipueira.

Considerando os resultados realizados no primeiro conjunto de ensaios foi realizado o segundo conjunto ensaios. Considerando o dimensionamento do piloto de bancada, foi verificado que a vazão mínima do afluente manipueira ao flotador deveria ser no mínimo de 120 mL min^{-1}. Os valores obtidos para cada ensaio estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores médios das variáveis dependentes observados nos ensaios realizados no segundo conjunto de ensaios

Ensaio	**Açúcares (%)**		**Matéria Graxa (%)**		**Proteína (%)**		**Cianeto total (ppm)**	
Manipueira	4,8		0,24		1,19		114,24	
	Eflu.	Flot.	Eflu.	Flot.	Eflu.	Flot.	Eflu.	Flot.
01	0,91	0,87	1,385	1,31	1,22	1,30	92,5	104,6
02	0,27	0,25	0,436	0,34	1,16	1,29	94,2	101,6
03	3,16	0,23	1,195	0,46	1,01	1,38	101,7	86,2
04	0,72	0,81	0,876	0,30	1,13	1,18	105,4	91,7
05	0,84	1,10	0,461	0,37	1,18	1,32	94,6	81,7
06	1,52	1,43	0,933	0,27	1,22	1,35	68,6	87,7
07	1,11	1,45	0,784	0,44	1,18	1,36	70,2	69,4
08	0,47	1,80	0,544	0,34	1,26	1,26	83,6	77,5
09	0,54	2,17	0,772	0,55	1,27	1,56	69,3	83,4
10	2,20	0,56	0,340	0,92	1,23	1,42	76,8	83,8
11	1,81	1,86	0,452	0,66	1,20	0,91	67,6	73,2
12	1,09	1,26	1,075	0,97	1,24	1,71	79,8	69,2
13	1,47	1,44	1,184	1,76	1,19	2,01	88,7	63,4
14	1,32	1,39	0,414	1,07	1,20	1,67	83,8	83,7
15	1,19	1,38	0,868	1,58	1,19	1,85	99,6	86,4
16	0,93	1,34	0,574	1,21	1,17	1,56	91,9	83,2

Analisando os dados da Tabela 12, observa-se uma grande variação nas concentrações de açúcares, matéria graxa, proteínas e cianeto obtido no flotado em função das variações especificadas no planejamento experimental. Com relação aos açúcares, obviamente deseja-se que se apresente em concentrações mínimas no flotado. O inverso ocorre com as concentrações de proteínas e matéria graxas que quanto mais elevada forem, maior o potencial de utilização do flotado.

De acordo com Miranda (1994), a adsorção de compostos ativos em interface líquido–gás permite o desenvolvimento de um método de concentração e separação de moléculas. Este método, denominado fracionamento em colunas de bolhas e espuma, se

baseia na formação de uma coluna de espuma sobre a fase líquida através da passagem contínua de gás na parte inferior da coluna. As moléculas de maior atividade de superfície adsorvem na interface e são carregadas até a parte superior onde promovem a formação de espuma, o que resulta em um efeito de concentração. Na Figura 16 podemos observar nitidamente a separação das fases através do processo de flotação.

Figura 16 – Amostras de efluente e flotado após o processo de flotação

Dos valores expostos na Tabela 12, um conjunto de gráficos de superfície de respostas permitiu visualizar os efeitos das variáveis independentes, temperatura e vazão nas variáveis dependentes açúcares totais no efluente, matéria graxa no efluente e proteína no efluente.

4.2.2.1 Valores de concentração de açúcares totais no efluente e flotado obtidos no processo de flotação em função da temperatura e vazão

A Figura 17 ilustra os efeitos sobre a manipueira, em relação ao teor de açúcares totais no efluente em função da vazão e da temperatura.

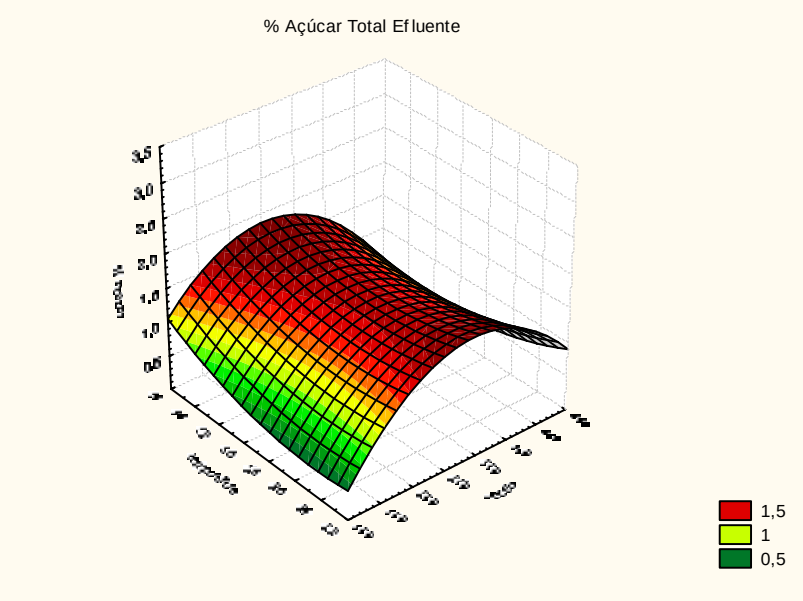


Figura 17 –Superfície de resposta para valores de açúcares totais no efluente em função da temperatura e vazão

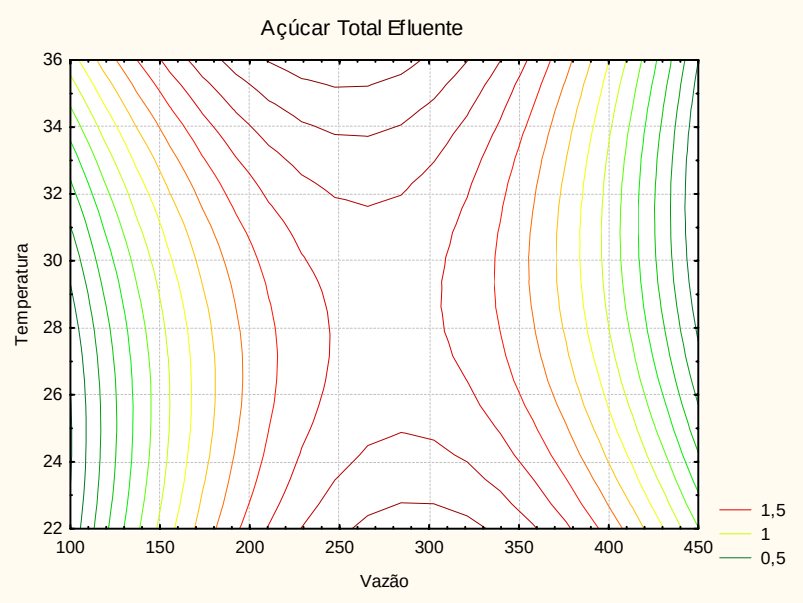


Figura 18 – Planta contorno para valores de açúcares totais no efluente em função da temperatura e vazão

Analisando o gráfico da Figura 17 e 18 observa-se que vazões entre 200 e 350 mL min^{-1} e na faixa de temperatura ensaiada de 22 a 36 °C, apresentou respostas desejáveis, ou seja, os maiores teores de açúcares totais no efluente.

As Figuras 19 e 20 mostram os efeitos sobre a manipueira em relação à concentração de açúcares totais no flotado em função da vazão e da temperatura.

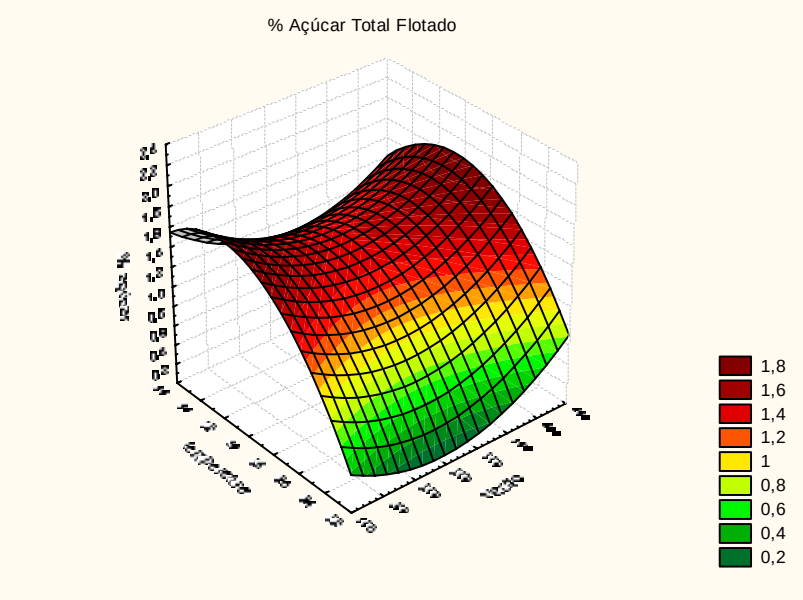


Figura 19 – Superfície de resposta para valores de açúcares totais no flotado em função da temperatura e vazão

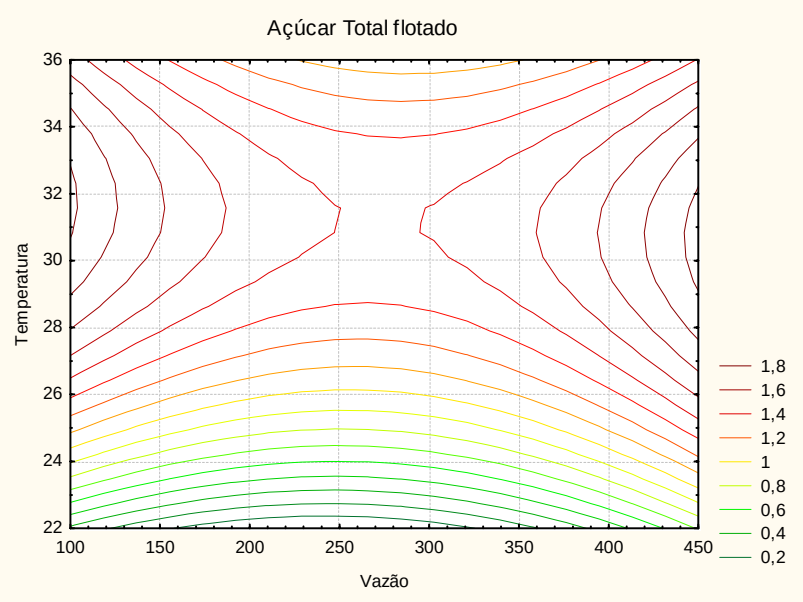


Figura 20 – Planta contorno para valores de açúcares totais no flotado em função da temperatura e vazão

Analisando o gráfico das figuras 19 e 20 observa-se que as respostas desejáveis, ou seja, as menores concentrações de açúcares totais ocorreram em baixos valores de temperatura, 22 a 24 °C e na faixa de vazão entre 120 a 420 mL min^{-1}. Fazendo a intersecção entre os gráficos da figura 18 e 20, ocorreu região onde as respostas seriam as mais desejáveis quais sejam: maiores concentrações de açúcares no efluente com menores no flotado. Esta seria, vazão entre 200 e 350 mL min^{-1} e temperatura entre 22 a 24 °C.

4.2.2.2 Valores de concentração de matéria graxa no efluente e flotado obtidos no processo de flotação em função da temperatura e vazão

A Figura 21 mostra os efeitos sobre a manipueira, em relação ao teor de matéria graxa em função da vazão e da temperatura.

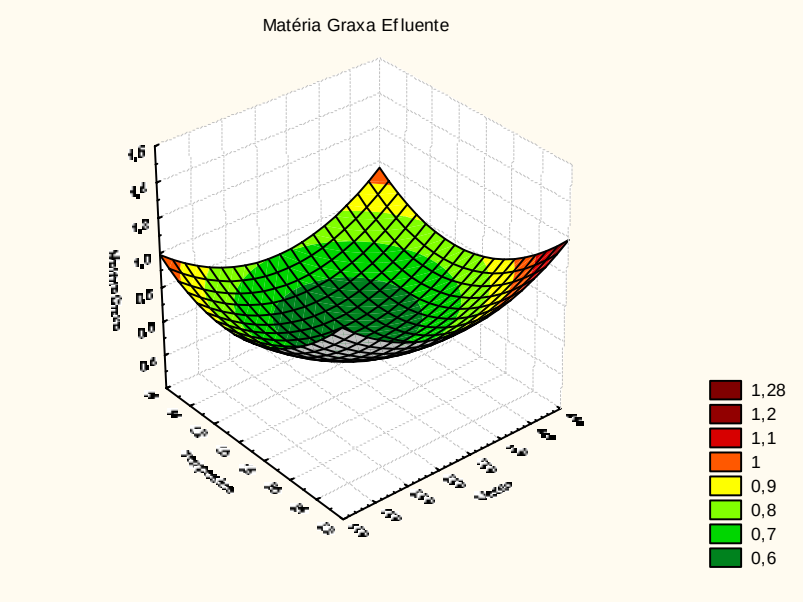


Figura 21 – Superfície de resposta para valores de matéria graxa no efluente em função da temperatura e vazão

Analisando o gráfico das Figuras 21 e 22 observa-se que vazões entre 100 e 160 e 400 a 450 mL min^{-1}, na faixa de temperatura de 22 a 24 °C, apresentou respostas indesejáveis, ou seja, os maiores teores de matéria graxa no efluente.

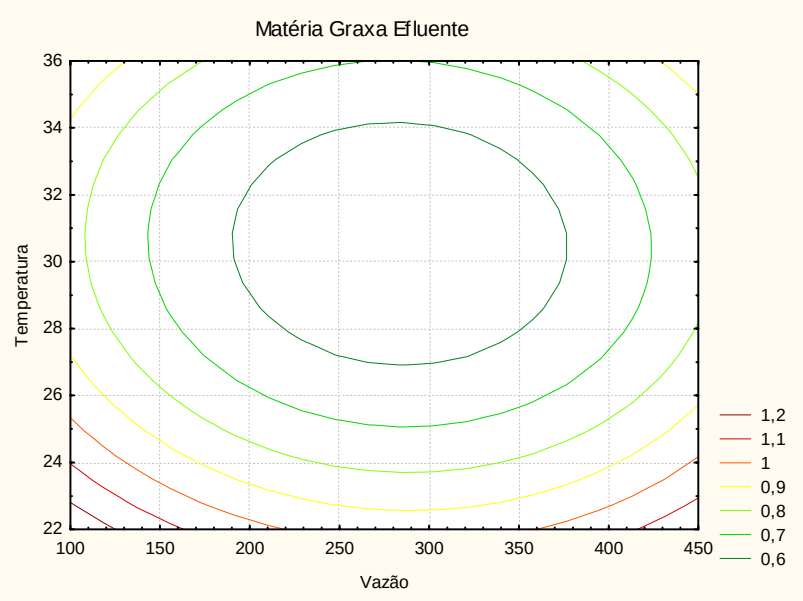


Figura 22 – Planta contorno para valores de matéria graxa no efluente em função da temperatura e vazão

As figuras 23 e 24 mostram os efeitos sobre a manipueira em relação à concentração de matéria graxa no flotado em função da vazão e da temperatura.

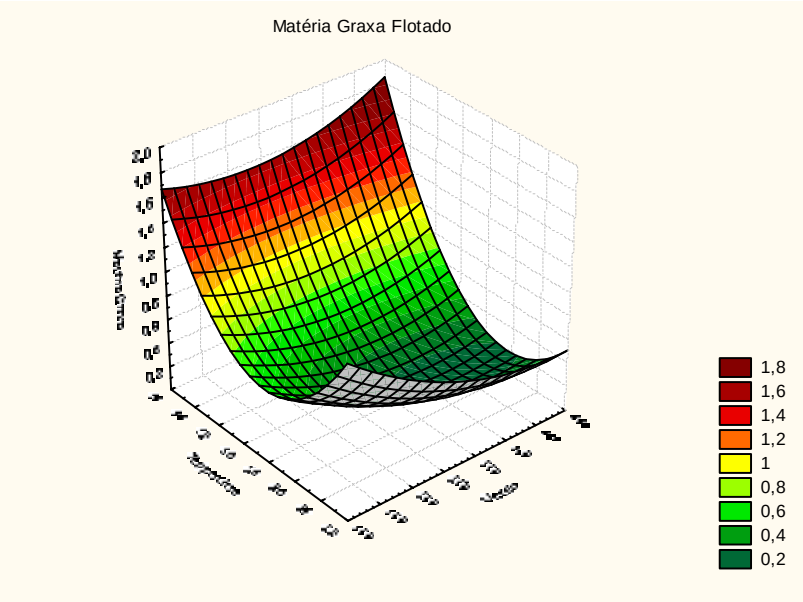


Figura 23 – Superfície de resposta para valores de matéria graxa no flotado em função da temperatura e vazão

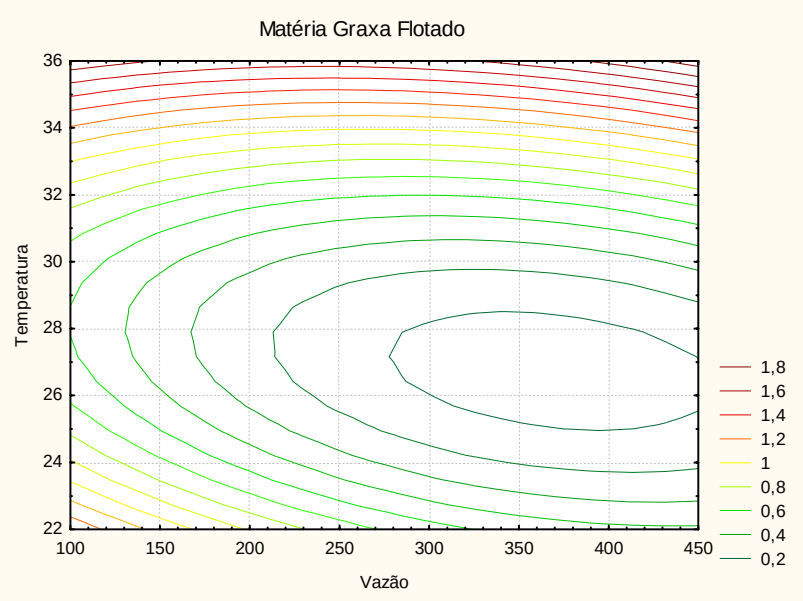


Figura 24 – Planta contorno para valores de matéria graxa no flotado em função da temperatura e vazão

Analisando os gráficos das Figuras 23 e 24 observa-se que as respostas desejáveis, ou seja, as maiores concentrações de matéria graxa ocorreram em valores de temperatura, 34 a 36 °C e na faixa de vazão de 120 a 420 mL min^{-1}. Fazendo a intersecção entre os gráficos da Figura 22 e 24 ocorreu regiões onde as respostas seriam as mais desejáveis quais sejam: menores concentrações de matéria graxa no efluente com maiores no flotado. Esta seria, vazão entre 120 e 420 mL min^{-1} e temperatura entre 34 a 36 °C.

4.2.2.3 Valores de concentração de proteína no efluente e flotado obtidos no processo de flotação em função da temperatura e vazão

A Figura 25 ilustra os efeitos sobre a manipueira, em relação ao teor de proteína no efluente em função da vazão e da temperatura.

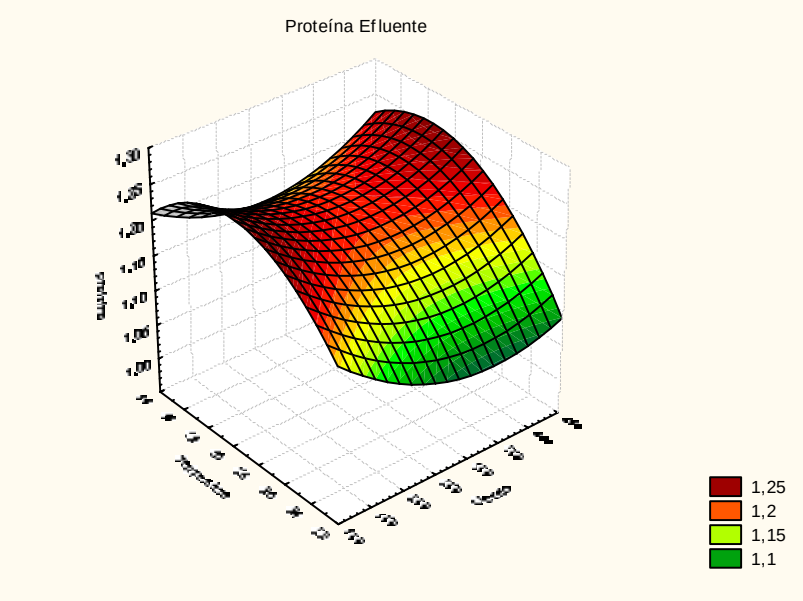


Figura 25 – Superfície de resposta para valores de proteína no efluente em função da temperatura e vazão

Analisando o gráfico das Figuras 25 e 26 observa-se que na faixa de temperatura de 23 a 36 °C, apresentou respostas indesejáveis, ou seja, os maiores teores de proteína no efluente, e na faixa de vazão entre 120 e 420 mL min^{-1}.

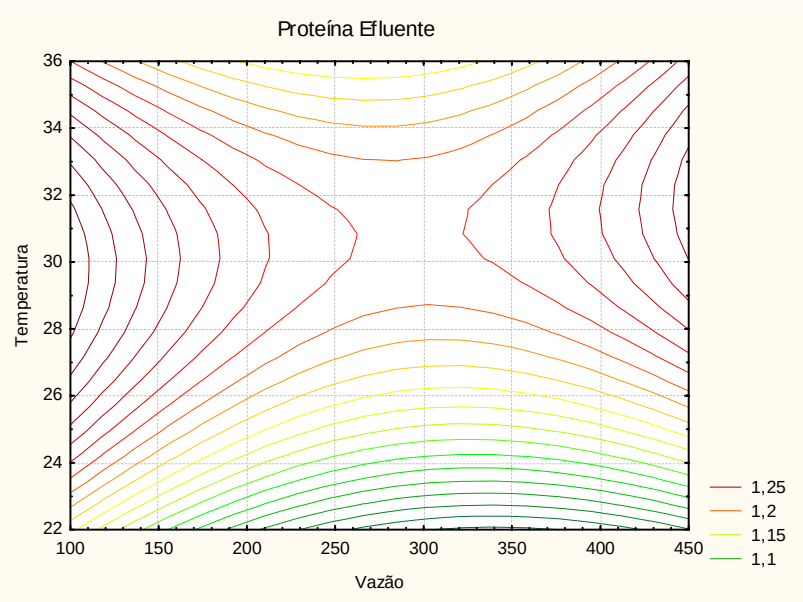


Figura 26 – Planta contorno para valores de proteína no efluente em função da temperatura e vazão

As Figuras 27 e 28 mostram os efeitos sobre a manipueira em relação à concentração de proteína no flotado em função da vazão e da temperatura.

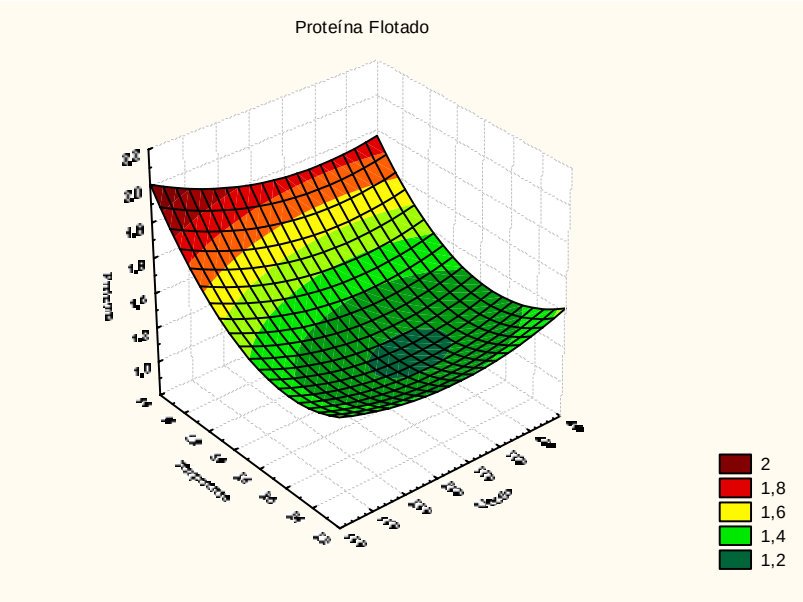


Figura 27 – Superfície de resposta para valores de proteína no flotado em função da temperatura e vazão

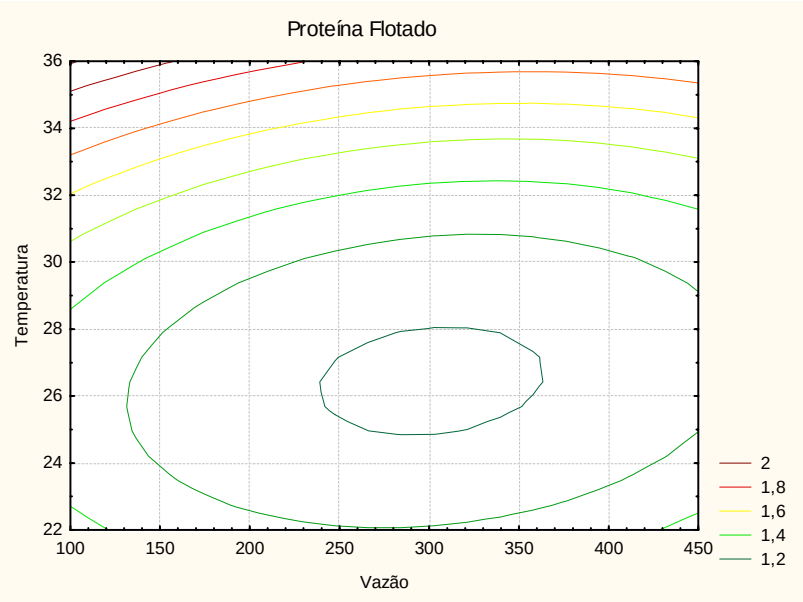


Figura 28 – Planta contorno para valores de proteínas no flotado em função da temperatura e vazão

Analisando o gráfico das Figuras 27 e 28 observa-se que as respostas desejáveis, ou seja, as maiores concentrações de proteína no flotado ocorreram na faixa de temperatura 33 a 36 °C no flotado e na faixa de vazão entre 120 e 420 mL min^{-1}. Fazendo a intersecção entre os gráficos da Figura 26 e 28 ocorreu regiões onde as respostas seriam as mais desejáveis quais sejam: maiores concentrações de proteína no flotado. Esta seria, vazão entre 120 e 420 mL min^{-1} e temperatura entre 33 a 36 °C.

4.2.2.4 Valores de concentração de cianeto totais no efluente e flotado obtidos no processo de flotação em função da temperatura e vazão

A Figura 29 ilustra os efeitos sobre a manipueira, em relação ao teor de cianeto em função da vazão e da temperatura.

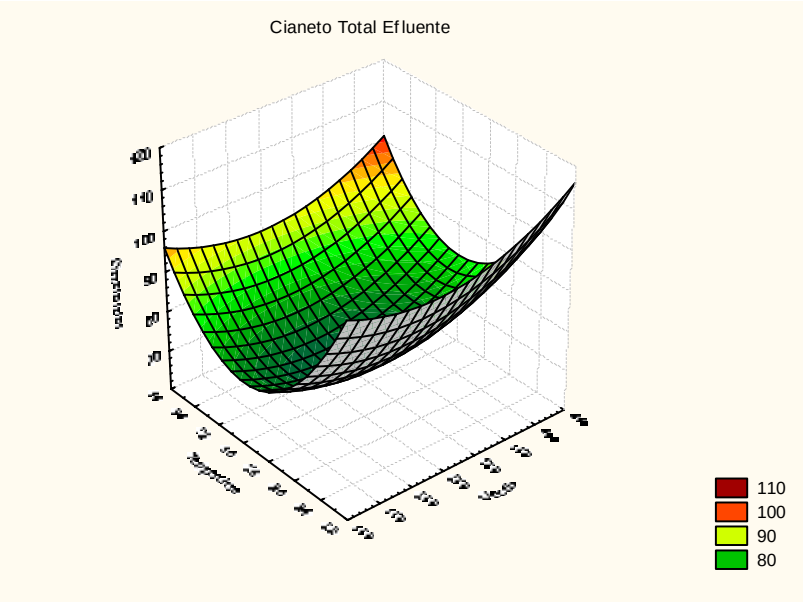


Figura 29 – Superfície de resposta para valores de cianeto totais no efluente em função da temperatura e vazão

Analisando o gráfico das Figuras 29 e 30 observa-se que entre 120 e 420 mL min^{-1} na faixa de vazão analisada, e na faixa de temperatura de 22 a 23 °C, apresentou respostas indesejáveis, ou seja, os maiores teores de cianeto total no efluente.

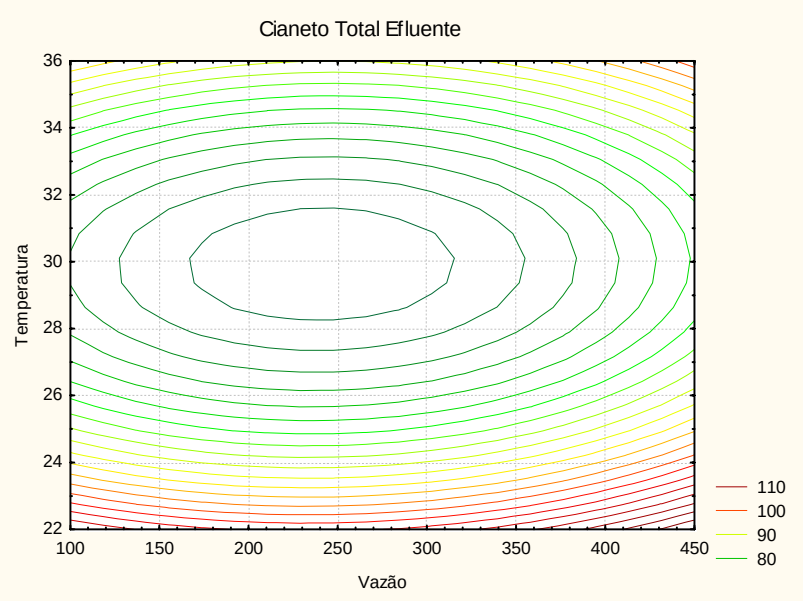


Figura 30 – Planta contorno para valores de cianeto totais no efluente em função da temperatura e vazão

As Figuras 31 e 32 mostram os efeitos sobre a manipueira em relação à concentração de cianeto total no flotado em função da vazão e da temperatura.

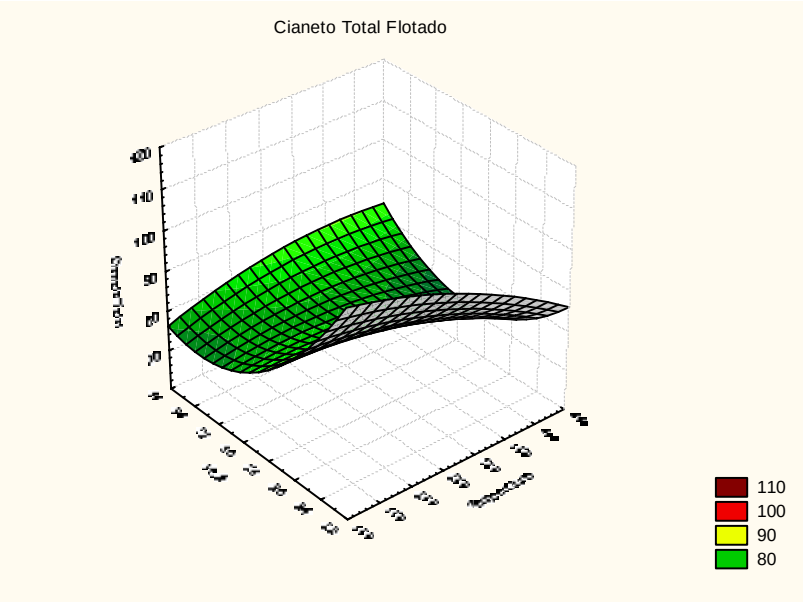


Figura 31 – Superfície de resposta para valores de cianeto totais no flotado em função da temperatura e vazão

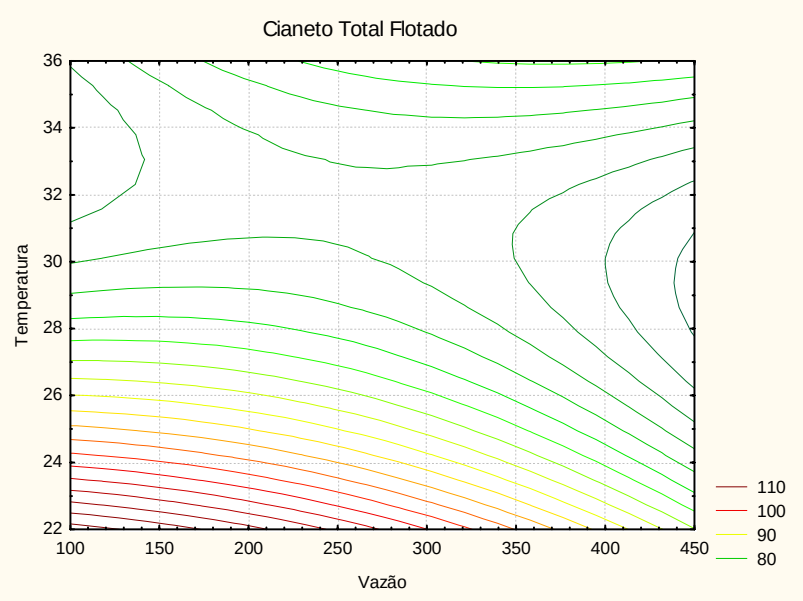


Figura 32 – Planta contorno para valores de cianeto totais no flotado em função da temperatura e vazão

Analisando o gráfico das Figuras 31 e 32 observa-se que as respostas desejáveis, ou seja, as maiores concentrações de cianeto total no flotado ocorreram em valores de temperatura, 22 a 25 °C e vazões de 100 a 350 mL min^{-1}. Fazendo a intersecção entre os gráficos da Figura 30 e 32 não ocorreu regiões onde as respostas seriam as mais desejáveis quais sejam: maiores concentrações de cianeto total no flotado e menores no efluente.

O teor de cianeto não variou devido à velocidade de decomposição ser aumentada rapidamente devido à mesma ter sido armazenada a 5 °C em câmara fria. Segundo Cereda (2001), a degradação bioquímica de cianetos é pouco afetada em temperaturas situadas na faixa de 20 a 35 °C. Entretanto, em temperaturas maiores ou menores que esses limites (20 a 35 °C), a velocidade de decomposição é rapidamente aumentada.

4.2.3 Resultados dos ensaios do terceiro conjunto de ensaios

Verificou-se que o conjunto de parâmetros dos ensaios 3 e 10 são aqueles que melhores responderam ao objetivo de manter a maior concentração de açúcares no efluente e maior concentração de matéria graxa e proteína no flotado. Foram realizados novos ensaios com os parâmetros definidos e os resultados expressos na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores médios das variáveis dependentes observados nos ensaios realizados no terceiro conjunto de ensaios

Ensaio	**Açúcares solúveis (%)**		**Matéria Graxa (%)**		**Proteína (%)**		**Cianeto total (ppm)**	
Manipueira	3,71		0,25		0,97		72,1	
	Eflu.	Flot.	Eflu.	Flot.	Eflu.	Flot.	Eflu.	Flot.
03	3,80	3,35	0,20	1,53	0,98	2,13	65,2	50,6
10	3,30	2,93	0,37	1,51	1,06	1,76	57,9	41,0

A Tabela 14 a seguir apresenta os resultados da taxa de remoção dos componentes, obtidos através dos cálculos descritos no item 3.3.12 em Material e Métodos.

Tabela 14 – Taxa de remoção de açúcares, matéria graxa, proteína e cianeto total no efluente no terceiro conjunto de ensaios

Ensaio	**Açúcares Solúveis (%)**	**Matéria Graxa (%)**	**Proteína (%)**	**Cianeto total (%)**
03	20,5	16,0	20,2	18,1
10	26,7	44,4	32,8	24,1

Foi observado que houve um aumento na taxa de remoção para matéria graxa e proteínas principalmente no ensaio 10, onde conforme visto anteriormente temperaturas na faixa de 33 a 36 °C e nas vazões entre 120 a 420 mL min^{-1} seriam as mais indicadas.

Esses valores mostram que o tratamento físico-químico é capaz de remover parte da matéria orgânica (açúcares, amido, proteínas, etc.) do efluente, sendo desta forma, de grande importância, pois, sua presença no processo fermentativo compromete diretamente a qualidade do álcool produzido. Segundo Lopes (1986), quimicamente o álcool etílico não apresenta diferença em função das matérias-primas utilizadas, como cana-de-açúcar, cereais, beterraba e mandioca. As diferenças estão restritas às impurezas que acompanham o álcool, que são características de cada matéria-prima utilizada.

A carga orgânica da manipueira de indústria de farinha de mandioca, expressa na forma de DQO (demanda química de oxigênio), é considerada em média na faixa de 60.000 mg L^{-1} (FERNANDES, 1989; CEREDA, 1994). Comparando-se tal valor com a carga orgânica de um esgoto sanitário típico com DQO de aproximadamente 400 mg L^{-1}, pode-se observar o potencial poluidor da manipueira, fato este agravado com o grande volume gerado.

O teor de DQO, encontrado em resíduos líquidos originários na industrialização da mandioca utilizado na realização dos ensaios, não variou como citado na literatura (CEREDA, 1994). Os resultados estão expostos na Tabela 15. Segundo Anrain (1983), em Santa Catarina, a poluição causada por indústrias de processamento de mandioca com fins de obtenção de fécula é bem mais intensa, produzindo efluentes com DQO ao redor de 25.000 mg L^{-1} o que corresponderia, segundo a autora, à poluição causada por 460hab dia^{-1}.

Tabela 15 - Resultados da análise de DQO encontrados na manipueira e após o ensaio de flotação

	Manipueira	**Efluente (ensaio 10)**	**Flotado**
DQO mg L^{-1}	55.111	57.444	55.222

Devido à presença de oxigênio durante o processo de flotação e a presença de bactérias foi realizado uma análise de acidez (Tabela 16) para verificar a ocorrência de alterações bioquímicas no efluente. Este fenômeno pode ser verificado pela acidificação do meio devido ao metabolismo de bactérias aeróbias, especialmente do gênero *E. coli* que liberam ácido acético no meio nutricional. Outra degradação seria a oxidação de substâncias químicas no meio, mas que não seria possível avaliar os efeitos. Portanto, conforme observado na Tabela 16, não ocorreu nenhuma alteração bioquímica, durante o processo de flotação mesmo com a presença de oxigênio. Portanto, não foi observado acidificação na manipueira após o tratamento por flotação, embora esperado devido à presença de bactérias aeróbias e oxigênio, pouco contribuiu para proporcionar um aumento na acidez.

Tabela 16 – Porcentagem de acidez titulável nas amostras

AMOSTRA	ACIDEZ TITULÁVEL (%)
Manipueira	4,45
Efluente (ensaio 10)	3,43

4.2.4 Comparação entre as eficiências de todos os testes de flotação realizados

Para o tratamento do efluente de farinheiras e fecularias, o processo por ar induzido apresentou maior eficiência em comparação com o ar dissolvido, principalmente no que se refere à diluição do efluente tratado, visto que, a função principal deste tratamento primário é a remoção de material grosseiro de difícil degradação, visando o aumento da eficiência e a diminuição dos custos com o tratamento.

Nos testes realizados, após a avaliação de várias vazões de ar, foi verificado que a vazão de ar de 200 a 350 mL min^{-1} oferece na coluna de flotação, a melhor agregação de partículas mais leves e facilmente separadas.

OZKAN et al. (2003), em estudos conduzidos em uma coluna de flotação em escala laboratorial, avaliaram a influência da vazão de gás e constataram que o tamanho das bolhas diminui com o aumento da velocidade do gás. Portanto, observou-se neste trabalho, que a aplicação das vazões mais elevadas geraram bolhas de menor diâmetro que apresentam área superficial elevada, favorecendo a cinética de coleta e de transporte de sólidos para um dado volume de ar.

Segundo Cereda (1994), a manipueira é bem mais agressiva ao ambiente, tanto pelo alto teor de cianeto total quanto pela carga orgânica, contendo carboidratos, proteínas matérias graxas, entre outras substâncias que necessitam de remoção pelo tratamento físico-químico, a fim de diminuir a carga orgânica. Estes componentes, principalmente matérias graxas, são formados por compostos orgânicos de cadeia longa, o que dificulta a oxidação destes pelos microrganismos, levando a tempos de retenção bastante prolongados, o que gera gastos operacionais e disponibilidade de espaço para as lagoas de estabilização.

Mesmo após o tratamento primário, a carga orgânica presente no efluente tratado ainda é elevada, por isso, um tratamento secundário (hidrólise) foi realizado para tornar esse efluente um substrato para o processo de fermentação alcoólica.

4.3 Hidrólise enzimática

O processo de hidrólise iniciou com 9 g de matéria seca em 150 mL de água contendo 4,23 g de amido (2,8 %) e 4,95 g de açúcares totais (3,3 %). Os valores obtidos demonstram que o processo de hidrólise obteve valores superiores a 100% em relação ao rendimento de glicose, fato esse decorrente da presença de linamarina que de acordo com Pantaroto (2001), a clivagem dos glicosídeos dá inicio a cianogênese, havendo a produção de glicose e α-hidroxinitrilas que se dissociam espontaneamente em pHs maiores que 5,0 ou por ação da hidroxinitrila liase (HNL), formando ácido cianídrico (HCN) e as cetonas correspondentes.

Segundo Cereda (2001), nos produtos processados a partir de mandioca, a enzima hidrolítica da própria planta (linamarase) permanece ativa e cataliza a reação que libera uma molécula de glicose, de acetona e de ácido cianídrico. A linamarase tem pH ótimo entre 5,5 e 6,0.

A Tabela 17 resume as concentrações iniciais e finais obtidas nas análises cromatográficas realizadas das alíquotas coletadas do hidrolisado produzido a partir de manipueira e efluente.

Tabela 17 – Concentrações de sacarídeos verificadas nas amostras submetidas ao ensaio de hidrólise enzimática

Parâmetro	**Manipueira**		**Efluente**	
	0 hs	**30 hs**	**0 hs**	**30 hs**
Frutose g L^{-1}	11,34	16,20	13,75	14,06
Glicose g L^{-1}	10,82	58,13	12,97	67,20
Sacarose g L^{-1}	3,47	10,93	2,74	4,10
Maltose g L^{-1}	0,22	10,85	0,41	3,85

O aumento na quantidade de glicose nas duas amostras (manipueira e efluente) após o processo de hidrólise, também se deve a presença de amidos fragmentados, como, dextrinas e outras substâncias sensíveis à ação das enzimas amilolíticas utilizadas no processo.

4.4 Ensaio de fermentabilidade do efluente e manipueira

A partir das alíquotas coletadas do fermentado de manipueira e efluente, foram realizadas análises cromatográficas, para verificar a fermentabilidade do substrato. Estima-se, que 5 % do açúcar metabolizado pela levedura seja desviado para gerar produtos secundários tais como glicerol, ácidos orgânicos, álcoois superiores na fermentação (RIBEIRO et al., 1987).

Na Tabela 18 estão demonstrados os valores da concentração dos principais componentes como etanol, metanol, glicerol, glicose, sacarose e frutose.Os valores são para o início e final da fermentação e pelos resultados observa-se que houve um consumo total da glicose do meio. Outros açúcares metabolizáveis pela levedura como a sacarose e a frutose não foram totalmente consumidas. Isto se deve pela incompleta formulação do mosto que não recebeu fonte nitrogenada (forma de aminas) e nem potássio e fósforo que permitiriam que o desempenho melhorasse consideravelmente. Segundo Schmidell et al., (2001), os nutrientes são necessários para o bom desenvolvimento da fermentação, afetando a velocidade e a multiplicação da levedura. A concentração adequada de nutrientes do mosto é de suma importância, pois se presentes em quantidades insuficientes ou exageradas, podem refletir de forma negativa sobre o processo fermetativo.

Observou-se após a fermentação a formação de 31,37 g L^{-1} e 32,74 g L^{-1} de etanol em efluente e manipueira respectivamente. Portanto, a eficiência do processo fermentativo foi calculada através do etanol obtido através da análise do teor alcoólico do fermentado e o etanol calculado estequiometricamente, tendo em média 86,30 % para o efluente e 93,75 % para a manipueira. Esta diferença pode ter ocorrido por conseqüência do processo de flotação, durante o processo os nutrientes presentes na manipueira também foram carregados ao flotado. Conforme já descrito por Schmidell et al., (2001) anteriormente, a falta de nutrientes pode acarretar consideravelmente o rendimento alcoólico e a viabilidade celular da levedura.

Segundo Ribeiro et al., (1987), juntamente com o etanol e CO_2, o metabolismo anaeróbio permite a formação e excreção de glicerol, ácidos orgânicos (succínico, acético, pirúvico e outros), álcoois superiores, aceltaldeídos, acetoína, etc e simultaneamente ocorre o crescimento das leveduras.

A produção de glicerol foi inferior a observada por Lima et al., (2001), em processo fermentativo com caldo de cana, que segundo o autor a porcentagem encontrada varia de 3 a 6 %. A encontrada durante o processo fermentativo foi de 0,2 a 0,4 %, estando dentro dos valores relatados pelo autor.

Tabela 18 – Concentração de etanol, metanol, glicerol, glicose, sacarose e frutose nas amostras dos fermentados

Tempo	**Etanol**		**Glicerol**		**Metanol**		**Glicose**		**Sacarose**		**Frutose**		**Maltose**	
(h)	**($g\ L^{-1}$)**		**($g\ L^{-1}$)**		**($g\ L^{-1}$)**		**($g\ L^{-1}$)**		**($g\ L^{-1}$)**		**($g\ L^{-1}$)**		**($g\ L^{-1}$)**	
	E	**M**	**E**	**M**	**E**	**M**	**E**	**M**	**E**	**M**	**E**	**M**	**E**	**M**
0	6,0	2,34	1,93	2,01	4,78	14,56	56,80	48,17	4,10	10,93	14,06	30,20	3,85	10,85
46	31,37	32,74	2,26	4,79	6,10	15,32	0,01	0,08	3,64	8,19	2,98	5,31	3,56	6,60

Obs. E: Efluente, M: Manipueira

Embora o desenvolvimento de um processo eficiente e econômico para produção de etanol a partir de manipueira possa resultar em sua utilização, o mesmo gera por sua vez outros resíduos, no caso a vinhaça, porém a mesma poderia ser utilizada “in natura” na alimentação animal, como se utiliza a gerada no processo de produção de álcool fino de cereais, ou ser utilizada como fertilizante como a gerada pela produção de álcool de cana de açúcar.

Portanto, a manipueira apresenta-se como um substrato potencial para produção de etanol, produto de elevado valor agregado, sendo necessários maiores estudos para a viabilidade técnico-econômica do processo.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados encontrados neste trabalho, pode-se concluir que:

- Foi possível verificar que não houve diferenças em relação à recuperação de proteínas e matéria graxa nos dois sistemas de flotação para o material analisado;
- Os melhores parâmetros de operação para recuperação de proteínas e matérias graxas por ar induzido foram: temperatura de 33 a 36 °C e vazão na faixa de 120 e 420 mL $min^{-1;}$
- Os ensaios avaliaram uma taxa de remoção para matéria graxa e proteínas de 44,4 % e 32,8 % respectivamente;
- A fermentação alcoólica foi conduzida em 30 horas, sendo a formação de 31,37 g L^{-1} e 32,74 g L^{-1} de etanol em efluente e manipueira respectivamente, e a eficiência do processo fermentativo foi em média 86,30 % para o efluente e 93,75 % para a manipueira;
- A manipueira apresenta-se como um substrato potencial para produção de etanol, produto de elevado valor agregado, sendo necessários maiores estudos para a viabilidade técnico-econômica do processo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC. American Association of Cereal Chemists**. Approved methods of the American Associantin of Cereal Chemists**., St. Paul, 1975.

ABAM. Disponível em: <http:// www.abam.com.br/ > Acesso em: 05/10/2005.

AGRIANUAL 2006: **Anuário da Agricultura Brasileira**, São Paulo, p. 357-361, 2005.

AOAC. Association of Official Agricultural Chemists. **Official Methods of Analyis**. 12ed. Washington, s/n., 1094p., 1975.

ANRAIN, E. **Tratamento de efluentes de fecularia em reator anaeróbico de fluxo ascendente e manta de lodo**.In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental, 12. Balneário de Camboriú, 1983. **Anais**..., Balneário de Camboriú, Fundação de Amparo à Tecnologia e ao meio Ambiente, p.1-21, 1983.

AVELIVO, S. **Recuperação de proteínas por precipitação e flotação: polieletrólitos e éteres de celulose como precipitantes.** 1997. 150p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.

BAHR, K. H., WEISSER, H. SCHEGER, K., **Investigations on proteins excreted by the yeast Hansenula polymorpha and their influence on broth foaminess and cell recovery by flotation**. Enzime Microbiological Techonology. V. 13, n.9, p. 54-747, 1991.

BARANA, A. C. **Avaliação de tratamento de manipueira em biodigestores fase acidogênica e metanogênica** . 2000. 95p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, Botucatu, 2000.

BARROS, G.S.C., CARDOSO, C.E.L., GAMEIRO, A.H., GUIMARÃES, V. D. A., OLIVEIRA, P.A., BARBARI, S. A. G., **Melhoria da competitividade da cadeia agroindustrial de mandioca no estado de São Paulo**. (Texto para discussão) Piracicaba, 2003.

BELLUCO, A. E. S. **Alterações fisiológicas e de composição em *Saccharomyces cerevisie* sob condições não proliferantes.** 2001. 100f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP. Piracicaba, 2001.

BLIGH, E. G., DYER, W. J. **A rapid method of total lipid extraction and purification**. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, v.37, n.8, p. 911-917, 1959.

CABELLO, C. **Identificação de parâmetros para monitoramento de processo contínuo de hidrólise enzimática, na produção de glicose a partir de fécula de mandioca**. Botucatu, 1995. 208p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

CAMPOS, J. R. **Alternativas para tratamento de esgotos**: pré-tratamento de águas de abastecimento. Americana: Consórcio Intermunicipal das Bacias dos rios Piracicaba e Capivari, 112p. 1994.

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análises de alimentos**. 1ª edição, editora da UNICAMP, 212p. 1999.

CEPEA. **Pesquisa Cepea/Abam identifica, pela primeira vez, dimensões do mercado de fécula brasileiro.** Disponível em: <http:// www.cepea.esalq.usp.br/ > Acesso em: 03/06/2005

CEREDA, M., P. Caracterização dos resíduos da industrialização da mandioca. In:_____. **Resíduos da Industrialização da mandioca**. São Paulo: Editora Paulicéia, p.11-50. 1994.

CEREDA, M.P.; MATTOS, M.C.Y. **Linamarin – The toxic compound of cassava**. Journal of venomous animals and toxins, v.2, n.1, p.6-12, 1996.

CEREDA, M., P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In:_____. (coord.). **Manejo, Uso e Tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, v.4, cap. 1, p.13-37.(Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas), 2001.

CEREDA, M., P. Propriedades gerais do amido. In:_____. **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2002. v. 1, cap1, p. 13-20, 2002.

CETESB. **Norma Técnica CETESB – P4.231** (versão Janeiro/2005) 11p.2005.

CETESB. **Caracterização de efluentes de indústria de farinha de mandioca**. São Paulo, 1994, 53p. Mimeografado.

CETESB. **Determinação da DQO pelo método ampola (colorimetria).** Norma técnica L5.721. São Paulo, 8p. 1985.

COCK, J. H. **Cassava: new potential for a neglected crop**. New York, Boulder/IADS, 191p,1987.

CONAB. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/ > Acesso em: 05/agosto/2006.

CONCEIÇÃO, A.J. **A mandioca.** 3ª ed. Ed. Nobel, São Paulo, p. 107- 109, 1981

COUILLARD, D. GARIEPY, S. **Treatment and up-grading of agricultura and food an abattoir effluent**. The Canadian Journal of Chemistry Enginnering, v. 68, n. 6, p. 1023-1083, 1990.

DEL BIANCHI, V. L. **Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte**. 1998. 118f. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas , Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1998.

EMBRAPA. **Importância econômica**. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_amapa/importancia.htm > Acesso em: 01/fev/2006.

EMBRAPA. **Cultivo da mandioca**. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/ > Acesso em: 12/mar/2005.

ENGLER, C. R., SMITH, T. J. Extraction of Ruber from Guayule. Journal American Oil Chemical Society. In: AVELIVO, S**. Recuperação de proteínas por precipitação e flotação: polieletrólitos e éteres de celulose como precipitantes**. 1997. 150p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.

EVANS, M. T., MITCHELL, J., MUSSELLWHITE, P. R., IRONS, L., The efect of the modification of protein struture on the properties of proteins spread and adsorbed at the air-water interface. In: AVELIVO, S. **Recuperação de proteínas por precipitação e flotação: polieletrólitos e éteres de celulose como precipitantes.** 1997. 150p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.

ESSERS. S**. Assay for the cyanogen in cassava products**. Preliminary Version, Wageningen, 9p., December 1993.

FEIDEN, A. **Tratamento de águas residuárias de indústria de fécula de mandioca através de biodigestor anaeróbio com separação de fases em escala piloto**. 2001, 79p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2001.

FERNANDES JR, A. **Ocorrência de instabilidade, forma de seu controle na digestão anaeróbia da manipueira, em reator de bancada de mistura completa**. 1989. 118p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1989.

FERNANDES JR, A. **Digestão Anaeróbica de manipueira em separação de fases: cinética da fase acidogênica**. 1995. 140p. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 1995.

FIORETTO, A. M. C. et al. Utilização da manipueirapara produção de biomassa In: CEREDA, M.P. (coord.). **Manejo, Uso e Tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v.4, cap. 12, p.170-185.(Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas), 2001.

FLOTAÇÃO. Disponível em: <http://www.iq.unesp.br/flotacao/MODULO1/aula4/aula41.htm. >Acesso em:01/jun/2005.

FOLEGATTI, M. I. S., MATSUURA, F. C. A. U. **Mandioca e derivados**. *Embrapa Mandioca e Fruticultura.* Disponível em: <http://www.emprapa.br. >Acesso em: 21/jan/2006.

FUJII, M., HOMMA, T., TANIGUCHI, M. **Synergism of α-amylase and glucoamylase on hydrolysis of native starch granules**. Biotechnology Bioeng., v.32, p. 910-915, 1988.

LAMO, P. R., MENEZES, T. S. B. Bioconversão das águas residuárias do processamento de mandioca para a produção de biomassa.Col. ITAL, v.10. p.1-14, Campinas, 1979.

LEONEL, M., CABELLO, C. Hidrólise enzimática do farelo de mandioca: glicose e álcool. In: CEREDA, M.P. (coord.). **Manejo, Uso e Tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v.4,cap. 22, p.280-290. (Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas), 2001.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIN, H. V. Produção de etanol. In:- **Biotecnologia.** São Paulo: E. Blucher, v. 3, cap. 1, p. 1-43, 2001.

LOPES, C. H. **Glossário de termos técnicos para a industria sucro-alcooleira**. Piracicaba: Instituto de Açúcar e Álcool, 32p. 1986.

MAGALHÃES, C. P. **Estudos sobre as bases bioquímicas da toxicidade da manipueira a insetos, nematóides e fungos**, 121p. 1998.Dissertação (Mestrado no Centro de Ciências) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

MATIOLO, M. E., RUBIO, J. **Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas**. XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003 – Água - Fonte da Vida. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

MATSUURA, F.C.A.U., FOLEGATTI, M.I.S., SARMENTO, S.B.S. **Processamento de mandioca** - Iniciando um pequeno grande negócio agroindustrial. Brasília DF: EMBRAPA/SEBRAE, parte 1, cap. 2, p.19-30. (Série Agronegócios), 2003.

MIRANDA, E. A. **Recuperação de proteínas por adsorção em bolhas: adsorção em colunas de bolhas e espuma e flotação**. In: IV Seminário de Hidrólise Enzimática de Biomassas, Maringá-PR, 1994.***Anais***...Maringá-PR, Sthampa, p. 88-97, 1994.

NELSON, N.A. **Pthotometric adaptation of the Somogy method for the determination of glucose**. J. Biol. Chem., Baltimore, n.153, p.375-80, 1944.

NOVO Enzyme Division. **Use of Termamyl for starch liquefacion**, NOVO Indústrias Denmak, 1981.

NOVO Enzyme Division. **Fichas Técnicas**, NOVO, Nordisk Bioindustrial do Brasil Ltda, 1995.

OLIVEIRA, S. S., **Metabolismo da linamarina em reator de digestão anaeróbia com separação de fases.** 88p. 2003. Tese (Doutorado em Agronomia/Energia na Agricultura) – Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2003.

OKE, O.L. Cassava as food em Nigéria. In: Cereda, M., P. (coord.). **Manejo, Uso e Tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca**. São Paulo: Fundação Cargill, v.4. cap. 1, p.13-37.(Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas) 2001.

OZKAN, A.; YEKELER, M. **Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers.** Chemical Engineering Processing 26, p. 1-7, 2003.

PANTAROTO, S. CEREDA, M., P. Caracterização dos subprodutos da industrialização da mandioca. In: CEREDA, M., P (coord.). **Linamarina e sua decomposição no ambiente**.São Paulo: Fundação Cargill, v.4 cap. 2, p.(Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas), 2001.

PARIZOTTO, A., **Eficiência de lagoas de sedimentação na remoção de cargas orgânicas, nutrientes e coliformes totais em despejos industrias de fecularias**.Cascavel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus de Cascavel –PR, 1999.

PAWLOSKY, U., RODA, L.S.A., TOSIN, M., HEISLER, I**. Curso de tratamento de efluentes industriais**: Industrialização de mandioca. Curitiba: SUREHMA, 126p., 1991.

PRIESING, C. P., Atheory of coagulation useful for desing. In: AVELIVO, S. **Recuperação de proteínas por precipitação e flotação: polieletrólitos e éteres de celulose como**

precipitantes. 1997. 150p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, 1997.

RIBEIRO, F. J. LOPES, J. J. C. FERRARI, S. E. **Complementação de nitrogênio de forma contínua no processo de fermentação alcoólica**. Brasil açucareiro, v.105, n.1, p.26-30, 1987.

SCHMIDELL, W., LIMA, U. A., AQUARONE, E., BORZANI, W. (cood). **Biotecnologia Industrial: engenharia bioquímica.** São Paulo: Edgard Blücher, v.2, p. 15-20. 2001.

SENA, R. F., **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia.** 94p. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SILVA, J. R., VEGRO, C. L. R., ASSUMPÇÃO, R., PONTARELLI, C. T. G. **A agroindústria de farinha de mandioca nos estados de São Paulo e do Paraná**. *Informações Econômicas*, v. 26, n.3, p.69-83, 1996.

SOMOGY, M. **Detemination of blood sugar**. J.Biol. Chem., Baltimore, n.160, p.69-73, 1945.

TELES, F.F. **Técnicas de liberação do HCN e toxidez cianogênica das mandiocas**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, p.18-22, jan. 1987.

VIEIRA, Luiz M. **Fatores que afetam a competitividade das farinheiras e polvilheiras na agricultura familiar catarinense.** Florianópolis: Instituto Cepa/SC, 88p. 2002.

VIÉGAS, A. P. **Estudos sobre a mandioca**. Instituto Agronômico do Estado de São Paulo, 214p, 1976.

VILPOUX, O. P**. As indústrias de mandioca nos estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Minas Gerais**. Botucatu: Centro de Raízes Tropicais/UNESP, 83p. 1998.