



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SOLOS E QUALIDADE DE
ECOSSISTEMAS

COMPORTAMENTO DE BIOMASSA CARBONIZADA
DE DENDÊ E EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA
APLICAÇÃO DE MANIPUEIRA

NÁFEZ SOUZA BITTENCOURT

CRUZ DAS ALMAS – BAHIA
AGOSTO – 2015

COMPORTAMENTO DE BIOMASSA CARBONIZADA DE
DENDÊ E EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO
DE MANIPUEIRA

NÁFEZ SOUZA BITTENCOURT

Farmacêutico
Bioquímico

Universidade Federal da Bahia
Salvador, 1998

Dissertação submetida ao Colegiado de Curso do Programa de Pós-Graduação em Solos e Qualidade de Ecossistemas da Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Solos e Qualidade de Ecossistemas.

ORIENTADOR: DR^a. ADRIANA MARIA DE AGUIAR ACCIOLY

CO-ORIENTADOR: PROF. Dr. JORGE ANTÔNIO G. SANTOS

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
MESTRADO EM SOLOS E QUALIDADE DE ECOSSISTEMAS
CRUZ DAS ALMAS – BAHIA - 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

B624 Bittencourt, Názez Souza.

Comportamento de biomassa carbonizada de dendê e eucalipto em função da aplicação de manipueira. / Názez Souza Bittencourt. – Cruz das Almas, BA, 2015.

44 f. il.; 30 cm.

Orientadora: Dr^a. Adriana Maria de Aguiar Accioly.

Co-orientador: Dr. Jorge Antônio Gonzaga Santos.

Dissertação (Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas)-
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2015.

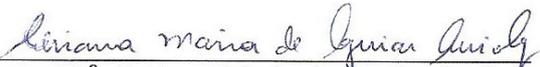
1. Solo. 2. Adsorção. 3. Manipueira. I. Accioly, Adriana Maria de Aguiar.
II. Santos, Jorge Antônio Gonzaga. III. Universidade Federal do
Recôncavo da Bahia IV. Título.

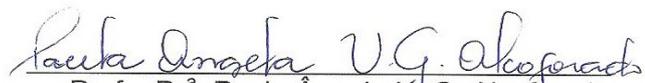
CDD: 631.82 (21.ed.)

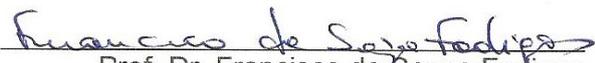
Ficha catalográfica elaborada por Lucidalva R. G. Pinheiro- Bibliotecária CRB51161 –
Embrapa Mandioca e Fruticultura

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RECÔNCAVO DA BAHIA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS, AMBIENTAIS E BIOLÓGICAS.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
SOLOS E QUALIDADE DE ECOSISTEMAS

COMISSÃO EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
NÁFEZ SOUZA BITTENCOURT


Dr.^a Adriana Maria de Aguiar Accioff
Embrapa Mandioca e Fruticultura
Orientadora


Profa. Dr.^a Paula Ângela U. G. Alcoforado
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia


Prof. Dr. Francisco de Souza Fadigas
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Dissertação homologada pelo colegiado de curso de Mestrado em Solos e
Qualidade de Ecossistemas em.....conferido o Grau de
Mestre em Solos e Qualidade de Ecossistemas em
.....

A Deus, pela referência de fé e por sempre ter me dado mais do que tenho merecido.

Aos meus queridos pais, Ulisses Araújo Bittencourt (in memoriam) e Maria das Graças Souza Silva, pelos ensinamentos, respeito e pelo sacrifício realizado para que meus sonhos se realizassem.

À minha querida avó, Querubina Miranda de Sousa, pelo exemplo de luta e perseverança.

À Cibélia Coutinho Souza Bittencourt, minha esposa, e nossas amadas filhas, Nadine Coutinho Souza Bittencourt e Camila Coutinho Souza Bittencourt, as mulheres que norteiam a minha vida e com muito amor enfrentam comigo os desafios encontrados durante nossa trajetória.

Representam, para mim, uma fonte de estímulo para sempre melhorar como pessoa e como profissional.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós – Graduação de Mestrado em Solos e Qualidade de Ecossistemas e à Embrapa Mandioca e Fruticultura pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Dr. Alberto Duarte Vilarinhos, pela oportunidade e confiança depositada em mim.

À Dr^a Adriana Maria Aguiar Accioly pela orientação e apoio durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Jorge Gonzaga pela co-orientação e por todas as vezes que colocou-se a disposição para transmitir conhecimentos.

Ao Dr. Carlos Ledo pelo apoio na realização das análises estatísticas e pela disponibilidade que dispensou a mim quando precisei.

Aos amigos Luciano Braga Pinheiro e Rogério Maurício pela força, pelo apoio durante essa trajetória.

Aos colegas do Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas, Roque Vieira e George Teixeira, que sempre me apoiaram na realização dos trabalhos.

À colega Lucidalva Ribeiro Gonçalves Pinheiro pelo apoio na organização textual da dissertação.

Ao colega Milton Rosa pelo apoio e pela colaboração na aquisição de produtos para análises.

Aos colegas do curso de Mestrado pela oportunidade de ganhar novas amizades.

À empresa Bahiacarbon pelo fornecimento de matéria prima para a dissertação.

Muito obrigado!

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Diferença entre a média dos tratamentos e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca(A), Mg(B), K(C), Na(D), P(E), pH(F)..... 29
- Figura 2. Diferença entre os valores médios dos tratamentos e a testemunha nas três etapas de aplicação de manipueira de Ca(A), Mg(B), K(C), Na(D), P(E) e pH(F) à testemunha..... 34
- Figura 3. Diferenças da concentração de Ca(A), Mg(B), K(C), Na(D) e P(E) do carvão em relação à testemunha..... 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores médios da caracterização química dos carvões de dendê e de eucalipto na classe granulométrica < 0,053mm utilizando extratores químicos.....	22
Tabela 2. Valores médios da caracterização química dos carvões de dendê e de eucalipto na classe granulométrica < 0,053mm utilizando o método de determinação de teores totais.....	22
Tabela 3. Valores médios da caracterização química do sobrenadante da manipueira após a centrifugação.....	22
Tabela 4. Valores médios da caracterização química da manipueira integral utilizando o método de determinação de teores totais.....	23
Tabela 5. Resumo da análise de variância para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P e pH	26
Tabela 6. Diferença entre a média dos tratamentos e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P, pH.....	27
Tabela 7. Resumo da análise de variância para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P e pH.....	30
Tabela 8. Diferença entre a média dos tratamentos na etapa 1 e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P e pH.....	31
Tabela 9. Diferença entre a média dos tratamentos na etapa 2 e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P e pH.....	31
Tabela 10. Diferença entre a média dos tratamentos na etapa 3 e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P e pH.....	32

Tabela 11. Resumo da análise de variância para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P.....	35
--	----

Tabela 12. Diferença entre a média dos tratamentos e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P.....	36
---	----

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	16
2.1 A MANDIOCA.....	16
2.2 MANIPUEIRA.....	16
2.3 BIOCARVÃO.....	17
2.4 MECANISMO DE ADSORÇÃO.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 METODOLOGIA DO ENSAIO DE AVALIAÇÃO DO COMPORTAMEN- TO DE DIFERENTES DOSES DE CARVÃO DE DENDÊ E DE EUCALIPTO EM DUAS CONDIÇÕES DE LAVAGEM NA ADSORÇÃO DE COMPONENTES PRESENTES NA MANIPUEIRA.....	23
3.2 METODOLOGIA DO ENSAIO DE AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS COMPONENTES DA MANIPUEIRA, APLICADA REPETI- DAMENTE, EM DIFERENTES CLASSES GRANULOMÉTRICAS DE CARVÃO DE DENDÊ E DE EUCALIPTO.....	24

3.3 METODOLOGIA DO ENSAIO DE AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CLASSES GRANULOMÉTRICAS DE CARVÃO DE DENDÊ E DE EUCALIPTO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE EXTRATORES QUÍMICOS, APÓS O CONTATO COM MANIPUEIRA.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES DOSES DE CARVÃO DE DENDÊ E DE EUCALIPTO EM DUAS CONDIÇÕES DE LAVAGEM NA ADSORÇÃO DE COMPONENTES PRESENTES NA MANIPUEIRA.....	26
4.2 AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS COMPONENTES DA MANIPUEIRA, APLICADA REPETIDAMENTE, EM DIFERENTES CLASSES GRANULOMÉTRICAS DE CARVÃO DE DENDÊ E DE EUCALIPTO	30
4.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CLASSES GRANULOMÉTRICAS DE CARVÃO DE DENDÊ E DE EUCALIPTO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE EXTRATORES QUÍMICOS, APÓS O CONTATO COM MANIPUEIRA.....	35
5. CONCLUSÃO.....	40
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	41
7. REFERÊNCIAS.....	42

COMPORTAMENTO DE BIOMASSA CARBONIZADA DE DENDÊ E EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE MANIPUEIRA.

Autor: Názez Souza Bittencourt

Orientador: Dr^a. Adriana Maria de Aguiar Accioly

Co-orientador: Dr. Jorge Antônio Gonzaga Santos

RESUMO: A manipueira é o efluente derivado do processo de fabricação de farinha, que não tendo sua destinação adequada, pode contaminar mananciais devido à sua elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), como também pela alta concentração de ácido cianídrico e vários elementos, dentre eles os nutrientes: potássio, magnésio, cálcio e fósforo. Como uma forma de tratamento do resíduo no processamento pode-se utilizar filtros, visando minimizar a carga poluente. Como forma de avaliar a possibilidade de reutilização do carvão utilizado nos filtros de tratamento de manipueira, nesse trabalho buscou-se simular o comportamento do carvão nos filtros, avaliando o comportamento da biomassa carbonizada de dendê e eucalipto em função da aplicação de manipueira na adsorção de nutrientes. Esse processo poderá possibilitar o aproveitamento dos nutrientes presentes neste efluente através da instalação de filtros contendo carvão que serão instalados nas unidades de beneficiamento de mandioca. Assim, o objetivo desse trabalho foi testar a eficiência de adsorção de nutrientes por biomassa carbonizada (biochar) de eucalipto e casca de endocarpo de dendê, a partir da aplicação de manipueira, com o intuito de reduzir o seu poder poluente e possibilitar a produção de um biofertilizante.

Foram realizados três ensaios: o primeiro visou avaliar o comportamento de diferentes doses de carvão de eucalipto e de dendê em duas condições de lavagem na adsorção de componentes presentes na manipueira; no segundo avaliou-se o comportamento de diferentes classes granulométricas de carvão de eucalipto e de dendê na adsorção de componentes presentes na manipueira e no terceiro foi avaliada a extração de nutrientes por meio de extratores de solo em diferentes classes granulométricas de carvão de eucalipto e de dendê, após o contato com manipueira.

Desta forma foi possível concluir que o carvão de dendê não foi eficaz na retenção de nutrientes, resultando na elevação de Ca, Mg, P, K e Na no sobrenadante, ao contrário do carvão de eucalipto que provocou redução de fósforo e uma tendência à redução de potássio que foram mais evidentes na classe granulométrica <0,053mm, resultando na elevação de Ca, Mg e Na. Entretanto, são necessários futuros estudos para avaliação de interferentes e a realização de testes com outros materiais para confirmação dos resultados aqui encontrados.

Palavras chave: biocarvão, resíduo agroindustrial, adsorção.

PALM OIL BIOMASS AND EUCALYPTUS BEHAVIOR IN FUNCTION OF CASSAVA WASTEWATER APPLICATION

Author: Náfez Souza Bittencourt

Advisor: Dr. Adriana Maria de Aguiar Accioly

Co-Advisor: Dr. Jorge Antônio Gonzaga Santos

ABSTRACT: The cassava is a liquid derived from flour manufacturing process and without proper disposal, can contaminate water sources due to its high biochemical oxygen demand (BOD), as well as the high hydrocyanic acid contents and other elements, including: potassium, magnesium, calcium and phosphorus. Filters may be used to minimize the pollutant load, as a means of waste treatment processing. In order to evaluate the coal reuse possibility in the filters, this work aimed to simulate the coal behavior in the filters, evaluating the palm oil (*Elaeis guinaeensis*) biomass and eucalyptus behavior in function of cassava wastewater application in adsorption of nutrients and with this process will be able to use the nutrients in this effluent through filters with charcoal that will be installed in cassava processing units. So, the objective of this work was to test the nutrient adsorption efficiency by charred biomass of eucalyptus and hull of palm endocarp, from the application of cassava wastewater, in order to reduce the polluting power and enable the production of one biofertilizer. Three assays were performed: the first evaluated the behavior of different doses of eucalyptus charcoal and palm oil in two wash conditions in the adsorption of components in cassava wastewater; the second evaluated the behavior of different particle classes of eucalyptus charcoal and palm oil in adsorption components in cassava wastewater and the third evaluated the nutrients extraction by soil extractants in different particle classes of eucalyptus charcoal and palm oil, after the use of cassava wastewater. Thus, it was concluded that palm charcoal was not effective in nutrient retention, resulting in increase of Ca, Mg, P, K and Na in the supernatant, as opposed to the eucalyptus charcoal which caused phosphorus reduction and a tendency to reduction of potassium, more evident in particle size class <0,053mm, resulting in the increase of Ca, Mg and Na. However, further studies are needed to test other materials to confirm the results.

Keywords: biochar, agro-industrial waste, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

De origem Sul-Americana, a mandioca é uma raiz caracterizada pelo elevado consumo no Brasil onde é cultivada amplamente por todo território nacional, destacando-se a região Nordeste como grande produtora deste tubérculo. No estado da Bahia, a maior parte da produção de mandioca é derivada da agricultura familiar que destina a sua produção em grande parte para fabricação de farinha e derivados.

O seu beneficiamento provoca a liberação de um efluente caracterizado como um líquido leitoso amarelo-claro resultante da prensagem da massa ralada das raízes, chamado de manipueira.

Esse líquido, na maioria dos estabelecimentos de produção, é destinado a céu aberto, e por apresentar elevado poder poluente, pode facilmente contaminar mananciais afetando a flora e a fauna local. Por causa desta característica nociva, destaca-se como um grande problema ambiental devido à dimensão que a cultura da mandioca ocupa no estado.

Na sua constituição química, a manipueira também possui elementos que podem ser aproveitados na agricultura, que são nutrientes de plantas, como potássio, fósforo e nitrogênio, dentre outros em menores quantidades. Uma alternativa para redução do impacto causado pela manipueira no ambiente seria a instalação de filtros na saída das prensas. Esses filtros podem ser construídos com carvão, em diferentes classes granulométricas, pois comprovadamente reduzem a carga orgânica da manipueira, reduzindo seu impacto no ambiente, principalmente no solo e mananciais hídricos. Nesse intuito, nesse trabalho buscou-se simular o comportamento do carvão nos filtros, avaliando o comportamento da biomassa carbonizada de dendê e eucalipto em função da aplicação de manipueira na adsorção de nutrientes. Esse processo possibilitará o aproveitamento dos nutrientes presentes neste efluente através da instalação de filtros contendo carvão nas unidades de beneficiamento de mandioca. Esse carvão poderá ser enriquecido por adsorção à medida que a manipueira é filtrada, podendo posteriormente ser utilizado na agricultura como um fertilizante alternativo. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi testar a eficiência de adsorção de nutrientes por biomassa carbonizada (biochar) de eucalipto e casca de endocarpo de dendê, a partir da aplicação de manipueira, com o intuito de reduzir o seu poder poluente e possibilitar a produção de um biofertilizante.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A mandioca

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é uma cultura que apresenta grande importância alimentar para as populações carentes da América Latina, África e Ásia (MARQUES, 2009), e é cultivada em vários países do mundo e em vários estados brasileiros (SILVA JÚNIOR et al., 2012).

A produtividade da mandioca no Brasil, projetada para o ano de 2015 está estimada em 24,3 milhões de toneladas. A produção deverá crescer nas regiões Norte (+6,4%), Sul (+3,4%), Nordeste (+11,5%) e Centro-Oeste (+0,6%) e decrescer na região Sudeste (-6,1%) (IBGE, 2015).

2.2 Manipueira

Trata-se de um líquido leitoso amarelo-claro resultante da prensagem da massa ralada das raízes de mandioca utilizadas para a produção de farinha e do processo de extração e purificação da fécula (MARQUES, 2009; DUARTE et al., 2013.) Possui alto potencial poluente e tóxico e agrega concentrações elevadas de substâncias orgânicas juntamente com a linamarina, que é um glicosídeo cianogênico, do qual deriva o ácido cianídrico, os quais podem causar inúmeros problemas ambientais quando lançados nos cursos d'água, provocando alterações no ecossistema aquático e a morte de animais que consomem a água (CAMPOS et al., 2006; MARQUES, 2009).

Como a região Nordeste do Brasil é uma grande produtora de mandioca, a manipueira se apresenta como uma fonte poluidora relevante que pode ser utilizada em estudos enfocando a diminuição do seu impacto ambiental.

Segundo Pinho (2007), a manipueira é um subproduto agrícola que apresenta um elevado potencial poluente. Por apresentar uma demanda bioquímica de oxigênio aumentada juntamente com a presença de ácido cianídrico, potássio, cálcio, fósforo e magnésio em elevadas concentrações, essa substância pode

causar problemas ambientais que afetam vários tipos de ecossistemas como solo e mananciais. Por outro lado, se for corretamente destinada, utilizando procedimentos ambientalmente corretos poderá trazer benefícios às atividades agrícolas no sentido de aproveitar o seu aporte nutricional para as plantas, contribuindo diretamente para obtenção de ganhos em produtividade.

A manipueira é um exemplo de um resíduo de uma atividade agrícola que apesar de se caracterizar como um efluente industrial, mantém a possibilidade de ser aproveitado na agricultura (MARQUES, 2009). Aplicada no solo, a manipueira interfere no equilíbrio iônico, além de promover um acréscimo nas concentrações de elementos químicos que podem ser utilizados pelas plantas. Pelo ponto de vista econômico, o descarte indevido dos subprodutos da mandioca acarreta perda de rendimento para o produtor, pois devido a sua constituição química onde estão presentes macro e micronutrientes, poderiam ser utilizados como fertilizantes.

Segundo Duarte et al. (2012) a manipueira pode ser aproveitada de várias formas, entre elas está o uso como fertilizante. Respeitando-se as características químicas do solo e as necessidades da cultura a ser implantada, a aplicação da manipueira poderia reduzir o problema ambiental e ainda trazer benefícios ao meio ambiente. Trabalhando com a cultura da alface, Duarte et al. (2012) realizaram a caracterização química da manipueira encontrando os seguintes valores em g/dm^3 : $\text{Ca}=0,24$; $\text{Mg}=0,36$; $\text{K}=1,97$; $\text{Na}= 0,46$ e $\text{P}= 0,74$ e $\text{pH}=4,0$ e concluíram que o uso da manipueira serviu como fonte de adubação para a cultura da alface, sendo necessária a utilização de doses adequadas para evitar o efeito tóxico de alguns nutrientes, principalmente do potássio, íon encontrado em maior concentração no efluente. Vários outros trabalhos indicam a possibilidade de uso da manipueira no fornecimento de nutrientes para culturas diversas (FIORETTO et al., 1997; PONTE, 1999; FIORETTO, 2000; FERREIRA et al., 2001; PINHO 2007; MARQUES 2009; MELO 2010; PASTORE 2010 ; DANTAS 2015).

2.3 Biocarvão

De acordo com Cunha et al.(2009), o biocarvão é um material produzido pela queima de matéria orgânica, com baixos níveis de oxigênio (pirólise).

Trata-se de um material que foi desenvolvido com a finalidade de reproduzir um tipo de solo encontrado em algumas áreas da Amazônia, chamado de “terra preta de índio”.

Segundo Morales (2010), na região amazônica existe áreas chamadas de terra preta de Índio que possuem solos de origem antropogênica, possivelmente formados entre 500 e 2500 anos atrás. A grande fertilidade que é uma característica desse solo é derivada da deposição de restos de animais, vegetais e carvão de origem vegetal que possui grande estabilidade química. Essa característica determina elevada atividade biológica e aumento da disponibilidade de nutrientes.

Maia (2010) informa que a partir do conhecimento do modelo do solo (Terra Preta de Índio), sua estrutura e suas propriedades, é possível a busca por materiais como o biocarvão que pode ser utilizado com a finalidade de sequestrar carbono e aumentar a qualidade agronômica do solo.

Conforme Petter (2012) à medida que a oxidação ocorre com a biomassa, novos sítios eletroquímicos vão aparecendo nas bordas das estruturas aromáticas presentes na superfície. Por conta disso, a retenção e a disponibilidade de nutrientes podem ser favorecidas, fazendo com que a utilização desse material na agricultura seja vantajosa.

A presença de poros na sua estrutura provoca no carvão vegetal a propriedade de aumentar a retenção de água e nutrientes quando adicionado ao solo. A sua estrutura aromática promove elevada atividade superficial possibilitando interações com compostos solúveis orgânicos (ATKINSON et al., 2010).

Segundo Puga (2015), em razão de sua elevada aromaticidade e elevada área superficial, o biocarvão pode ser considerado como um sorvente eficaz para poluentes orgânicos e inorgânicos, pois quando aplicado ao solo poderá adsorver metais na sua superfície reduzindo a concentração de contaminantes.

A possibilidade de utilização do biocarvão como material adsorvente tem recebido especial atenção de pesquisadores. Há exemplo da utilização desse material como removedor de metais tóxicos do solo, se tornando atraente por sua elevada disponibilidade a partir de materiais renováveis, baixo custo e possibilidade de reutilização (FLECK et al., 2013).

2.4 Mecanismos de adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve a transferência de uma ou mais substâncias solutos (adsorvato) de uma fase gasosa ou líquida para a superfície de um sólido (adsorvente). Quanto maior for a área superficial, maior será a eficiência do processo de adsorção. É por conta deste motivo que os materiais adsorventes são geralmente sólidos, possuindo partículas porosas e elevadas áreas superficiais. Resumidamente, a capacidade de adsorção depende do tipo e tamanho dos poros, bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente (MENDES, 2013).

Segundo Schneider (2008), a sequência de etapas do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é iniciada pelo contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente, e em seguida ocorre adsorção nos sítios da superfície externa. Após este processo, as moléculas migram para os poros existentes no sólido e por fim interagem com os sítios de ligação presentes na superfície interna. A etapa que frequentemente é a determinante é a etapa três, principalmente em adsorventes microporosos, como por exemplo, os carvões ativados. Contudo, devido à dificuldade de mobilidade de algumas moléculas, como é o caso de adsorvatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com carga elevada, a etapa controladora pode ser também a difusão das moléculas da superfície externa até os poros.

De maneira geral a primeira etapa pode ser afetada diretamente pela concentração do líquido e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do líquido pode acelerar a difusão do adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa depende da quantidade de microporos presentes na estrutura. Geralmente a cinética de adsorção é rápida na fase inicial, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente possui baixa quantidade de microporos não acessíveis às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos (NIEDERSBERG, 2012).

A adsorção envolve o contato de duas fases, uma líquida e uma sólida (adsorvente), que tem a propriedade de reter metais contidos em um fluido. Como a

concentração dos metais se dá na superfície do adsorvente, quanto maior a área de contato dessa superfície, maior será o poder de adsorção (FLECK et al., 2013).

Para Niedersberg (2012), o tempo de ligação de uma molécula à superfície de um adsorvente depende da energia envolvida na ligação, é uma relação entre as forças da superfície interagindo com as forças das moléculas vizinhas.

A adsorção física não é específica, é rápida e reversível, o adsorvato liga-se à superfície por forças de van der Waals, forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio, já a adsorção química é específica e envolve a formação de um composto bidimensional.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da Embrapa Mandioca e Fruticultura, localizada no município de Cruz das Almas-BA.

Para a realização dos três ensaios do trabalho foram adquiridas biomassas pirolisadas de eucalipto e casca de amêndoa de dendê. O carvão de eucalipto foi adquirido no comércio local da cidade de Cruz das Almas e o carvão ativado de casca de endocarpo de dendê foi adquirido na carvoaria Bahiacarbon Agro Industrial, localizada na rodovia BA 001, estrada Valença/Taperoá, Km 2, Valença-BA.

A manipueira utilizada nos ensaios foi adquirida na casa de farinha desta unidade da Embrapa e envasada em frasco de polipropileno de cor preta que foi levado ao laboratório para aguardar em bancada por cinco dias. Após a chegada ao laboratório, a tampa do recipiente foi afrouxada com a finalidade de retirar os compostos voláteis da manipueira. Esgotado o tempo de espera, o recipiente contendo manipueira foi guardado sob-refrigeração com a tampa devidamente lacrada.

O carvão comercial de eucalipto foi triturado com o auxílio de um pilão e posteriormente processado em liquidificador para redução da granulometria.

O carvão de dendê já foi adquirido em granulometrias reduzidas, não sendo necessário o processo de trituração e moagem.

Numa etapa seguinte, os carvões foram submetidos a um processo de separação de partículas utilizando peneiras para classificação em diferentes classes granulométricas: < 0,053mm; 0,105 – 0,053mm; 0,250 – 0,105mm e 0,5 – 0,250mm.

A escolha dessas classes granulométricas foi baseada na classificação em tamanho de partícula: areia grossa, média, fina e muito fina, respectivamente.

A caracterização dos dois tipos de carvão (dendê e eucalipto) foi realizada com quatro repetições por dois métodos diferentes apenas na classe granulométrica < 0,053mm.

Na primeira caracterização foram realizadas extrações de Ca e Mg com Cloreto de potássio 1 mol L^{-1} e para Na, K e P com Solução de Mehlich 1 na proporção 1:10 (carvão: extrator). As determinações de Ca e Mg foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica modo chama; K e Na por fotometria de chama; P por espectrofotometria; pH em água por potenciometria e densidade por medição de peso e volume, conforme descrito em Silva (1999).

Na segunda caracterização dos dois tipos de carvão utilizou-se a metodologia de determinação de teores totais de Ca, Mg, K, Na e P por meio de digestão a seco descrita em Silva (1999), e para determinação do carbono orgânico total utilizou-se a metodologia de determinação elementar (Vario TOC Cube Elementar).

Para caracterização da manipueira utilizou-se dois métodos diferentes com quatro repetições. No primeiro, foram coletadas alíquotas de 30 mL de manipueira integral, acondicionadas em tubos de polipropileno tipo “falcon” com capacidade para 50 mL, e em seguida foram levados à centrifugação por 30 minutos a 4500 RPM. Posteriormente determinou-se Ca, Mg, Na, K, P e pH no sobrenadante pelo mesmo método da primeira caracterização do carvão conforme Silva (1999), e C dissolvido pelo método de determinação da matéria orgânica por colorimetria descrito em Rajj (2001).

No segundo método de caracterização da manipueira, foram coletadas alíquotas de 5 mL de manipueira integral e acondicionadas em tudo de digestão de micro-Kjeldahl. Em seguida realizou-se a redução do volume em bloco digestor à temperatura de 50°C até atingir aproximadamente 0,5 mL, e posteriormente utilizou-se a metodologia de digestão nitro-perclórica descrita em Silva (1999). As determinações de Ca, Mg, Na, P e C dissolvido, foram realizadas conforme já descrito no método anterior.

As médias dos resultados da caracterização química realizada nos dois tipos de carvão e na manipueira estão apresentadas nas tabelas 1, 2, 3 e 4.

Tabela 1. Valores médios da caracterização química dos carvões de dendê e de eucalipto na classe granulométrica < 0,053mm utilizando extratores químicos.

Extrator	Ca		Mg		K		Na		P		pH	ρ
	KCl	H ₂ O	KCl	H ₂ O	Mehlich1	H ₂ O	Mehlich1	H ₂ O	Mehlich1	H ₂ O		
-----g/Kg-----											g/cm ³	
D <0,053	0,09	ND	0,30	0,18	7,93	2,42	0,34	0,10	0,34	0,4	9,6	0,45
E <0,053	2,0	0,48	0,35	0,31	3,74	1,41	0,18	0,04	0,15	0,07	7,7	0,31

D: dendê; E: eucalipto; 0,053: Classe granulométrica do carvão em mm, ρ = densidade, ND: não detectado.

Tabela 2. Valores médios da caracterização química dos carvões de dendê e de eucalipto na classe granulométrica < 0,053mm utilizando o método de determinação de teores totais.

Método	Ca		Mg		K		Na		P		C	
	Digestão seca											Vario TOC cube
-----g/Kg-----											%	
D <0,053	2,81	2,80	16,71	1,79	6,59	50,0						
E <0,053	14,69	1,38	2,54	0,70	0,59	68,6						

D: dendê; E: eucalipto; 0,053: Classe granulométrica do carvão em mm.

Tabela 3. Valores médios da caracterização química do sobrenadante da manipueira após a centrifugação.

Manipueira (centrifugada)	Ca		Mg		K		Na		P		pH		C dissolvido	
	-----g/dm ³ -----											%		
	0,18	0,39	5,42	0,18	0,30	4,11						2,20		

Tabela 4. Valores médios da caracterização química da manipueira integral utilizando o método de determinação de teores totais.

	Ca	Mg	K	Na	P	pH	C dissolvido
	-----g/dm ³ -----						%
Manipueira (integral)	0,24	0,55	6,84	0,48	1,03	4,11	2,24

3.1. Metodologia do ensaio de avaliação do comportamento de diferentes doses de carvão de dendê e de eucalipto em duas condições de lavagem na adsorção de componentes presentes na manipueira

O experimento consistiu na avaliação de dois tipos de carvão (dendê e eucalipto) na classe granulométrica < 0,053mm, duas condições de lavagem do carvão com água desmineralizada tipo II (lavado e não lavado), três diferentes doses de carvão (1,5; 3,0 e 6,0 g) e uma testemunha adicional (manipueira integral) e quatro repetições para todos os tratamentos.

As amostras de carvão foram acondicionadas em tubos de polipropileno tipo “falcon” com capacidade para 50 mL.

Um processo de lavagem foi realizado em um grupo de carvão com a finalidade de retirar a quantidade máxima de substâncias solúveis em água. Esse processo foi realizado, pois, foi observado em testes anteriores que os parâmetros escolhidos para este processo foram suficientes para retirar a turvação do sobrenadante após o contato entre a água e o carvão.

Para lavar o carvão adicionou-se 20 mL de água desmineralizada, agitou-se por uma hora a 200 RPM e após este processo aguardou-se mais uma hora em repouso. Em seguida, todas as amostras foram levadas a centrifugação por 30 minutos a 4500 RPM, e após esta etapa o sobrenadante foi desprezado.

Este processo de lavagem foi repetido por mais duas vezes aplicando nova dose de água desmineralizada ressuspendendo o carvão depositado no fundo do tubo antes de cada agitação.

Terminado o processo de lavagem, todos os tubos contendo o carvão lavado foram levados para secagem em estufa de circulação forçada à temperatura de 50°C

por cinco horas. Em seguida, adicionou-se 20 mL de manipueira integral a cada amostra contendo carvão e todas as amostras foram agitadas por uma hora a 200 RPM. Aguardou-se mais uma hora em repouso e em seguida foram levadas à centrifugação por 30 minutos a 4500 RPM.

Após a centrifugação, o sobrenadante (manipueira) foi retirado e analisado com a finalidade de determinar Ca, Mg, Na, K, P e pH, conforme já descrito para a caracterização do sobrenadante da manipueira.

Os resultados obtidos foram submetidos ao teste F da análise de variância considerando o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial $2 \times 3 \times 2 + 1$, com quatro repetições, sendo dois tipos, três doses de carvão, com lavagem ou não com água desmineralizada, mais uma testemunha (manipueira integral). As médias de cada tratamento foram comparadas com a testemunha (manipueira) utilizando o teste de Dunnett a 5% de significância. As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa estatístico SAS – Statistical Analysis System (SAS INSTITUTE, 2011).

3.2. Metodologia do ensaio de avaliação da adsorção de elementos componentes da manipueira, aplicada repetidamente, em diferentes classes granulométricas de carvão de dendê e de eucalipto.

O experimento constituiu na avaliação de dois tipos de carvão (eucalipto e dendê) quatro classes granulométricas de carvão (0,5 – 0,250 mm; 0,250 – 0,105 mm; 0,105 – 0,053mm e < 0,053 mm), uma testemunha (manipueira integral), em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições para todos os tratamentos.

Foram adicionados 3g de cada tipo de carvão em tubos de polipropileno tipo “falcon” com capacidade para 50 mL. Posteriormente adicionou-se 20 mL de manipueira integral a cada amostra contendo carvão. Uma amostra com quatro repetições de manipueira integral foi adicionada ao experimento para servir como testemunha.

Os tratamentos foram agitados em mesa agitadora por uma hora a 200 RPM, e em seguida ficaram em repouso por mais uma hora. Posteriormente, foram levados a centrifugação por 30 minutos a 4500 RPM.

Terminado o processo de centrifugação, o sobrenadante (manipueira) foi retirado com a finalidade de determinar Ca, Mg, K, Na, P e pH, conforme metodologia já descrita para caracterização do sobrenadante da manipueira.

Este processo foi repetido por mais duas vezes ressuspendendo o carvão depositado no fundo do tubo antes da agitação com nova dose de manipueira para simular a passagem de manipueira por filtros cheios com carvão.

Os resultados obtidos foram submetidos ao teste F da análise de variância considerando o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 3 x 9, sendo três etapas de aplicação de manipueira e 9 tratamentos (dois tipos de carvão, quatro classes granulométricas, uma testemunha, com 4 repetições. As médias dos tratamentos de cada etapa foram comparadas com a testemunha (manipueira) utilizando o teste de Dunnett a 5% de significância. As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa estatístico SAS – Statistical Analysis System.

3.3. Metodologia do ensaio de avaliação do comportamento de diferentes classes granulométricas de carvão de dendê e de eucalipto através da aplicação de extratores químicos, após o contato com manipueira.

O experimento constituiu na avaliação do ensaio anterior (3.2) por meio da extração de Ca, Mg, Na, K e P com os extratores cloreto de potássio 1mol L⁻¹ e solução de Mehlich 1.

Os tubos contendo carvão derivado do processo de enriquecimento com manipueira foram levados à estufa de secagem por cinco horas a 50°C e posteriormente foram aplicados os extratores, ressuspendendo o carvão em cada tubo para realização das determinações de Ca, Mg, Na, K e P já descrito na caracterização dos carvões utilizando extratores químicos, conforme Silva (1999).

Os resultados obtidos foram submetidos ao teste F da análise de variância considerando o delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial 2 x 4 +1, dois tipos de carvão, quatro classes granulométricas e uma testemunha, com 4 repetições. As médias de cada tratamento foram comparadas com a testemunha (manipueira) utilizando o teste de Dunnett a 5% de significância. As análises estatísticas foram realizadas com auxílio dos programas estatísticos SAS – Statistical Analysis System e Sisvar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do comportamento de diferentes doses de carvão de dendê e de eucalipto em duas condições de lavagem na adsorção de componentes presentes na manipueira.

Foi observada interação significativa entre o processo de lavagem e o tipo de carvão para todas as variáveis, com exceção do Mg, indicando que a lavagem influenciou em mudança de comportamento do carvão, em relação ao teor de elementos encontrados no sobrenadante (Tabela 5).

Na interação entre processo de lavagem e dose de carvão, houve diferença significativa somente para K, Na e P. Para as outras interações, houve diferença significativa para todas as variáveis.

Tabela 5. Resumo da análise de variância para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P e pH.

Fonte de variação	GL	Quadrados Médios					
		Ca	Mg	K	Na	P	pH
Processo de Lavagem	1	0,2631*	2,6828**	2,0906**	0,0053**	0,0661**	0,0010 ^{ns}
Tipos de carvão	1	287,1355**	61,5573**	7,6198**	0,0093**	1,3230**	0,7803**
Processo de Lavagem. x Tipo de carvão	1	0,6014**	0,0101 ^{ns}	1,0158**	0,0003**	0,0369**	0,0507**
Doses de carvão	2	55,6577**	10,0894**	0,8466**	0,0013**	0,1127**	2,3019**
Processo de lavagem x Doses de carvão	2	0,1297 ^{ns}	0,0470 ^{ns}	0,2822**	0,0003**	0,0045**	0,0028 ^{ns}
Tipo de carvão x Doses de carvão	2	44,1878**	2,8382**	0,1094*	0,0001**	0,1053**	0,0873**
Processo de lavagem. x Tipos de carvão x Doses de carvão	2	0,0234 ^{ns}	0,0023 ^{ns}	0,08256 ^{ns}	0,0000 ^{ns}	0,0015 ^{ns}	0,0176**
comparação entre os Tratamentos. vs. Testemunha.	1	45,6143**	9,2139**	0,2990**	0,0044**	0,1095**	0,5414**
Erro	39	0,0461	0,0229	0,0307	0,0000	0,0005	0,0017
CV (%)		5,21	3,23	3,08	1,33	5,00	0,93
Média Geral		0,8244	0,5719	5,6815	0,2143	0,4558	4,4610

** significativo a 1 % e * significativo a 5% de probabilidade respectivamente, pelo teste de F. ^{ns} não significativo a 5% de probabilidade

Para todos os elementos estudados foram encontrados maiores teores no sobrenadante do carvão que não foi lavado, e esse efeito foi mais evidente no carvão de dendê; já um aumento da dose, para ambos os carvões, determina resultados mais expressivos para a maioria dos tratamentos (Tabela 6).

Tabela 6. Teste de Dunnett para comparação das médias dos tratamentos com tipos, doses e presença ou ausência de lavagem de carvão em relação a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P, pH.

Comparações	Ca	Mg	K	Na	P	pH
DL1,5 vs. M	0,1687**	0,1658**	0,0759 ^{ns}	0,0311**	0,1345**	0,2253**
DL3,0 vs. M	0,2230**	0,2954**	0,3794**	0,0430**	0,2687**	0,2203**
DL6,0 vs. M	0,2725**	0,4498**	0,5312**	0,0474**	0,4169**	0,2028**
DS1,5 vs. M	0,1726**	0,2091**	0,683**	0,0430**	0,2319**	0,1803**
DS3,0 vs. M	0,2115**	0,3486**	0,9866**	0,0549**	0,3709**	0,1253 ^{ns}
DS6,0 vs. M	0,2346**	0,5158**	1,4419**	0,0726**	0,6063**	0,1103 ^{ns}
EL1,5 vs. M	0,4879**	-0,0058 ^{ns}	-0,1518 ^{ns}	0,0059**	0,0013 ^{ns}	1,1353**
EL3,0 vs. M	1,0413**	0,0083 ^{ns}	-0,1518 ^{ns}	0,0074**	-0,0007 ^{ns}	1,0353**
EL6,0 vs. M	1,9356**	0,0694**	-0,2277 ^{ns}	0,0104**	-0,0103 ^{ns}	0,7828**
ES1,5 vs. M	0,6142**	0,0383**	-0,4554**	0,0237**	0,0003 ^{ns}	0,6203**
ES3,0 vs. M	1,1140**	0,0738**	0,0759 ^{ns}	0,0311**	0,0217 ^{ns}	0,5328**
ES6,0 vs. M	1,9598**	0,1433**	0,2276 ^{ns}	0,0459**	0,0246 ^{ns}	0,4478**

** significativo a 5% de significância pelo teste t de Dunnett. M= manipueira, DL: dendê lavado; DS: dendê sem lavar; EL: eucalipto lavado; ES eucalipto sem lavar; (1,5; 3,0; 6,0) = peso em g de carvão.

O comportamento positivo na tabela 6, indica que os valores de concentração de elementos ou valor de pH encontravam-se maiores no sobrenadante do que na testemunha, e negativo indicava o contrário. Quer dizer, no caso negativo havia uma indicação de adsorção dos elementos no carvão. Entretanto, não foram observadas diferenças significativas nos valores negativos, exceto para o tratamento envolvendo carvão de eucalipto lavado na quantidade de 1,5 g onde a concentração de potássio foi menor que a concentração da testemunha. Esse valor pode indicar uma tendência à redução deste elemento (Figura 1C) devido à troca iônica principalmente com o cálcio que está presente na estrutura desta biomassa em maior quantidade que no carvão de dendê (Figura 1A).

Para o elemento fósforo (Figura 1E) observou-se que especialmente nos tratamentos envolvendo carvão de eucalipto, ocorreu uma tendência de redução deste elemento no sobrenadante, mas que não se mostra significativamente relevante. Já para os demais tratamentos, os resultados das outras variáveis apresentaram na sua grande maioria, superioridade e diferença significativa em relação à testemunha indicando que ocorreu dessorção dos elementos presentes nos dois tipos de carvão para a manipueira figura 1(A, B, D, E).

Segundo Crispim (2009), as cinzas podem prejudicar o processo de adsorção pelo fato de apresentar caráter hidrofóbico, terminando por reduzir a ligação do adsorvato no adsorvente. Apesar da lavagem dos carvões ter promovido diferenças de comportamento entre os tratamentos, ela não foi suficiente para causar nos carvões uma capacidade de adsorção, demonstrando que a lavagem não conseguiu retirar todas as impurezas.

De acordo com Fangmeier et al. (2013), a troca iônica é identificada como o principal mecanismo da biossorção de metais. Esta hipótese foi formulada a partir de estudos que demonstraram uma redução da biossorção de cátions metálicos à medida que o pH diminuiu.

A manipueira apresenta pH ácido (4,1), que pode ter contribuído para os resultados apresentados nas figuras (1A, 1B, 1C, 1D) principalmente nos tratamentos envolvendo carvão de dendê onde ocorreu dessorção de metais.

Quanto ao aumento da quantidade de carvão, ficou evidenciado para maioria dos tratamentos, que à medida que se aumentou a dose ocorreu uma maior dessorção de elementos, embora fosse esperado que mais sítios de ligação estivessem disponíveis (Figuras 1A, 1B, 1D e 1E). Supõe-se a partir desse comportamento observado que os sítios de ligação ou a superfície do carvão, estavam preenchidos com ligantes.

Niedersberg (2012) informa que para uma mesma concentração inicial de soluto, ao aumentar a quantidade de material adsorvente, obtêm-se maior área superficial disponível para adsorção, e, como consequência, maior velocidade de adsorção. No entanto, a capacidade de adsorção do adsorvente diminui. De acordo com Weng et al. (2009), essa propriedade é atribuída à competição dos íons pelos sítios presentes na superfície do carvão.

Avaliando o comportamento do pH (Figura 1F), observou-se que os tratamentos contendo maiores quantidades de carvão resistiram mais à redução de pH, e que para os demais tratamentos ocorreu uma tendência a se aproximar do valor de pH da manipueira.

Pode-se dizer que o ensaio demonstrou que a lavagem e o aumento da dose dos carvões não determinam capacidade adsorvativa e que as características do carvão de eucalipto propiciam ao potássio oriundo da manipueira realizar trocas com o cálcio presente em elevadas concentrações nesta biomassa. Esse pode ser um indicativo de que a aplicação continuada da manipueira em filtros com este tipo de

carvão poderá diminuir a concentração deste elemento neste efluente, contudo, esta é uma alternativa que deverá ser confirmada através de testes específicos em outros estudos.

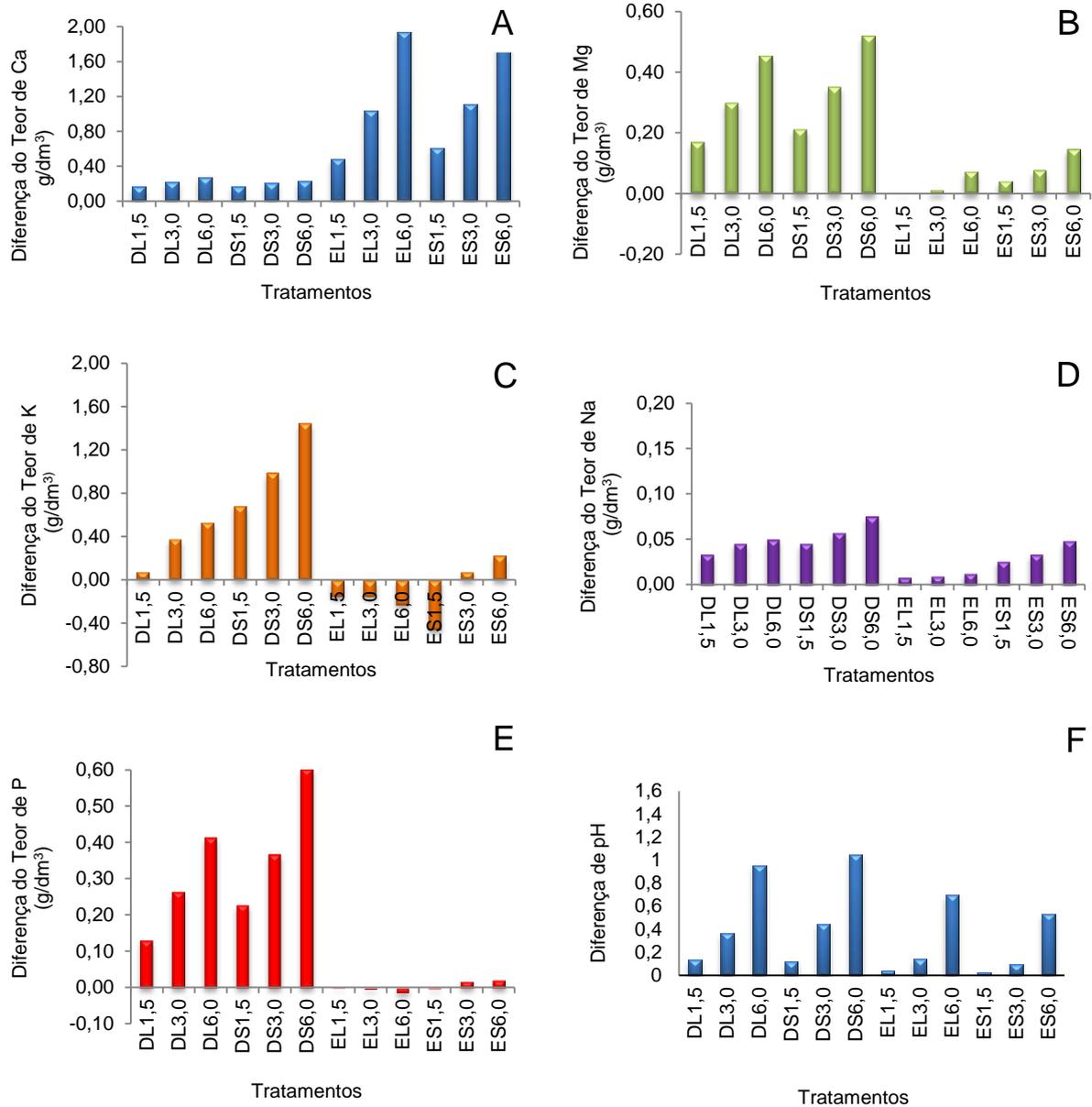


Figura 1. Diferença entre a média dos tratamentos com tipos, doses e presença ou ausência de lavagem de carvão e a média da testemunha (manipueira) para as variáveis Ca (A), Mg (B), K (C), N a(D), P (E) e pH (F). D = dendê, E = eucalipto, L = com lavagem, S = sem lavagem; (1,5; 3,0; 6,0) = peso em g de carvão.

4.2. Avaliação da adsorção de elementos componentes da manipueira, aplicada repetidamente, em diferentes classes granulométricas de carvão de dendê e de eucalipto.

Os resultados apresentados na tabela 7 referem-se a análise de variância para as variáveis estudadas em função dos tratamentos envolvendo três etapas de aplicação de manipueira em carvão de eucalipto e de casca de dendê nas seguintes classes granulométricas : <0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,50-0,25 mm.

Tabela 7. Resumo da análise de variância para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P e pH.

Fonte de variação	GL	Quadrados Médios					
		Ca	Mg	K	Na	P	pH
Etapa	2	1,8120**	0,0436**	1,6126**	0,0045**	0,3494**	2,3688**
Tratamento	8	0,9385**	0,0252**	0,5000**	0,0003**	0,1120**	0,1923**
Etapa*Tratamento	16	0,3183**	0,0066**	0,3363**	0,0001**	0,0303**	0,0712**
Erro	81	0,0005	0,0001	0,0157	0,0000	0,0007	0,0001
CV (%)		5,59	2,88	3,19	0,75	5,55	0,28
Média Geral		0,3942948	0,4054190	3,9381199	0,2114493	0,4917593	3,9560185

** significativo a 1% de probabilidade pelo teste de F. ^{ns} não significativo a 5% de probabilidade. Etapa: três aplicações de manipueira; Tratamentos: dois tipos de carvão nas Classes granulométricas: <0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25 mm.

A interação entre as etapas de aplicação de manipueira e os tratamentos de carvão de eucalipto e de dendê em diferentes faixas granulométricas foi significativa para todas as variáveis estudadas. Esse pode ser um indicativo de que a aplicação continuada da manipueira em filtros com carvões dos materiais e granulometrias estudados acarreta em diferentes comportamentos. As tabelas 8, 9 e 10 apresentam as diferenças médias das variáveis em relação à testemunha, nas etapas 1, 2 e 3 de aplicação de manipueira.

Os valores positivos apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10, indicam que a concentração de elementos ou valor de pH encontravam-se maiores no sobrenadante do que na testemunha, e negativo indica o contrário.

Quer dizer que, no caso negativo havia uma indicação de adsorção dos elementos no carvão. Entretanto, não foram observados valores negativos que demonstrassem significância (Tabela 8).

Tabela 8. Diferença entre a média dos tratamentos na etapa 1 e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P e pH.

Diferenças entre os tratamentos e a testemunha	Ca	Mg	K	Na	P	pH
D < 0,053 vs. M	1,48750**	0,310000**	0,310000**	0,040000**	0,54500**	0,8700**
D 0,105-0,053 vs. M	1,25500**	0,140000**	0,140000**	0,040000**	0,36500**	0,7100**
D 0,25-0,105 vs. M	0,87750**	0,100000**	0,100000**	0,037500**	0,29000**	0,6450**
D 0,5- 0,25 vs. M	0,70000**	0,100000**	0,100000**	0,032500**	0,17000**	0,5925**
E < 0,053 vs. M	0,09750**	0,082500**	0,082500**	0,030000**	0,09750**	0,5825**
E 0,105-0,053 vs. M	0,04500 ^{ns}	0,055000**	0,055000 ^{ns}	0,030000**	0,05000 ^{ns}	0,4725**
E 0,25-0,105 vs. M	0,03250 ^{ns}	0,050000**	0,050000 ^{ns}	0,030000**	0,04750 ^{ns}	0,3225**
E 0,5-0,25 vs. M	0,02750 ^{ns}	0,037500**	0,037500 ^{ns}	0,030000**	0,04250 ^{ns}	0,2700**

** significativo a 5% de significância pelo teste t de Dunnett. M: manipueira, D: dendê, E: eucalipto; Classes granulométricas do carvão : (<0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25)

Na Tabela 9 só foram observados valores negativos para o elemento fósforo que foram significativamente relevantes, e para o potássio que apesar de não mostrar significância, evidenciava uma tendência à redução deste elemento.

No caso do pH, os valores negativos que apresentam significância representam que estes valores foram menores do que os valores da testemunha.

Tabela 9. Diferença entre a média dos tratamentos na etapa 2 e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P e pH.

Diferenças entre os tratamentos e a testemunha	Ca	Mg	K	Na	P	pH
D < 0,053 vs. M	0,46000**	0,13500**	0,2900 ^{ns}	0,020000**	0,020000**	0,26000**
D 0,105-0,053 vs. M	0,41500**	0,09250**	0,1450 ^{ns}	0,012500**	-0,012500 ^{ns}	0,20750**
D 0,25-0,105 vs. M	0,36750**	0,08500**	0,1450 ^{ns}	0,012500**	-0,012500 ^{ns}	0,18000**
D 0,5- 0,25 vs. M	0,31750**	0,08000**	0,0700 ^{ns}	0,012500**	-0,012500**	0,0150 ^{ns}
E < 0,053 vs. M	0,03250 ^{ns}	0,07250**	0,0700 ^{ns}	0,010000**	-0,010000**	-0,0025 ^{ns}
E 0,105-0,053 vs. M	0,02000 ^{ns}	0,07000**	0,0000 ^{ns}	0,010000**	-0,010000**	-0,0175 ^{ns}
E 0,25-0,105 vs. M	0,01500 ^{ns}	0,05500**	0,0000 ^{ns}	0,010000**	-0,010000**	-0,0325**
E 0,5-0,25 vs. M	-0,00750 ^{ns}	0,0475**	0,0000 ^{ns}	0,007500**	-0,007500**	-0,0375**

** significativo a 5% de significância pelo teste t de Dunnett. M: manipueira, D: dendê, E: eucalipto; Classes granulométricas do carvão: (<0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25)

Os valores observados na Tabela 10 demonstram que não foram encontrados valores negativos que fossem significativos, indicando que não ocorreu adsorção

dos elementos no carvão e que os resultados de pH voltaram a ficar mais elevados do que a testemunha.

Tabela 10. Diferença entre a média dos tratamentos na etapa 3 e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P e pH.

Diferenças entre os tratamentos e a testemunha	Ca	Mg	K	Na	P	pH
D < 0,053 vs. M	0,137500**	0,052500**	0,22500**	0 ^{ns}	0,085000**	0,0850**
D 0,105-0,053 vs. M	0,122500**	0,040000**	0,22500**	0 ^{ns}	0,025000 ^{ns}	0,0675**
D 0,25-0,105 vs. M	0,107500**	0,025000**	0,00250 ^{ns}	0 ^{ns}	0,010000 ^{ns}	0,0600**
D 0,5-0,25 vs. M	0,060000**	0,025000**	0,00000 ^{ns}	0 ^{ns}	0,010000 ^{ns}	0,0525**
E < 0,053 vs. M	0,03500**	0,020000 ^{ns}	0,00000 ^{ns}	0 ^{ns}	0,012500 ^{ns}	0,0500**
E 0,105-0,053 vs. M	0,015000 ^{ns}	0,017500 ^{ns}	0,00000 ^{ns}	0 ^{ns}	0,015000 ^{ns}	0,0400**
E 0,25-0,105 vs. M	0,015000 ^{ns}	0,007500 ^{ns}	0,00000 ^{ns}	0 ^{ns}	0,020000 ^{ns}	0,0075 ^{ns}
E 0,5-0,25 vs. M	-0,012500 ^{ns}	0,000000 ^{ns}	0,00000 ^{ns}	0 ^{ns}	0,020000 ^{ns}	0,0050 ^{ns}

** significativo a 5% de significância pelo teste t de Dunnett. M: manipueira, D: dendê, E: eucalipto; Classes granulométricas do carvão: (<0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25).

A grande maioria dos tratamentos nas três etapas de aplicação de manipueira apresentou diferenças positivas em relação à testemunha, indicando que os carvões não adsorveram elementos (Figuras 2A, 2B, 2D), exceto para o fósforo na segunda etapa de aplicação (Figura 2E) e para o potássio que demonstra uma tendência à redução (Figura 2C), embora não seja significativamente relevante, provavelmente devido a elevada concentração deste elemento na testemunha (manipueira).

Este ensaio demonstra duas possibilidades para redução de fósforo na segunda etapa de aplicação (Figura 2E): a primeira indica a formação de precipitado de fosfato de cálcio, já que há uma tendência deste segundo elemento ser direcionado para o sistema por troca iônica com o potássio (Figuras 2A e 2C).

De acordo com Massenssini et al. (2008), o íon fosfato pode precipitar-se com íons Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , formando compostos pouco solúveis que podem solubilizar após o consumo dos cátions e ânions envolvidos, alterando a constante de equilíbrio ou por modificação do pH da solução.

A formação deste composto pode ter encontrado condições favoráveis para a sua precipitação. Segundo Carvalho (1999), seu produto de solubilidade é: $K_{ps} = 1,8 \cdot 10^{-28}$. Como neste sistema a concentração de íons de cálcio presentes na manipueira é de $0,24 \text{ g/dm}^3$, no carvão de eucalipto é de $2,0 \text{ g/dm}^3$ e no carvão de

dendê é de $0,09 \text{ g/dm}^3$, há uma grande possibilidade que esse íon interaja com o fosfato presente na manipueira na concentração de $1,03 \text{ g/dm}^3$ resultando na formação de fosfato de cálcio precipitado e reduzindo o íon fosfato na solução.

A figura 2F demonstra que à medida que nova aplicação de manipueira se inicia, o pH do sistema reduz ao ponto de se aproximar do valor encontrado para a testemunha, confirmando a hipótese de SCHNEIDER (2008). A segunda possibilidade refere-se à formação de cargas positivas nos grupos funcionais presentes na superfície do carvão por conta da diminuição de pH causada pela manipueira.

Para Niedersberg (2012), a adsorção física não é específica, é rápida e reversível. O adsorvato liga-se à superfície por forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas como é o caso destas ligações envolvendo o aparecimento das cargas positivas.

O pH inicial da solução é um fator relevante no processo de adsorção, por conta dos grupos funcionais presentes na superfície dos carvões, que podem apresentar cargas positivas ou negativas. Dependendo do tipo de tratamento químico ou da espécie do carvão, e variando o pH da solução, as cargas dos grupos funcionais podem se dissociar ou então se protonar. As cargas de superfície podem ser afetadas pelo pH da solução assim como influencia na dissociação de vários tipos de substâncias. Um pH mais baixo determina o aparecimento de cargas positivas que atraem ânions, ao passo que pH mais elevado determina o aparecimento de cargas negativas favorecendo a ligação de cátions (SCHNEIDER, 2008).

Aparentemente, a terceira etapa de aplicação não demonstra o mesmo efeito da anterior, possivelmente por conta da saturação dos sítios de ligação do fósforo na segunda aplicação ou porque esta fase não apresenta concentrações de elementos e condições que favoreçam a formação de precipitado.

Pode-se dizer que, não foram observados redução dos elementos presentes na manipueira envolvendo os tratamentos à base de carvão de dendê.

À medida que a manipueira é aplicada ao carvão de eucalipto, independente da classe granulométrica, ocorre uma redução na quantidade de fósforo e uma tendência à redução de potássio no sobrenadante. Esse fato indica a possibilidade da filtração continuada de manipueira através da utilização de filtros, contendo biomassa carbonizada, poder reduzir a concentração destes elementos no efluente.

Contudo, não se pode afirmar que ocorreu adsorção, pois, estudos mais específicos envolvendo estas interações devem ser realizados futuramente para confirmação das hipóteses descritas neste ensaio.

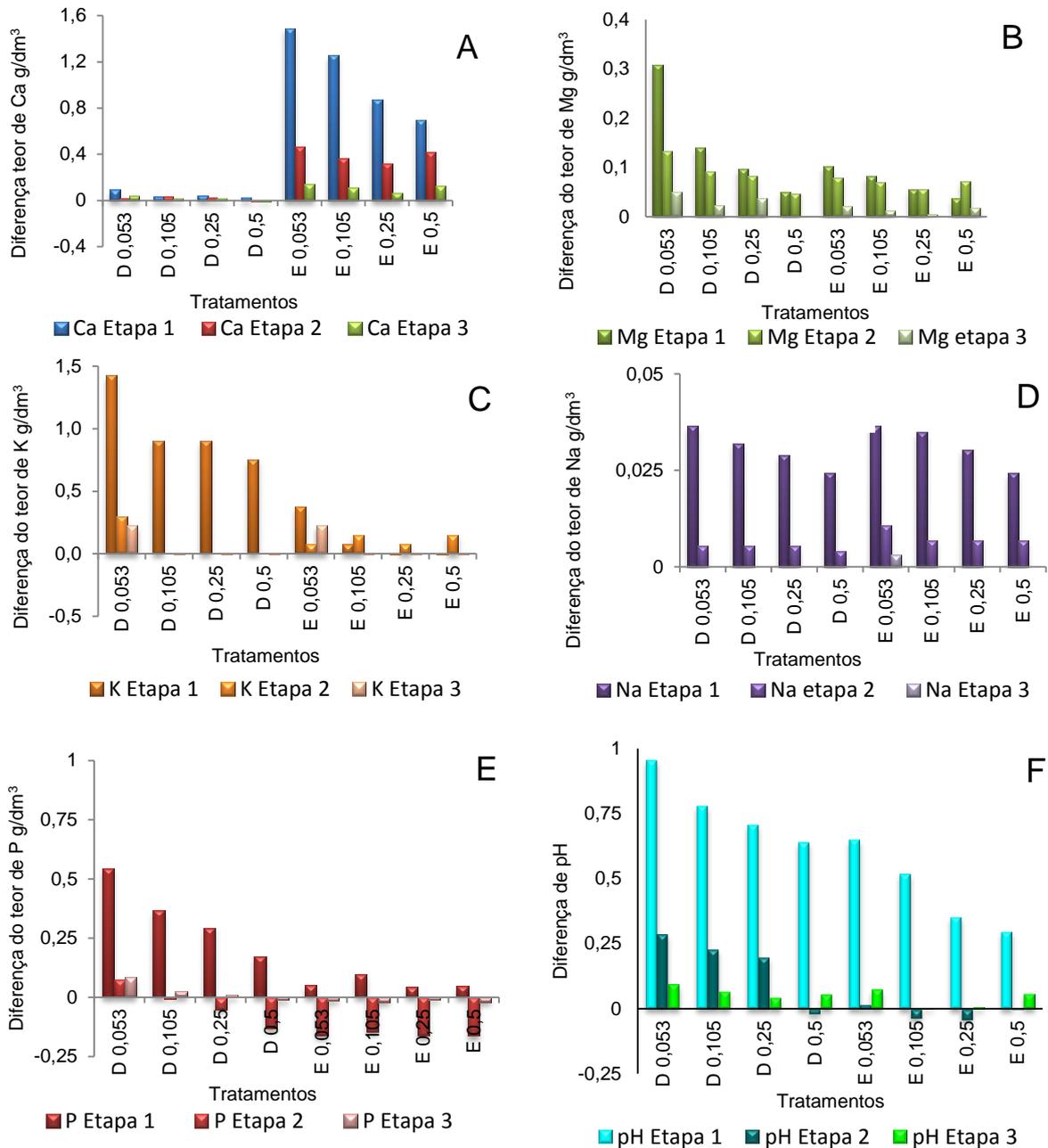


Figura 2. Diferença entre os valores médios das três etapas de aplicação de manipueira de Ca(A), Mg(B), K(C), Na(D), P(E) e pH(F) do ensaio 3.2 em relação à testemunha. D= dendê; E= eucalipto; (<0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25)= Classes granulométricas de carvão em mm.

4.3. Avaliação do comportamento de diferentes classes granulométricas de carvão de dendê e de eucalipto através da aplicação de extratores químicos, após o contato com manipueira.

Na tabela 11 está apresentada a análise variância dos tratamentos do ensaio, que levaram em consideração dois tipos de carvão em quatro classes granulométricas. Ressalta-se que este ensaio é uma continuidade do apresentado anteriormente (3.2.), que após três aplicações de manipueira e extração do sobrenadante, pôs-se os carvões para secar e realizou-se a extração dos elementos pelos extratores cloreto de potássio 1 mol L^{-1} e solução de Mehlich 1.

Tabela 11. Resumo da análise de variância para as variáveis Ca, Mg, K, Na, P.

Fonte de variação	Quadrados Médios					
	GL	Ca	Mg	K	Na	P
Tipo de carvão	1	0,0589**	0,0037**	29,7084**	0,0703**	0,1055**
Classe granulométrica	3	0,0652**	0,0231**	2,8768**	0,0022 ^{ns}	0,2294**
Tipo de carvão x Classe granulométrica	3	0,0318**	0,0245**	2,4567**	0,0190**	0,1975**
Tratamento. Vs. Testemunha	1	0,5424**	0,5681**	121,6045**	0,2926**	1,0060**
Erro	27	0,0001	0,0002	0,0039	0,0010	0,0000
CV (%)		2,73	3,78	1,03	8,50	0,50
Média Geral		0,3656	0,3692	6,0645	0,3720	0,5948

** e * significativo a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente, pelo teste de F. ^{ns} não significativo a 5% de probabilidade.; Classe granulométrica do carvão (<0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25 mm).

O objetivo deste ensaio foi avaliar, através da utilização de soluções extratoras, qual o efeito da aplicação de manipueira nos dois tipos de carvão após as três etapas do ensaio anterior. Verificou-se que a interação entre tipos de carvão e classes granulométricas foi significativa para todos os elementos avaliados, e que os tratamentos com carvão, independentemente da granulometria, apresentaram diferença da testemunha, entretanto, este efeito foi mais pronunciado na classe granulométrica < 0,053mm.

A Tabela 12 demonstra que os teores dos elementos encontrados no extrato dos carvões foram superiores aos observados na testemunha, portanto, torna-se necessário que os valores encontrados neste ensaio sejam comparados com os resultados encontrados na caracterização dos dois tipos de carvão com a finalidade de avaliar a possibilidade de retenção destes elementos por parte das biomassas. Os valores positivos que se mostrarem maiores que os encontrados na caracterização podem indicar que ocorreu retenção do elemento químico pela biomassa.

Tabela 12. Diferença entre a média dos tratamentos e a testemunha (manipueira) para as variáveis Ca, Mg, K, Na e P.

Diferenças entre os tratamentos e a testemunha	Ca	Mg	K	Na	P
D < 0,053 vs. M	0,555075**	0,530625**	6,29465**	0,21000**	1,029000**
D 0,105-0,053 vs. M	0,352575**	0,406350**	5,01485**	0,33000**	0,595350**
D 0,25-0,105 vs. M	0,282650**	0,342150**	4,65770**	0,24000**	0,439600**
D 0,5- 0,25 vs. M	0,200375**	0,277050**	3,57143**	0,18000**	0,293500**
E < 0,053 vs. M	0,485125**	0,419675**	6,99403**	0,34500**	0,527625**
E 0,105-0,053 vs. M	0,403975**	0,389000**	6,42853**	0,28500**	0,364625**
E 0,25-0,105 vs. M	0,417600**	0,414875**	7,00888**	0,34500**	0,516025**
E 0,5-0,25 vs. M	0,427275**	0,418125**	6,81543**	0,36000**	0,489725**

** significativo a 5% de significância pelo teste t de Dunnett. M: manipueira, D: dendê,

E: eucalipto; Classes granulométricas do carvão : (<0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25)

De forma geral, diversos aspectos relacionados aos tipos de carvão e a características do efluente utilizado no estudo podem indicar possíveis causas que podem explicar o comportamento dos carvões em relação à manipueira.

As cinzas presentes nos carvões se apresentam como óxidos, sulfatos ou carbonatos de ferro, alumínio, cálcio, magnésio, sódio ou potássio (CRISPIM, 2009).

A caracterização realizada das espécies de carvão reforça a informação de que o carvão pode elevar a disponibilidade de nutrientes na manipueira aplicada.

Segundo Butnan et al. (2015), alguns biochars contem elevadas quantidades de cinzas, que são enriquecidas com um número de nutrientes para as plantas, principalmente com elementos catiônicos, tais como K, Ca e Mg.

Os resultados encontrados no presente ensaio demonstram que o acréscimo de alguns elementos, quando ocorreu, foi pequeno, exceto para os elementos

fósforo e potássio como pode ser observado nas figuras 3C e 3E. No caso deste último elemento, o acréscimo apresentado no carvão de eucalipto demonstrou uma concentração média de 7,67 g/Kg, aproximadamente duas vezes maior do que a concentração encontrada na caracterização da biomassa.

O comportamento apresentado pelo potássio nesta biomassa pode ser explicado através de duas possibilidades. A primeira refere-se ao fato de que pode ter ocorrido retenção desse elemento por conta da troca iônica realizada com o cálcio presente no carvão de eucalipto, a segunda evidencia uma possível interferência causada pelo efeito residual da manipueira, que caracteristicamente, para este elemento mostrou-se mais pronunciado devido sua elevada concentração nesse efluente.

A densidade do carvão de eucalipto, por exemplo, que se apresenta menor que o de dendê pode ter contribuído para que os espaços entre as partículas sejam maiores no momento da centrifugação, proporcionando uma maior retenção de líquido. Contudo, essa é uma das possibilidades que também deve ser investigada futuramente.

Thomé (2008) destaca a importância dos fatores que podem interferir no processo de bioadsorção de metais em ambientes aquáticos como: pH, tipo de cátion metálico, natureza e concentração do material adsorvente, salinidade da solução, alcalinidade e competição entre cátions.

Comparando os resultados deste ensaio com os valores encontrados na caracterização do carvão de dendê, observa-se que os valores de potássio mostram-se menores nesta etapa indicando que não ocorreu retenção deste elemento por parte deste tipo de carvão.

No caso do fósforo (Figura 3E), os valores encontrados podem ter sofrido contribuição da precipitação de fosfato de cálcio ou pelo efeito do aparecimento de cargas positivas que a manipueira promoveu no carvão de eucalipto no ensaio anterior.

Neste último ensaio ficou demonstrado que as alterações encontradas nas análises dos carvões foram influenciadas pelo resíduo de manipueira misturado ao material para a maioria dos elementos, exceto o fósforo e o potássio.

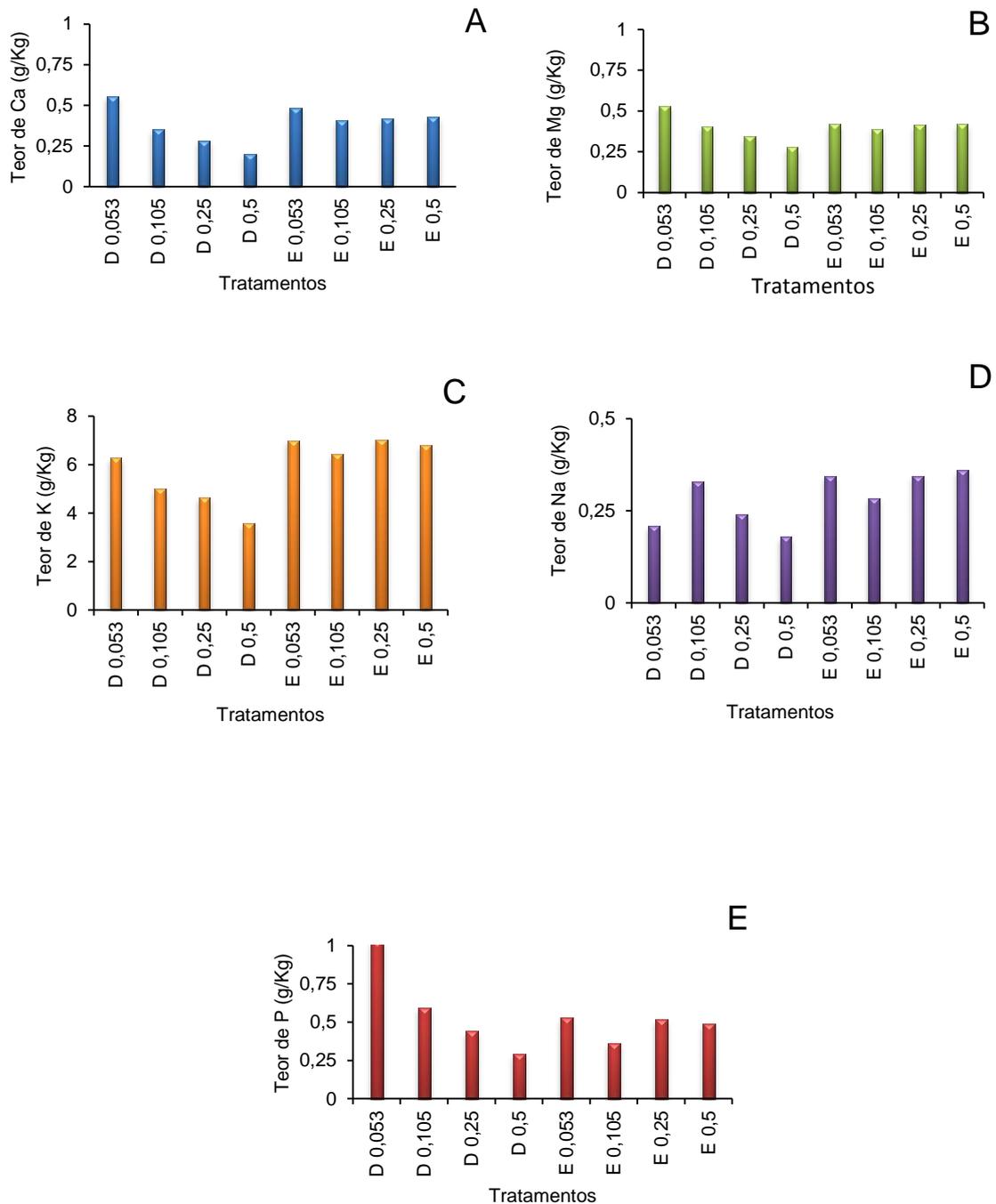


Figura 3. Diferenças da concentração de Ca (A), Mg (B), K (C), Na (D) e P (E) dos tratamentos em relação à testemunha. D: dendê; E: eucalipto; (<0,053; 0,105-0,053; 0,25-0,105; 0,5-0,25): Classes granulométricas de carvão em mm.

Os três ensaios evidenciaram um comportamento diferenciado das biomassas carbonizadas de dendê e de eucalipto em função da aplicação de manipueira

De maneira geral, o contato da manipueira com o carvão de dendê resultou na elevação da concentração de Ca, Mg e Na K e P no sobrenadante, pois a

manipueira reduz o pH das soluções com carvão, simulando um efeito extrator dos nutrientes ligados à biomassa. Já o contato da manipueira com o carvão de eucalipto resultou em redução da concentração de P, uma tendência à redução de K e elevação dos outros elementos. Isso indica que a utilização desta biomassa em estruturas com a finalidade de filtrar a manipueira, pode resultar na retenção de P e K, possibilitando a utilização dessa biomassa enriquecida como fertilizante. Contudo, não se pode afirmar que ocorreu diminuição da carga poluidora da manipueira, pois apesar da redução de elementos, ocorreu elevação de Ca, Mg e Na.

Estudos mais específicos devem ser realizados futuramente para confirmar a possibilidade de adsorção de fósforo e potássio por parte da biomassa de eucalipto.

5. CONCLUSÃO

O contato entre a manipueira e o carvão ativado de casca de endocarpo de dendê resulta na elevação da concentração dos elementos cálcio, magnésio, potássio, fósforo e sódio presentes no efluente.

O contato entre a manipueira e o carvão de eucalipto resulta na elevação da concentração dos elementos cálcio, magnésio e sódio, na redução da concentração de fósforo e uma tendência à redução de potássio presentes no efluente.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Futuros estudos devem ser realizados com a finalidade de avaliar o comportamento dos carvões frente a tratamento químico, isoterms de adsorção de fósforo e potássio, avaliação de sítios de ligação e manipulação da manipueira ou neutralização da solução.

7. REFERÊNCIAS

- ATKINSON, C; FITZGERALD, J; HIPPS, N. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils. **Plant and Soil**, Vol. 337(1), p1-18, 2010.
- BUTNAN, S.; DEENIK, J. L.; TOOMSAN, B.; ANTAL, M. J.; VITYAKONA, P. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. **Geoderma**, Vol.237, p.105-116, 2015.
- CAMPOS, A. T.; DAGA, J.; RODRIGUES, E. E.; FRANZENER, G.; SUGUY, M. M.; & SYPPERRECK, V. Tratamento de águas residuárias de fecularia por meio de lagoas de estabilização. **Engenharia Agrícola**, 26(1), 235-242. 2006.
- CARVALHO, G, C. **Química moderna**. 1ª edição, Scipione/ São Paulo/ 1999. 692p.
- CRISPIM, SCL. **Remoção de Cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativado submetidos a tratamentos superficiais**. 2009. 136 f. Tese de Doutorado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2009.
- CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; BENITES, V. D. M.; MARTINETO, L.; & SANTOS, G. D. A. **O carbono pirogênico**. TEIXEIRA, W.G; KERN, D.C; MADARI, B.E; LIMA, H.N, 263-284. 2009.
- DANTAS, M. S.; ROLIM, M. M.; DUARTE, A. D. S.; PEDROSA, E. M.; TABOSA, J. N.; & DANTAS, D. D. C. Crescimento do girassol adubado com resíduo líquido do processamento de mandioca. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 19(4), 350-357.2015.
- DUARTE, A. S; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E, M; ALBUQUERQUE, F. S.; MAGALHÃES, A. G. Alterações dos atributos físicos e químicos de um neossolo após aplicação de doses de manipueira. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 9, p. 938-946, 2013.
- DUARTE, A. S; SILVA, Ê. F.; ROLIM, M. M.; FERREIRA, R. F.A. L; MALHEIROS, S. M. M.; ALBUQUERQUE, F. S. Uso de diferentes doses de manipueira na cultura da alface em substituição à adubação mineral. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 16(3), 2012.
- FANGMEIER, M.; & HOEHNE, L. Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio. **Destaques acadêmicos**, 4(4). 2013.
- FERREIRA, D. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e agrotecnologia** (UFLA), Vol. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.
- FERREIRA, W. A.; BOTELHO, S. M.; CARDOSO, E. M. R.; POLTRONIERI, M. C.; **Manipueira: Um adubo Orgânico em Potencial**. Belém, PA, Embrapa Amazônia Oriental, 21p. (Documentos nº 107). 2001.

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. Vol. 4. Fundação Cargill. São Paulo, 2000.

FIORETTO, R. A.; SANTOS, J. R.; BICUDO, S. J. Manipueira na fertirrigação: efeito sobre a produção de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz.). **Revista Brasileira de Mandioca**. Cruz das Almas (BA), v.16, n.2, p.149-156. dez. 1997.

FLECK, L.; TAVARES, M. H. F.; & EYNG, E. Adsorventes naturais como controladores de poluentes aquáticos: uma revisão. **Revista eixo**, 2(1), 39-52. 2013.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estatística da produção de mandioca: Produção Agrícola. p10, 2015. Disponível em :<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/lspa_201503comentarios> Acesso em: 21 de maio de 2015.

MAIA, C. M. B. F. **Finos de carvão: fontes de carvão estável e condicionador de solos**, Série Documentos / Embrapa Florestas 200, Vol. 21, 36p. 2010.

MARQUES, M. C. **Atributos do solo, qualidade do lixiviado e crescimento de plantas de milho sob aplicação de água residuária da mandioca**. 2009. 93 f. Dissertação de mestrado, Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco. Pernambuco. 2009.

MASSENSINI, A. M.; COSTA, M. D.; REIS, M. R.; & SILVA, A. A. Atividade de isolados bacterianos solubilizadores de fosfato na presença de formulações comerciais de glyphosate. **Planta Daninha**, 26(4), 815-823.2008.

MELO, V, S. **Eficiência da manipueira como quelatizante de zinco e seu efeito na nutrição mineral do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.)**. 2010. 54 f. Dissertação de mestrado em agroecossistemas, Universidade federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2010.

MENDES, S. R. M. **Estudo da eficiência de adsorção de chumbo presente em meio líquido através da utilização de carvões obtidos na co-pirólise de diferentes resíduos**. 2013. 107 f. Dissertação de Mestrado- Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 2013.

MORALES, M. M. **Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado**. 2010. 88 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências Agrônomicas. 2010.

NIEDERSBERG, C. **Ensaio de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (*Aleuritesfordii*), resíduo do processo de produção de óleo**. 2012. 65 f. Dissertação de Mestrado- Universidade de Santa Cruz do Sul, RS.2012.

PASTORE, N, S. **Avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e concentração de sacarose na produção de ácido cítrico por *aspergillus niger* usando manipueira como substrato**. 2010. 77 f. Dissertação de mestrado em engenharia química, Universidade estadual do oeste do Paraná, Toledo – Paraná, 2010.

PETTER, F. A.; ANDRADE, F. R.; JUNIOR, B. H. M.; GONÇALVES, L. G. V.; & de SOUZA, T. R. S. Biochar como condicionador de substrato para a produção de mudas de eucalipto. **Revista Caatinga**, 25(4), 44-51. 2012.

PINHO, M. M. C. de A. **Reaproveitamento de resíduo do processamento da mandioca (manipueira): Avaliação de impactos químicos e microbiológicos no solo e utilização como fertilizante**, 2007, 65 f. Dissertação de mestrado, Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2007.

PONTE, J. J.; **Cartilha da manipueira. Uso do composto como insumo agrícola**. Governo do Estado do Ceará. Secretaria da Ciência e Tecnologia (SECITECE). Fortaleza, CE, 1999.

PUGA, A. P. **Biocarvão na mitigação da toxicidade de metais pesados em solos de área de mineração**. 2015. 116 f. Tese de (Doutorado em Agricultura Tropical e Subtropical)- Instituto agrônomo de campinas, campinas SP, 2015.

RAIJ. B.V.; ANDRADE. J. C. DE; CANTARELLA, H.; QUAAGGIO, J. A.(Ed). **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. IAC, 2001. 285p.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 93 f. Dissertação de Mestrado- CECE – Centro de Engenharias e Ciências Exatas- Universidade Estadual do oeste do Paraná, Toledo - PR 2008.

SILVA JÚNIOR, J. J. D.; COELHO, E. F.; SANT'ANA, J. A. D. V.; & ACCIOLY, A. M. D. A. Physical, chemical and microbiological properties of a Dystrophic Yellow Latosol using manipueira. **Engenharia Agrícola**, 32(4), 736-744. 2012.

SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, Brasília, DF, 1999. 370p.

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM - SAS. **User's procedures guide. Version 9.3, Cary: SAS Institute**. 2 Vol. Licenciado para Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 2011.

THOMÉ, L.C.P. **Bioacumulação de íons de Pb⁺² na macrófita *Salvinia auriculata***. 2008. 87 f. Dissertação Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do oeste do Paraná, Toledo, 2008.

WENG, C. H.; LIN, Y. T.; TZENG, T. W. "Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder", **Journal of Hazardous Material**. Vol. 170. p. 417-424. 2009.