UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ISLANDIO SANTOS LAGO

Avaliação de micro e macronutrientes em líquido residual de mandioca (LRM) e determinação de parâmetros químicos de solo saturado por LRM.

JEQUIÉ – BA

OUTUBRO/2015

ISLANDIO SANTOS LAGO

Avaliação de micro e macronutrientes em líquido residual de mandioca (LRM) e determinação de parâmetros químicos de solo saturado por LRM.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira

Coorientadora: Profª. Drª. Sulene Alves de Araújo

JEQUIÉ – BA
OUTUBRO/2015

Lago, Islandio Santos.
L174 Avaliação de micro e macronutrientes em líquido residual de mandioca (LRM) e determinação de parâmetros químicos de solo saturado por LRM/Islandio Santos Lago.- Jequié, UESB, 2015.
30 f: il.; 30cm. (Anexos)

Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química)- Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientador: Profº. Drº. Djalma Menezes de Oliveira.

1. Manipueira (líquido residual de mandioca) – Correção de solos tropicais distróficos quando empregado de maneira controlada 2. PCA – Diferenças e correlações dos parâmetros do solo não tratado com o líquido residual de mandioca (LRM) 3. Mandioca (Manihot esculenta Crantz) – Análise do solo saturado por LRM (manipueira) I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título.

CDD – 543

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA - UESB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUIMICA-PGQUI

Islandio Santos Lago

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia com requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM **02/10/2015.**

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira (UFMG, Belo Horizonte/MG, 2012)
(orientador)

Prof. Dr. Fábio Alan Carqueija Amorim (UFBA, Salvador, 2008)

Prof. Dr. Cleber Galvão Novaes (UFBA, Salvador, 2011)

“Ao meu orientador pelas valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho”.

“Á minha professora **Drª. Regina Terumi Yamaki** *(in memoriam)*, por ter acolhido e confiado nesse trabalho”.

AGRADECIMENTOS

.

Primeiramente agradeço a Deus por ter me fornecido força, perseverança e nunca desistir dos meus objetivos.

A minha família, principalmente à minha mãe **Nil** e à minha futura esposa **Nandiala** pelo apoio, cobranças e paciência.

A Prof Drª. **Regina Terumi Yamaki** *(in memoriam)* por ter boa vontade em me acolher.

Ao Prof. Dr. **Djalma Menezes de Oliveira** pelos seus ensinamentos, dedicação e acolhimento.

A Prof. Drª. **Sulene Alves de Araújo**, pela paciência.

À **COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DE PESSOAL DE NÍVEL SUPERIOR** pelo apoio financeiro.

Ao Prof. **Dr. Cleber Galvão Novaes** pelo auxílio no tratamento de dados artigo.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. **MSc. Carlos Henrique Farias Amorin** coordenador do laboratório de solos e seus colaboradores da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – Campus Vitoria da Conquista por conceder espaço nas analises de solos.

Ao Prof. **Dr. Valfredo Azevedo Lemos** por disponibilizar o equipamento ICP OES.

Aos colegas e em especial a **Rafael Santos Pereira** pela colaboração na execução deste trabalho.

Ademais, agradeço a todos os professores do programa de pós-graduação em química.

A todos muito obrigado!

“Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena acreditar nos sonhos que se tem ou que os seus planos nunca vão dar certo ou que você nunca vais ser alguém...”

Renato Russo

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. *Condições de operação do espectrômetro de emissão.* *16*

Tabela 2*. Comparação entre os teores (mg.L-1) de nutrientes em LRM, analisados por ICP OES, e dados similares da literatura* *20*

Tabela 3. *Coeficientes de determinação e faixas dinâmicas lineares obtidas a partir dos dados obtidos por ICP OES* *20*

Tabela 4. *Estatísticas descritivas para os parâmetros químicos do solo agrícola livre de LRM* *22*

Tabela 5. *Estatísticas descritivas para as variáveis determinadas no solo contaminado por LRM* *23*

Tabela 6. *Valores para as correlações entre componentes principais e variáveis do solo com LRM.* *24*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CTC – Capacidade de troca de cátions

CV – Coeficiente de Variância

DP – Desvio padrão

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com chama

ICP OES - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente

LRM – líquido residual da mandioca

m – saturação por alumínio

MO – Matéria Orgânica

PCA - Análise de componentes principais

SB – Soma de bases

t – Capacidade de troca de cátions efetiva

T – capacidade de troca de cátions a pH = 7

V – Saturação por base

Avaliação de micro e macronutrientes em líquido residual de mandioca (LRM) e determinação de parâmetros químicos de solo saturado por LRM.

Autor: Islandio Santos Lago

Orientador: Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira

Coorientador: Profª. Drª. Sulene Alves de Araújo (UESB)

Resumo

Em 2014, o Brasil produziu aproximadamente 23 T de raiz de mandioca (*Manihot esculenta*), sendo que o processamento deste material pela indústria de alimentos tem potencial para gerar entre 6-10 bilhões de litros de líquido residual de mandioca (LRM) ou "manipueira", uma mistura rica em sais minerais e carboidratos, normalmente descartada no meio ambiente e por isso, constitui um importante agente de poluição do solo e de fontes de água doce. Este trabalho apresenta os resultados dos parâmetros químicos de LRM e de solos saturados por este efluente, obtidos a partir de análise de amostras coletadas em uma unidade de produção de farinha de mandioca, a "Casa de Farinha Comunitária do Morro", localizada no Município de Lafaiete Coutinho, Bahia. Nas análises de solos e de LRM foram empregadas técnicas baseadas em ICPOES, FAAS, Espectrometria de absorção molecular no UV-Visível, fotometria de emissão por chama, entre outras. Os resultados demostraram que o LRM estudado consiste em fonte rica em minerais, principalmente Na^+ (420 mg L^{-1}), K^+ (7334 mg L^{-1}), Ca^{2+} (651 mg L^{-1}), Mg^{2+} (601 mg L^{-1}) e micronutrientes, tais como Fe^{2+}(16 mg L^{-1}), Zn^{2+} (4 mg L^{-1}), Mn^{2+}(27 mg L^{-1}) e Cu^{2+}(16 mg L^{-1}). Os resultados indicaram que as amostras de solo sem LRM eram de um solo tropical, tipo Latossolo vermelho-amarelo distrófico, originalmente ácido (pH 4,9 ± 0,5), com níveis tóxicos de Al^{3+} (m = 27 ± 19%) e baixa saturação de bases (K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, V% = 33,0 ± 11 $cmol_c/dm^3$). Os resultados das análises químicas mostraram também que a área onde há descarte aleatório de grandes volumes de LRM durante 10 anos, foi modificada pela ação deste resíduo, passando a um solo fortemente básico (pH 8,8±1,0) e fortemente saturado por metais alcalinos (V = 95 ± 4%), no entanto, houve uma redução de cerca de 99% na concentração de Al^{3+} tóxico (m = 0,3 ± 0,9%), indicando que este efluente pode ser útil na agricultura para corrigir solos tropicais distróficos, se empregado de maneira controlada, como uma fonte de micro e macronutrientes e para correção do pH. Os resultados do PCA explicaram as diferenças e as correlações dos parâmetros do solo não tratado e tratado com LRM, permitindo concluir que este método pode prestar à modelagem multivariada e para o acompanhamento sistemático de parâmetros químicos de solos agrícolas tratados por este efluente.

Palavras chaves: *Manihot esculenta* Crantz, *Mandioca, Manipueira, Análise de solos, PCA*

Micro and macronutrients of cassava residual liquid (CRL) and evaluation of chemical parameters of a tropical latosol saturated with CRL.

Author: Islandio Santos Lago

Advisor: Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira

Co-Advisor: Prof. Profª.Drª. Sulene Alves de Araújo (UESB)

Abstract

Brazil agriculture produced about 23 T (2014) of cassava root (*Manihot esculenta*), the processing of this material by the food industry has the potential to generate between 6-10 billion liters of residual liquid from cassava (LRM) or "manipueira ", a mixture rich in mineral salts and carbohydrates normally discarded in the environment, and therefore, an important pollutant agent of soil and freshwater sources. This study presents chemical parameters of LRM and of soils saturated with this effluent, obtained from samples analysis collected in a cassava flour production unit at “Casa de Farinha Comunitária do Morro", located in the Municipality of Lafaiete Coutinho, Bahia. Analyses of the soils and LRM samples were carried on by ICPOES, FAAS, UV-Visible Spectrometry molecular absorption, emission flame photometry, among others methods. Results indicated that LRM is a rich source of minerals, primarily Na^{+} (420 mg L^{-1}), K^{+} (7334 mg L^{-1}), Ca^{2+} (651 mg L^{-1}), Mg^{2+} (601 mg L^{-1}) and micronutrients such as Fe^{2+}(16 mg L^{-1}), Zn^{2+} (4 mg L^{-1}), Mn^{2+}(27 mg L^{-1}) e Cu^{2+}(16 mg L^{-1}). The results indicated that the soil samples without LRM belonged to a tropical soil type red-yellow Latosol, acid (pH 4.9 ± 0.5), with toxic levels of Al^{3+} (m = 27 ± 19%) and low saturation bases (K +, Ca^{2+}, Mg^{2+}, V = 33.0% ± 11 cmolc/dm^3). Results of chemical analysis also showed that the area where there was random discard of great volumes of LRM for 10 years was modified by the action of this residue on a strongly basic soil (pH 8.8 ± 1.0) and strongly saturated by alkali metals (V = 95 ± 4%), however, a reduction of about 99% in the Al^{3+} toxic concentration (mean = 0.3 ± 0.9%), indicating that this effluent may be useful in agriculture to correct dystrophic tropical soils, if employed in a controlled manner, as a source of micro and macro nutrients and pH adjustment. PCA results explained the differences and correlations between soil parameters untreated and treated with LRM, allowing to conclude that this method can provide the multivariate modeling and systematic monitoring of chemical parameters of agricultural soils treated by this effluent.

Keywords: *Manihot esculenta* Crantz, Cassava, Cassava wastewater, Analysis of soils, PCA

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13
2. MATERIAIS E MÉTODOS 14
Área de estudo 14
Análises de Micro e Macronutrientes de Líquido Residual da Mandioca (LRM) 15
Análise de parâmetros químicos de solos 16
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 19
Análise do Líquido Residual da Mandioca - LRM 19
Análises de solo 20
Análise dos Parâmetros dos solos tratados por PCA 24
4. CONCLUSÃO 28
Agradecimentos 28
5. REFERÊNCIAS 29

1. INTRODUÇÃO

A mandioca é o nome popular da planta pertencente à família Euphorbiaceace do gênero *Manihot*, espécie *Manihot esculenta* Crantz (Dominguez, 1984; The Linnean Society of London, 2003). O nome mandioca se dá devido às espécies do gênero *Manihot* serem as mais vastamente difundidas e compreenderem uma grande variedade de raízes comestíveis (SANTOS et al, 2011). No Brasil encontra-se uma variedade de nomes para as plantas desse gênero, tais como: “aipi”, “macaxeira” (Nordeste, incluindo norte da Bahia), “castelinha”, “aipim” (como é conhecida *M. utilissima* na maior parte da Bahia), “mandioca-doce”, “mandioca-mansa”, “mandioca-brava”, “maniva”, “maniba”, entre outros (SANTOS et al, 2011).

A cultura da mandioca é distribuída por todo Brasil e sua produção é expressiva para região Nordeste, correspondendo em valores médios a 35% de toda produção brasileira, onde cumpre fundamental importância para a alimentação humana. A mandioca é uma cultura favorável, até em regiões áridas e que aplica técnicas agrícolas rudimentares, devido a sua resistência a pragas, se comparada a culturas mais exigentes como milho e feijão (GROXKO, 2012). A cultura da mandioca representa uma importante fonte de carboidratos para milhões de pessoas, principalmente para países subdesenvolvido (SANTOS et al, 2011), sendo que todas as partes da mandioca são aproveitadas desde a sua raiz até suas folhas. Sua produção no Brasil encontra-se quase em todas as regiões, mas seu cultivo concentra-se nas regiões Norte e Nordeste (SOUZA et al., 2015), onde tem grande importância na pirâmide alimentar, na geração de emprego e de renda. A importância da cultura da mandioca como fator econômico para essas regiões pode ser destacada porque apresentam climas propícios que, aliado às exigências simples de manejo, favorecem a sua produção pela população de baixo poder aquisitivo, principalmente na agricultura familiar. (MATTOS & CARDOSO, 2003). As folhas de mandioca são ricas em proteínas e no aminoácido lisina, no entanto, a raiz é pobre em proteínas e em alguns macronutrientes como cálcio, magnésio, potássio (FAVARO, 2003).

A produção da farinha de mandioca, destinada ao consumo humano, requer diversas etapas a partir das raízes, entre elas, a limpeza e a trituração seguindo de prensagem. Na prensagem da massa triturada é produzido um líquido de coloração amarelo, geralmente descartado no ambiente. Esse líquido, aqui denominado de líquido residual de mandioca é conhecido popularmente como manipueira. O descarte de manipueira de forma não controlada

pelos produtores de farinha pode causar contaminação de solos, pequenos cursos de rios e riachos. A manipueira é uma mistura complexa com grande quantidade de matéria orgânica (MO), apresentando um alto teor de carboidratos (78,45%) (SOUZA et al., 2015), sais minerais e uma quantidade significativa (aproximadamente 3 ppm) de cianeto volátil (CASSONI, 2008; CEREDA, 2001). É possível afirmar, com base na constituição química e a depender da técnica de manejo empregada, que o resíduo da manipueira pode ser reaproveitado como biofertilizante e/ou pesticida, bem como na alimentação animal (GONZAGA et al., 2007). Pesquisas anteriores, recentemente publicadas (SOUZA et al, 2015), constataram também que a manipueira constitui uma fonte significativa de macro e micronutrientes, tais como K^+ (779,12 mg L^{-1}), Ca^{2+} (245,00 mg L^{-1}), Na^+ (199,50 mg L^{-1}), Mg^{2+} (222,00 mg L^{-1}), Mn^{2+} (2,28 mg L^{-1}), Zn^{2+} (5,21 mg L^{-1}), Fe^{2+} (21,42 mg L^{-1}), Cu^{2+} (0,74 mg L^{-1}). Segundo Cereda (2001), o estudo de aproveitamento do resíduo da mandioca é de grande relevância, já que no processamento da mesma é liberado um volume expressivo desse resíduo, algo entre 267 a 419 litros por tonelada de raiz de mandioca (média de 343 ± 107 L/T). Fioretto (2011) encontraram em média 300 L/T.

O Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas (IBGE) publicou que a produção de mandioca no Brasil alcançou em julho de 2014 o montante de 23,4 milhões de toneladas, sendo 10,4% maior que a obtida na safra de 2013. Podemos estimar que todo esse material contido nas raízes de mandioca possui um potencial para geral algo entre 6-10 bilhões de litros de resíduo de manipueira ou similares. Considerando ainda, que boa parte desse material é descartada no meio ambiente de forma não planejada ou monitorada, quanto a previsão dos efeitos nocivos que pode causar, podemos considerar o líquido residual da mandioca como uma fonte potencialmente poluidora. Diante dessa preocupação, este trabalho tem como objetivo analisar os macros e micronutrientes de manipueira gerado em uma usina de produção de farinha do Município de Lafaiete Coutinho, Bahia; bem como, medir os parâmetros de solos em áreas pertencentes a esta usina onde ocorre o descarte de manipueira.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

O estudo foi realizado no mês de Fevereiro de 2014 em uma unidade fabril artesanal, destinada a produção de farinha de mandioca, conhecida popularmente como “casa de farinha” localizada no município de Lafaiete Coutinho, Bahia, distante 360,5 Km da Capital, Salvador. O município de Lafaiete Coutinho ocupa uma área de 431 km^2, situado a 13º40’de

latitude Sul e 40º13’ de longitude Oeste, com altitudes variando entre 460 e 746 m acima do nível do mar. O clima local é classificado como tropical-Aw, segundo a classificação de Köppen-Geiger, clima típico de região semiárida, chuvoso no verão e seco no inverno (PEEL, FINLAYSON & McMAHON, 2007), apresentando temperatura média anual de 23 ºC, com máxima e mínima entre 18,3 e 27,5 ºC. O período chuvoso compreende os meses de novembro a janeiro, apresentando índices pluviométricos anuais médios entre 406 e 1530 mm para máximo e mínimo, respectivamente. O solo da área do experimento foi classificado em Latossolo vermelho – amarelo distrófico (CEI, 1994).

Análises de Micro e Macronutrientes de Líquido Residual da Mandioca (LRM)

Neste estudo, o líquido residual da mandioca (*Manihot esculenta* CRANTZ), conhecido como manipueira, foi nomeado pelo acrônimo LRM e amostras do mesmo foram coletadas em uma usina de produção de farinha de mandioca, denominada Casa de Farinha Comunitária do Morro, na região rural de Lafaiete Coutinho, Bahia. As análises das amostras foram realizadas utilizando-se o equipamento ICPOES, modelo Optima™ 7000 DV, fabricado pela PerkinElmer (USA), com capacidade para realizar medições sequenciais e possui configuração com vista de observação axial/radial do plasma.

O referido equipamento se encontra no laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié. O sinal analítico foi obtido por meio de um microcomputador equipado com o software WINLAB32. Argônio com pureza de 99,996 % foi utilizado para a geração do plasma, como gás de nebulização e auxiliar. Ar comprimido e o nitrogênio de grau analítico 99,999 % foram utilizados como gás de corte do plasma e como gás de purga do sistema óptico do espectrômetro, respectivamente. As condições experimentais do aparelho estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do espectrômetro de emissão.

Especificações técnicas	Parâmetros/Ajustes
Potência de RF (W)	1300
Vista	Axial
Gerador de RF MHz	40,00
Nebulizador	Fluxo cruzado (Cross Flow)
Câmara de nebulização (Tipo Scott)	Duplo passo
Detector (CCD)	Estado Sólido
Vazão de argônio do plasma (L min^{-1})	12
Vazão de nebulização (L min^{-1})	0,8
Vazão de argônio do auxiliar (L min^{-1})	0,7
Vazão de amostragem (L min^{-1})	1,50

As amostras de LRM foram tratadas por digestão ácida (abertura) para determinações de macro e micronutriente por ICPOES, conforme procedimento a seguir: Pesou-se aproximadamente uma alíquota (100 mL) de LRM em balança analítica, em seguida foi adicionado 2,0 mL de solução de ácido nítrico 4,0 mol L^{-1} juntamente com 0,5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As amostras acidificadas foram colocadas em cilindros e levados para a digestão em estufa durante duas horas e meia, em seguida foram arrefecidas ao ar livre por cerca de uma hora. Após a digestão, foram obtidas soluções incolores, indicando que a matéria orgânica das amostras foi totalmente digerida. As amostras tratadas por digestão ácida foram armazenadas em tubo de centrifugação tipo *falcon* avolumados a 5,0 mL com água deionizada ultrapura (Mili-Q). A digestão das amostras foi submetida em triplicata posteriormente analisadas por ICPOES.

Análise de parâmetros químicos de solos

As análises de solos foram conduzidas utilizando a metodologia recomendada pela Embrapa (DONAGEMA, 2011). O solo da área global onde o experimento se desenvolveu foi inicialmente classificado em Latossolo vermelho–amarelo distrófico (CEI, 1994). As análises de solos foram feitas em duas áreas distintas: a primeira medindo cerca de meio hectare, utilizada para agricultura, onde não ocorre o lançamento de LRM e uma segunda área, medindo cerca de 30 m^2, escolhida por haver lançamento regular de LRM por um período longo de 13 anos. Esta área foi traçada naturalmente pelo trajeto de escoamento do líquido residual da mandioca (LRM) formando um estreito leito de cerca de 30 m x 1,0 m, devido a um pequeno declive do terreno, e pequenas lagoas de acumulação de LRM no início e no final da trilha de escoamento.

Na usina de farinha estudada costuma-se processar 4000 Kg de mandioca por semana, no período de produção de mandioca, compreendido entre janeiro a dezembro (12 meses), o que gera em média 40 L de LRM para cada lote de 100 Kg de massa de mandioca processada, o equivalente a cerca de seis mil litros de LRM por mês, volume considerável de rejeito reaproveitável sendo lançado diretamente no solo próximo a usina, local que consistiu a área de estudo para análise de solo contaminado. As coletas das amostras de solos foram feitas em três setores distintos: no início, na parte central e no fim do leito de lixiviação do LRM lançado ao ar livre. As amostras de solo coletadas nessa área foram levadas para o laboratório de solos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Vitória da Conquista, onde foram postas em tabuleiro de madeira e espalhadas, em seguida foram colocadas em local arejado e seco até a perda do excesso de umidade. Após a secagem ao ar, as amostras foram peneiradas em um conjunto de peneiras uma sobre a outra, a de 20 mm na parte superior e a outra com malha de 2 mm em baixo, isso para separar os grãos maiores dos menores. Posteriormente as amostras foram totalmente secadas em estufa a 40 ºC.

Para determinar o pH foi pesado 10,0 g de solo e misturado a 25 mL de água com agitação, deixando a suspensão em repouso por uma hora. Em seguida as soluções sobrenadantes das amostras foram medidas em potenciômetro com eletrodo combinado (DONAGEMA, 2011).

A matéria orgânica foi determinada como base no teor de carbono orgânico (C), pesando-se 0,5 g de solo e colocou-se em erlenmeyer de 250 mL, em seguida foi adicionado $K_2Cr_2O_7$ 0,2 mol L^- em ácido sulfúrico e determinado por titulometria, em seguida a massa de matéria orgânica foi calculada pela equação: MO (mg/dm^3) = C × 1,724 (DONAGEMA, 2011).

Cálcio e magnésio trocáveis foram extraídos com solução de KCl, através da seguinte metodologia: pesou-se 7,5g de solo em um erlenmeyer de 250 mL, ao qual foi adicionado 150 mL de solução de KCl 1 mol L^{-1} com agitação, permanecendo em repouso durante a pernoite. No dia seguinte, foi retirada uma alíquota de 50 mL do sobrenadante e quantificada por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). Para o alumínio, o procedimento de extração foi semelhante ao descrito para cálcio e magnésio e, à alíquota de 50 mL extraída do sobrenadante foram adicionadas 3 gotas do indicador azul de bromotimol e titulada com solução de NaOH 0,025 mol L^{-1}, até a coloração verde-azulada persistente, em seguida a amostra foi analisada por FAAS. Os teores de Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} no solo foram medidos em $cmol_c/dm^3$ (centimol de carga por decímetro cúbico, DONAGEMA, 2011).

Na determinação de sódio e potássio trocáveis, 10 g de solo postas em um erlenmeyer foram misturadas a 100 mL da solução de ácido clorídrico 0,05 mol L^{-1}, essa suspensão foi agitada e deixada em repouso por uma noite, em seguida o liquido filtrado foi quantificado em unidades de $cmol_c/dm^3$ por fotometria de emissão por chama (DONAGEMA, 2011).

Para a determinação de fósforo (P em mg/dm^3), utilizou-se 50 mL de solução ácida extratora (HCl 0,05 mol L^{-1} + H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1}) misturada a 5 g de solo com agitação durante cinco minutos em erlenmeyer de 125 mL, em seguida foi deixada em repouso para decantação completa por mais 24 h. Uma alíquota de 5 mL do sobrenadante desta suspensão foi adicionada a 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio, diluída com aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico. O ácido ascórbico foi empregado para reduzir o Mo (VI) a Mo (V), formando então um complexo azul, conhecido como azul de molibdênio, que por sua vez apresenta alta absortividade molar em 660 nm. A mudança de coloração ocorreu após uma hora e indicou o final da reação de oxi-redução, em seguida, a solução resultante foi analisada para P (mg/dm^3) em espectrofotômetro de absorção no UV-Visível, conforme Donagena (2011).

Com base nas determinações de pH, Ca^{2+}, K^+, Na^+e Al^{3+}, foi possível calcular a soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions totais (CTC) a pH 7, bem como a capacidade de troca de cátions efetiva, (CTC efetiva), a saturação por bases (V) e a saturação por alumínio (m%). A soma de bases trocáveis (SB) de um solo representa a soma dos teores de cátions permutáveis, exceto H^+ e Al^{3+} , (SB = $[Ca^{2+}]$ + $[Mg^{2+}]$ + $[K^+]$ + $[Na^+]$). A capacidade de troca de cátions (CTC) de solos representa a quantidade total de cátions retidos à superfície desses materiais em condição permutável, CTC_{total} = ($[Ca^{2+}]$ + $[Mg^{2+}]$ + $[K^+]$ + $[Na^+]$ + $[H^+]$ + $[Al^{3+}]$). A CTC efetiva é calculada sem considerar os íons H^+, $CTC_{efetiva}$ = ($[Ca^{2+}]$ + $[Mg^{2+}]$ + $[K^+]$ + $[Na^+]$ + $[Al^{3+}]$). A saturação por bases (V%) consiste na soma das bases trocáveis expressa em porcentagem de capacidade de troca de cátions: V(%) = (SB x 100)/CTC. Com exceção de algumas plantas do cerrado, o alumínio no solo é considerado tóxico para todas as outras culturas, entretanto, o óxido de alumínio (alumina) é um componente que contribui na estrutura do solo tropical, sendo, portanto, altamente benéfico. A saturação por alumínio foi calculado com base na expressão: m% = $[Al^{3+}]$ x 100/$CTC_{efetiva}$ ($cmol_c/dm^3$). Valores de m% entre 10-20% já são considerados moderadamente prejudiciais, valores acima de 20% são considerados tóxicos e necessita de correção com aplicação de gesso para neutralização do Al^{3+} à forma de sulfato ($AlSO_4^+$) não tóxico. (DONAGEMA, 2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise do Líquido Residual da Mandioca - LRM

As análises de macro e micronutrientes de LRM coletadas foram determinadas por ICP – OES, conforme dados apresentados na Tabela 2. Os dados do LRM estudado foram confrontados com parâmetros similares reportados por Souza e colaboradores (2015). O resultado dessa comparação mostrou que os conteúdos das espécies Cu^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} e Ca^{2+} foram significativamente maiores que os relatados na literatura, embora se encontrem na mesma ordem de grandeza. Entretanto, de modo surpreendente, foram encontrados teores de potássio (K^{+}) e manganês (II) de cerca de 10 vezes superiores aos anteriormente relatados, bem como, foi detectado a presença de cobalto (II) em LRM, o qual não foi encontrado similar na literatura, ou mesmo como sendo um constituinte químico de mandioca. Os teores de zinco (II) e Ferro (II) foram compatíveis com os reportados por Souza e colaboradores (2015). As diferenças acima encontradas podem ser atribuídas a diversos fatores, tais como aqueles relacionados às diferenças nas variedades de *M. esculenta* cultivadas, nas características do solo de plantio, no clima, entre outras. Levando em conta os teores mais elevados de cálcio e potássio no LRM estudado, além dos fatores acima citados, podemos relacionar as discrepâncias ao efeito de contaminação da massa de mandioca por resíduos de cascas das raízes. Essa contaminação, provavelmente ocorreu devido ao método de processamento das raízes para obtenção da massa de mandioca. Nesse método desenvolvido na usina de farinha estudada, não ocorreu a separação completa da casca da raiz, antes da trituração para obtenção da massa amilácea. A literatura relata teores de Ca^{2+} e K^{+} nas cascas de raízes de mandioca que suportam essas atribuições (SOUZA et al., 2015).

Tabela 2. Comparação entre os teores **(mg L^{-1})** de nutrientes em LRM, analisados por ICP OES, e dados similares da literatura

Nutrientes	LRM*	Manipueira†
Na^{+}	419,9 ± 17,3	199,50 ± 0,11
Ca^{2+}	650,8 ± 61,8	245,0 ± 0,08
Mg^{2+}	600,9 ± 43,5	222,0 ± 0,04
K^{+}	7433,6 ± 536,6	779,12 ± 0,22
Fe^{2+}	15,7 ± 2,4	21,42 ± 0,04
Mn^{2+}	26,5 ± 1,03	2,28 ± 0,01
Zn^{2+}	3,7 ± 0,6	5,21 ± 0,02
Cu^{2+}	16,0 ± 0,9	0,74 ± 0,02

Notas: (*): Dados deste estudo; (†): Souza, et. al, 2015.

A Tabela 3 apresenta as equações das curvas analíticas resultantes das regressões lineares feitas para cada parâmetro medido, bem como os respectivos valores dos coeficientes de determinação (R^2). Observa-se uma boa linearidade nas faixas de concentrações estudadas, onde as curvas analíticas apresentaram valores de R^2 dentro de uma faixa adequada ao método de análise por ICPOES ($0,9937 \leq R^2 \leq 0,9998$).

Tabela 3. Coeficientes de determinação e faixas dinâmicas lineares obtidas a partir dos dados obtidos por ICP OES

Parâmetros	Curvas	R^2
Na^{+}	$Y = 1,00000.10^{6}X - 394029$	0,9937
Ca^{2+}	$Y = 228982X + 21982$	0,9995
Mg^{2+}	$Y = 540475X - 79976$	0,9995
K^{+}	$Y = 323467X - 172407$	0,9941
Fe^{2+}	$Y = 295229X - 20539$	0,9998
Mn^{2+}	$Y = 2,00000.10^{6}X - 436317$	0,9991
Co^{2+}	$Y = 189820X - 23000$	0,9996
Zn^{2+}	$Y = 273377X - 4451,5$	0,9998
Cu^{2+}	$Y = 842282X - 109789$	0,9994

Análises de solo

Os resultados das análises de solos que não receberam descarte de LRM estão apresentados na Tabela 4. As concentrações das espécies Ca^{2+}, Mg^{2+} e Al^{3+} foram obtidas por

FAAS, os íons K^+ e Na^+ foram quantificados por fotometria de chama e o fósforo, P, inorgânico foi analisado por extração e complexação com molibdênio, seguido de análise colorimétrica e a matéria orgânica por titulometria. Para a classificação do solo estudado, os dados foram comparados com os resultados de Pinho (2007). Os dados das análises de solo sem contaminação por LRM (Tabela 4) confirmaram a classificação inicial desse solo da área experimental como um solo tropical distrófico, tipo Latossolo vermelho-amarelo. Conforme o "*Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais*", editado pela Embrapa (RONQUIM, 2010), o solo estudado apresentou pH baixo pobre em íons básicos Ca^{2+} e Mg^{2+}, além de apresentar elevado teor de alumínio e K^+, bem como alto teor de fósforo, possivelmente sequestrado na porção mineral coloidal do solo e, provavelmente, também deve apresentar deficiência de micronutrientes importantes, tais como Zn, Cu, Fe, por exemplo. Os dados apresentados por Pinho (2007) também reforçaram a classificação do solo estudado como solo de região tropical areno-argiloso de baixa fertilidade (pH = 4,6, P = 2,0 g/kg, K = 0,09 $cmol_c/dm^3$, Ca = 1,1 $cmol_c/dm^3$, Mg = 0,4 $cmol_c/dm^3$, Al = 1,2 $cmol_c/dm^3$, H = 2,87 $cmol_c/dm^3$ Na = 0,07 $cmol_c/dm^3$, M.O = 5,9 g/kg). A acidez ou alcalinidade do solo determinam o seu grau de reação e esta, está relacionada à fertilidade do solo. Solos ácidos são comuns em regiões tropicais onde o índice de precipitação pluviométrica é alto o suficiente para remover os íons de metais alcalinos terrosos como Ca^{2+} e Mg^{2+} das camadas internas do solo, onde serão trocados por íons H^+, para camadas superiores ricas em CO_2, (RONQUIM, 2010).

Tabela 4. Estatísticas descritivas para os parâmetros químicos do solo agrícola livre de LRM

Variável	Mín.	Máx.	Média	DP	CV(%)
pH	4,4	5,6	4,8	0,47	9,8
P	1,0	7,0	3,2	2,14	67,2
K^+	0,13	0,7	0,3	0,20	57,6
Ca^{2+}	0,4	1,6	1,0	0,43	41,9
Mg^{2+}	0,4	0,8	0,6	0,14	24,5
Al^{3+}	0,2	1,4	0,7	0,43	62,8
H^+	2,7	4,0	3,4	0,40	11,9
Na^+	0,0	0,02	0,01	0,01	105,4
MO	10	18	14,5	2,46	16,9
$H^+ + Al^{3+}$	2,9	5,4	4,1	0,74	18,3
SB	1,1	3,0	1,9	0,66	33,4
t	2,2	3,2	2,6	0,99	37,0
T	5,5	6,4	6,0	0,28	4,7
V(%)	17	49	33,0	11,47	34,6
m%	6,0	56	27,2	19,57	71,9

Legenda: **DP**: Desvio padrão; **CV**(%): Coeficiente de variação percentual; Concentrações iônicas medidas em $cmol_c/dm^3$; **SB**, soma de bases (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+), **T** = CTC: concentração dos cátions permutáveis do solo ($Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+$, $H^+ + Al^{3+}$), **t** = CTC efetiva: soma da concentração de ($Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Al^{3+}$); **V**(%) = (SB x 100)/CTC, onde **V**: saturação por bases, e **m%**= $[Al^{3+}]$.100/t, onde m: saturação por alumínio, MO: matéria orgânica (mg/dm^3) e P: fósforo inorgânico (mg/dm^3). As concentrações dos cátions estão em ($cmol_c/dm^3$).

Segundo o Boletim da Embrapa (RONQUIM, 2010), solos com pH na faixa de 4,4-5,0 são considerados muito ácidos e a correção da acidez pode ser feita com calcário (mistura de óxidos e carbonatos de cálcio e magnésio), ou mais eficientemente com gesso agrícola ($CaSO_4.2H_2O$). Pode-se observar que os baixos valores de pH encontrados estão relacionados com a baixa disponibilidade de espécies iônicas básicas viabilizando, dessa forma, a disponibilidade do alumínio. Estudos realizados por Pinho (2007) mostraram que o LRM causa precipitação de alumínio, tornando cada vez menor a presença de Al^{3+} como íon livre no solo. No solo onde não ocorre o descarte de LRM (Tabela 4), o valor médio da percentagem de saturação por alumínio (m% = 27,2) foi significativa e considerada prejudicial à agricultura. Por outro lado, a faixa de valores de pH (4,4-5,6) encontrada para este solo é característico de solo ácido e coerente com os teores tóxicos de Al^{3+} encontrados.

A Tabela 5 expõe os dados de parâmetros químicos de solos analisados onde ocorre o descarte do LRM. Esses dados foram comparados com os da Tabela 4. A comparação mostrou que, de modo geral, todos os cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentaram concentrações maiores no solo saturado por LRM. O descarte de LRM

proporcionou uma retenção de até 8,7 $cmol_c/dm^3$ (1140%) de potássio K^+ no solo, algo surpreendente para solos tropicais dotados de argilas que permitem pouca fixação de K^+ (RONQUIM, 2010).

Tabela 5. Estatísticas descritivas para as variáveis determinadas no solo contaminado por LRM

Variável	Mín	Máx	Média	DP	CV(%)
pH	6,2	9,6	8,8	1,0	11,9
P	54,0	720	297,3	188,8	63,5
K^+	5,4	8,7	6,93	1,0	14,6
Ca^{2+}	1,0	2,8	1,7	0,6	35,9
Mg^{2+}	0,7	2,7	1,8	0,5	31,6
Al^{3+}	0,0	0,3	0,0	0,0	316,2
H^+	0,2	1,6	0,5	0,4	80,0
Na^+	0,2	0,28	0,2	0,0	10,9
MO	7,0	20	14,1	4,7	33,3
$H^+ + Al^{3+}$	0,2	1,9	0,5	0,5	91,0
SB	9,2	12,9	10,7	1,2	11,5
t	9,2	12,9	10,7	1,2	11,6
T	9,5	13,2	11,2	1,4	12,5
V%	85	98	95,2	3,9	4,1
m%	0	3	0,3	0,9	300,0

Legenda: **DP**: Desvio padrão; **CV**(%): Coeficiente de variação percentual; Concentrações iônicas medidas em cmolc/dm3; **SB**, soma de bases (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+), **T** = CTC: concentração dos cátions permutáveis do solo (Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+, H^+ + Al^{3+}), **t** = CTC efetiva: soma da concentração de (Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Al^{3+}); **V**(%) = (SB x 100)/CTC, onde SB: saturação por bases, e **m%** = [Al3+].100/t, onde **m**: saturação por alumínio, **MO**: matéria orgânica (mg/dm3) e **P**: fósforo inorgânico (mg/dm3). As concentrações dos cátions estão em ($cmol_c/dm^3$).

Quanto ao pH dos solos (Tabelas 4 e 5), verifica-se que ocorreram variações positivas de pH (H_2O) significativas ($\Delta pH_{médio}$ = 3,96), significando uma redução de 9120 vezes na concentração hidrogeniônica do solo onde se descarta LRM em relação ao solo puro, e este fenômeno deve ter contribuído positivamente para a mineralização da matéria orgânica e maior liberação de cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos de ácidos húmicos (DUARTE, 2013). Dados da literatura confirmam que o lançamento de líquido residual de mandioca em solos areno-argiloso eleva o pH (PINHO, 2007). E em seus resultados, Pinho (2007), utilizou a aplicação desse efluente em três solos e obteve melhores resultados em solos areno-argiloso, no qual, foi observado que, além de aumentar o pH, melhorou a disponibilidade dos nutrientes K^{+1}, Mg^{2+} e Ca^{2+}. Outro fator importante que podemos atribuir

à ação benéfica de LRM está relacionado à disponibilidade de Al^{3+} nos solos (Tabela e 4): houve uma redução da saturação por alumínio m% de mais de 90% para o solo que recebeu de descarga LRM. Estudos revelam que o alumínio em solos básicos (Tabela 5) apresenta disponibilidade baixa, isso ocorre devido à precipitação do alumínio em espécies insolúveis na forma de fosfato e óxidos, contribuindo para o aumento do pH (DUARTE, 2013).

Com relação ao fósforo mineral, um importante fator a se considerar para a fertilidade dos solos, foi observado que o solo saturado por LRM fixou, em média, 297,3 mg/dm^3 de fósforo (Tabela 5), um valor cerca de 90 vezes maior (9000%) em relação ao solo puro.

Considerando que a maioria das culturas se desenvolvem satisfatoriamente em solos com V(%) entre 50-80 % e pH na faixa de 6,0 a 6,5, podemos avaliar que, o solo que recebeu descarga não controlada de LRM apresenta excesso de nutrientes básicos (saturação básica) e pH elevado, e tornou-se impróprio para o cultivo ao longo do tempo. Entretanto, conforme os dados apresentados, considerando a constituição química de LRM da usina de farinha de mandioca estudada, este efluente pode ser útil na agricultura, se empregado de forma controlada e livre de níveis de cianeto tóxico, como fonte de matéria orgânica e macronutrientes, principalmente Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} e Ca^{2+} importantes para a correção de solos tropicais distróficos frequentes na região onde se insere este estudo (RONQUIM, 2010).

Análise dos Parâmetros dos solos tratados por PCA

Os resultados da LRM apresentados na tabela 5 foram tratados por métodos quimiométricos com emprego de análise de componentes principais (PCA). Na Tabela 5 estão apresentados os valores associados às correlações entre os metais estudados e as três primeiras componentes principais. Considerou-se como de contribuição significativa a variável com valor de correlação acima de 0,6.

Observa-se na Tabela 5 que a primeira componente principal (PC1) descreve muito bem a variância dos dados. Todas as variáveis (pH, P, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, H^{+} e Na^{+}) contribuem para a variância total dos dados, sendo que todas apresentam valores significantes na PC1. Essa primeira componente principal representa 77,82 % dos dados. A segunda componente principal (PC2) é responsável por 10,50 % dos dados, sendo Ca^{2+} a espécie que apresenta maior valor nesta PC, enquanto que na PC3 não apresentaram valores significativos para nenhuma variável.

Tabela 6. Valores para as correlações entre componentes principais e variáveis do solo com LRM.

Variável	PC1	PC2	PC3
pH	0,919151	-0,385034	0,027501
P	0,798903	0,334140	-0,409107
K^+	0,956963	-0,208226	-0,065947
Ca^{2+}	0,679874	0,601636	0,37752
Mg^{2+}	0,88112	0,310562	-0,204307
Al^{3+}	-0,852393	0,073989	-0,418054
H^+	-0,964968	0,252917	-0,035911
Na^+	0,964411	-0,092628	-0,106778

Essas informações também podem ser observadas através do critério da inflexão obtido no gráfico do screen-plot (Figura 1). Este critério está relacionado pelo surgimento de uma inflexão no gráfico quando se atinge PCs relacionadas às variâncias residuais (VICINI). No screen-plot apresentado observa-se que a inflexão ocorre na segunda PC. Então, de acordo com este critério, deve se escolher duas PCs para explicar a variância dos dados. As duas PCs juntas, em relação à análise de solos com manipueira, explicam 88,32 % da variação dos dados.

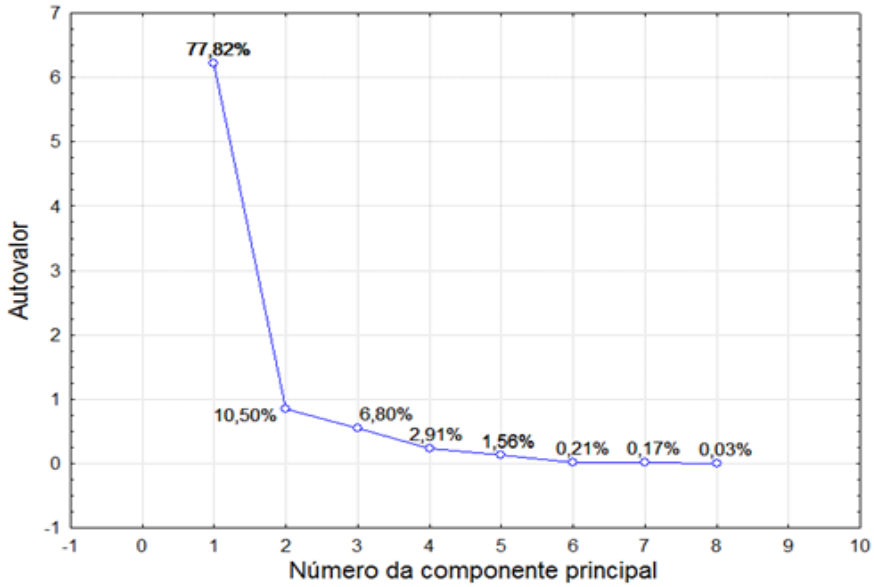

Figura 1. Screen-plot para os dados provenientes da análise das amostras de solos com manipueira.

A PCA é uma ferramenta quimiométricas que serve para identificar e expressar dados apresentando suas semelhanças e diferenças, assim a interpretação dos resultados de uma análise de componentes principais é usualmente realizada pela visualização de gráficos de escores e de loadings. A Figura 2 apresenta o gráfico de escores com as PCs mais significativas (PC1 e PC2).

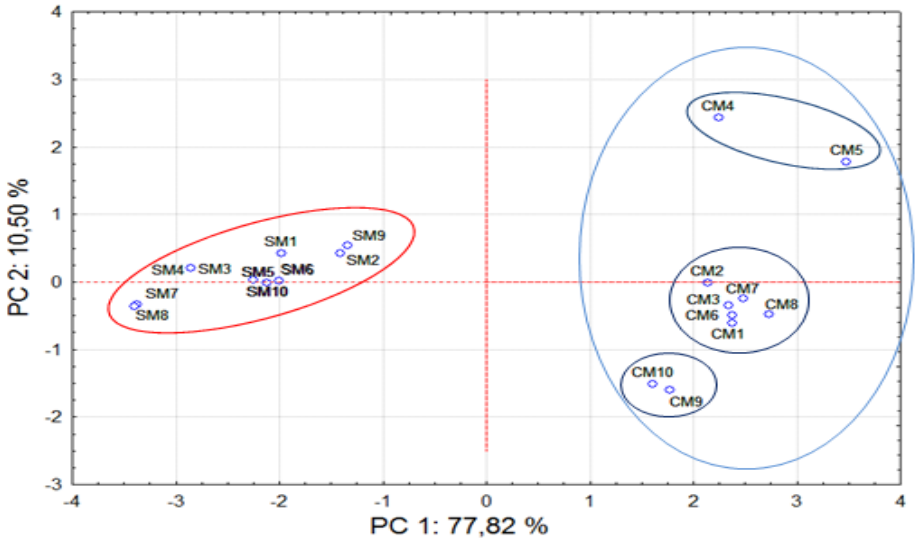

Figura 2. Gráficos dos escores PC1 versus PC2 para a análise de variáveis do solo.

De acordo com a Figura 2 pode-se afirmar que a análise de PCA conseguiu agrupar as amostras de solos com e sem resíduo da mandioca, existindo assim uma separação entre os grupos. A projeção dos loadings sobre as PCs gera o gráfico dos loadings que é apresentado na Figura 3. Este gráfico possibilita a avaliação da contribuição de cada variável na separação dos grupos. A correlação entre as variáveis é descrita pelo cosseno do ângulo entre os vetores loadings quanto menor for o ângulo entre os vetores, maior será a correlação entre as variáveis. Os metais que apresentarem ângulo entre os seus vetores próximos de 180º não são correlacionadas.

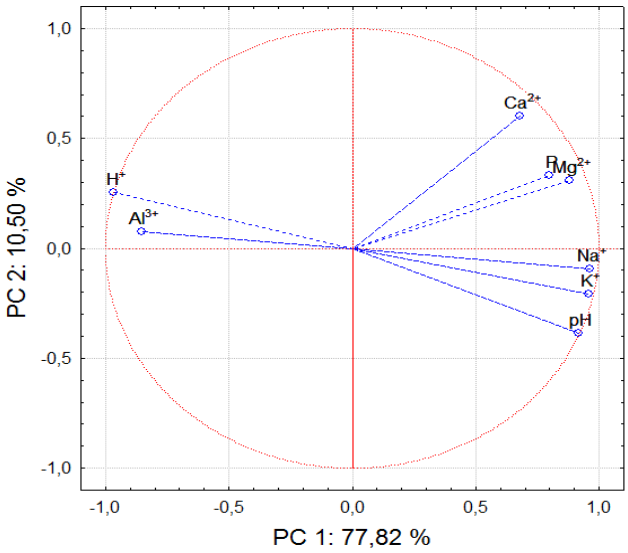

Figura 3. Gráfico dos loadings para PC1 e PC2 para a análise de variáveis do solo.

Este gráfico possibilita a avaliação da contribuição de cada variável na separação dos grupos. A correlação entre as variáveis é descrita pelo cosseno do ângulo entre os vetores loadings (FERREIRA et. al., 1999). Quanto menor for o ângulo entre estes vetores, maior será a correlação entre as variáveis. Os metais que apresentarem ângulo entre os seus vetores próximos de 180º não são correlacionadas (GODINHO et al,, 2008).

Observando a Figura 3, nota-se uma formação de três grupos de variáveis responsáveis pelo agrupamento das amostras de solos. O primeiro formado pelas variáveis P e Mg^{2+}, o segundo formado por pH, K^+ e Na^+ e outro formado pelas variáveis Al^{3+} e H^+. Um fator importante também a ser observado é o tamanho do vetor loading em relação à PC considerada. O tamanho dos vetores é de fundamental importância, pois indica a significância

de uma determinada variável na modelagem da PC. Observou-se que não houve nenhum loadings próximo a origem do plano cartesiano, assim as variáveis tem uma grande importância no comportamento dos dados (RIBANI, et).

4. CONCLUSÃO

A constituição química de LRM da usina de farinha de mandioca de Lafaiete Coutinho, Bahia, revelada neste estudo, permitiu recomendar o emprego deste efluente como fertilizante na agricultura, contanto que, o seu emprego seja feito de forma controlada, de acordo com as necessidades de cultivo, e livre de níveis de cianeto tóxico. As concentrações encontradas de matéria orgânica e macronutrientes, principalmente Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} e Ca^{2+}, são importantes para a correção de solos tropicais distróficos frequentes na região Sudoeste da Bahia.

Os resultados da análise estatística por PCA mostraram as diferenças e as correlações das variáveis relacionadas a solos tratados e não tratados com LRM, bem como, ajudou na compreensão das modificações químicas que podem ocorrer em solos tropicais tratados com esse efluente. As análises dos dados obtidos na PCA permitiram concluir que este método pode servir à avaliação e acompanhamento sistemático de parâmetros químicos de solos agrícolas tratados por efluentes industriais reutilizáveis como LRM, podendo estabelecer modelos empíricos de utilização racional destes recursos.

Com base nos resultados apresentados neste estudo e as informações disponíveis na literatura podemos concluir: O produtor rural que produz o LRM pode, além de utilizar como fertilizante, aplicar na alimentação animal devido a constituição rica em sais minerais e matéria orgânica.

Agradecimentos

Agradeço ao coordenador do Laboratório de Solos da UESB, o Prof. MSc. Carlos Henrique Farias Amorim, a CAPES pelo suporte financeiro e a PGQUI/UESB.

5. REFERÊNCIAS

CASSONI, V, 1980. Valorização do resíduo de processamento de farinha de mandioca (manipueira) por acetificação – Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas, Botucatu, 2008

CENTRO DE ESTATÍSTICA E INFORMAÇÕES - CEI. Informações básicas dos municípios baianos: 15. Região Sudoeste. Salvador, 1994. 761p.

CEREDA, M. P. (Coord). Manejo, Uso e tratamento de subprodutos da Industrialização da mandioca. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. v.4, cap.9, p.131-137. (Série Culturas de tuberosas amiláceas Latino Americanas). São Paulo: Fundação cargill, 2001.

DOMINGUEZ, C. E. Morphology of the cassava plant. Colômbia: CIAT, 1984.44 p.

DONAGEMA, G. K.; Manual de métodos de análise de solos, 2. Ed. Revista, Empresa brasileira de pesquisa agropecuária – EMBRAPA SOLOS, Rio de janeiro, 2011.

DUARTE, Anamaria de S. et al. Alterações dos atributos físicos e químicos de um Neossolo após aplicação de doses de manipueira. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.* [online]. 2013, 17, 9, pp. 938-946. ISSN 1415-4366.

FAVARO, S.P. Composição química e estrutura de paredes celulares de variedades de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) com tempos de cocção diferentes. Londrina, 2003. 132p. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina.

FERREIRA, Márcia M. C.; ANTUNES, Alexandre M.; MELGO, Marisa S. and VOLPE, Pedro L. O.. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. Quím. Nova [online]. 1999, vol.22, n.5, pp. 724-731. ISSN 1678-7064. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421999000500016.

FIORETTO, R. A. Uso direto da manipueira em fertirrigação. Série: Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino Americanas - Manejo, uso e tratamento de subprodutos da industrialização da mandioca. v 4. Fundação Cargill. São Paulo, 2000.

GODINHO, M. S.; PEREIRA, R. O.; RIBEIRO, K. O.; SCHIMIDT , F.; OLIVEIRA, A. E. Classificação de refrigerantes através de análise de imagens e análise de componentes principais (PCA). *Química Nova*, Vol. 31, No. 6, 1485-1489, 2008.

GONZAGA, A. D.; SOUZA, S. G. A.; PY-DANIEL, V.; RIBEIRO, J. D. Potencial de manipueira de mandioca (Manihot esculenta Crantz) no controle de pulgão preto de citros (Toxoptera citricida Kirkaldy, 1907). Revista Brasileira de Agroecologia, v. 2, n. 2, p. 646-650, 2007.

GROXKO, Methodio; SEAB/DERAL – Secretaria da Agricultura e do Abastecimento/ Departamento de Economia Rural. Boletim da Mandiocultura - Análise da Conjuntura Agropecuária. Curitiba: SEAB/DERAL, 2012. 205p.

MATTOS P. L. P.; CARDOSO, E. M. R. Cultivo da mandioca para o estado do Pará. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura, 2003.

PEEL, M. C. and FINLAYSON, B. L. and McMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. Hydrol. Earth Syst. Sci. 2007, 11: 1633–1644.

PINHO, Marise Machado Caribé de Araújo Reaproveitamento de resíduo do processamento da mandioca (manipueira): Avaliação de impactos químicos e microbiológicos no solo e utilização como fertilizante, 2007. Dissertação (Pós – Graduação em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2007.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F.C. Validação em métodos cromatocráficos e eletroforéticos. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

RONQUIM, C. C., Embrapa, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais, ISSN 1806-3322 Novembro, 2010. 30p.

SANTOS, Elson Soares dos; MATIAS, Edson Cavalcante; BARBOSA, Maildon Martins. Mandioca: Cultivo agroecológico e uso na alimentação humana e animal / Elson Soares dos Santos, Edson Cavalcante Matias, Maildon Martins Barbosa - João Pessoa: EMEPA-PB, 2011, pg;13.

SOUZA, S. de O.; SILVA, A. P. B.; SILVA, R. M.; OLIVEIRA L. C.; GOVEIA, D.; BOTERO, W. G. Resíduos de casas de farinha do agreste alagoano: perspectivas de utilização. Brazilian Journal of Biosystems Engineering, 9(1): 65-73, 2015.

VICINI, Lorena. Análise multivariada da teoria à prática. 2005. Monografia (especialização em Estatística e Modelagem Quantitativa) - Departamento de Estatística, Universidade Federal de Santa Maria UFSM, 2005.