

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA AMBIENTAL  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

KAUANNA UYARA DEVENS

**ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE ZINCO DE ÁGUA  
RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA UTILIZANDO BIOCHAR**

CAMPO MOURÃO

2015

KAUANNA UYARA DEVENS

**ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE ZINCO DE ÁGUA  
RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA UTILIZANDO BIOCHAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC 2), do curso de Engenharia Ambiental do Departamento Acadêmico de Ambiental (DAAMB), do Câmpus Campo Mourão, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Morgana Suszek  
Goncalves



---

TERMO DE APROVAÇÃO

**ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DE ZINCO DE ÁGUA  
RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA UTILIZANDO BIOCHAR**

por

KAUANNA UYARA DEVENS

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 01 de Dezembro de 2015 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Prof. Dra. Morgana Suszek Gonçalves

---

Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

---

Prof. Dra. Darlene Lopes do Amaral Oliveira

"O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental".

## AGRADECIMENTOS

Á Deus,

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Johnny Oli Devens e Cleide Aparecida Vroblevski Devens, e ao meu irmão Gustavo Henrique Devens, pelo apoio nos momentos de dificuldade, e por terem acreditado que eu seria capaz mesmo quando eu duvidava.

À professora e orientadora Dra. Morgana Suszek Gonçalves pela oportunidade, pelo aprendizado compartilhado, pela paciência, atenção, orientação, dinamismo, confiança e por acreditar no meu potencial.

Às minhas companheiras de moradia e agregadas Thayse, Kellen, Thais, Mariyá e Francine que fizeram da convivência um começo para uma amizade e companheirismo e que tornaram a nossa casa um lar.

Aos meus amigos Wilder, Manuella e Eloísa pelas incontáveis ajudas, pelas conversas jogadas fora, pelas festas e histórias que vivemos juntos. Os laços de amizade, cumplicidade e de carinho que construímos ao longo dos anos são mais fortes do que qualquer distância. Os amo demais.

A minha querida amiga Bruna, por toda a paciência, compreensão e dedicação nos momentos de aflição, pelas risadas e todo o divertimento, pelos conselhos, por estar comigo e participar ativamente desse processo. A considero como irmã.

A Atlética Demônios do Campo por ter me acolhido e me instruído nessa organização, e agradeço aos membros pelo companheirismo e amizade, que foram essenciais para se criarem laços pra uma vida toda e formássemos uma família.

A todos os professores da Coordenação de Engenharia Ambiental pelos ensinamentos.

A todos que me ajudaram direta e indiretamente nessa jornada e realização de uma grande etapa da minha vida. Muito Obrigada!

## RESUMO

DEVENS, Kauanna Uyara. **Estudo Cinético da Remoção de Zinco de Água Residuária de Suinocultura Utilizando Biochar**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015

Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência do uso de biochar de resíduos de laranja e coco verde como adsorventes na remoção de zinco de água residuária de suinocultura (ARS). Para isso, foram realizados testes cinéticos de remoção em sistema de batelada. Os resultados obtidos na cinética de adsorção demonstram uma rápida remoção do zinco, com tempo ótimo em torno de 10 e 30 minutos, e eficiência máxima de 98,20 e 100% para os biochars de laranja e coco verde, respectivamente. A cinética de adsorção para o biochar de coco verde ajustou-se ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, entretanto não foi possível determinar-se o modelo cinético para o biochar de laranja. Os resultados obtidos demonstram que os biochars produzidos a partir de cascas de laranja e coco verde tem potencial para serem utilizados na remoção de metais pesados de águas residuárias de suinocultura.

**Palavras-chave:** Biochar. Zinco. Cinética de Remoção. Adsorção. Suinocultura.

## ABSTRACT

DEVENS, Kauanna Uyara. **Kinetic Removal Study of Zinc in Swine Wastewater Using Biochar**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015

This study aimed to evaluate the efficiency of using orange and green coconut as an alternative adsorbent to removal zinc of swine wastewater (SW). For it kinetic removal test batch system were performed. The adsorption kinetics results show a fast removal of zinc with great time around 10 and 30 minutes to orange peel and coconut biochars, respectively. The adsorption kinetics of green coconut biochar set the pseudo-first order kinetic model, however it was not possible to determine the kinetic model for orange biochar. The results demonstrate that biochars produce from orange peels and coconut has potential to removing heavy metals from swine wastewater.

**Key-Words:** Biochar. Zinc. Kinetics of removal. Adsorption. Pig Farming.

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Valores do pH de biochar de Laranja e Coco Verde.....	29
Gráfico 2 - Condutividade Elétrica de biochar de Laranja e Cascas de Coco. .	30
Gráfico 3 - Proporção Relativa da Análise Imediata expressa através de (%).	31
Gráfico 4 - Capacidade de Troca Catiônica dos biochars. ....	32
Gráfico 5 - Gráfico de Densidade dos Biochars. ....	35
Gráfico 6 - Cinética de adsorção dos biochars. ....	37

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização físico-química da Água Residuária da Suinocultura. .....	27
Tabela 2 - Distribuição do Tamanho de Partículas dos Biochars, expresso em %.....	36
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de adsorção de zinco em biochar de cascas de coco verde.....	39

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de biochar de casca de laranja.....	34
Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de biochar de casca de coco verde.....	34

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>13</b>
3.1 ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA (ARS).....	13
3.2 METAIS PESADOS .....	13
3.3 MATERIAIS ADSORVENTES .....	14
3.3.1 Resíduos de Cascas de Coco Verde.....	15
3.3.2 Resíduos de cascas de Laranja.....	16
3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	17
3.4.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem .....	17
3.4.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem .....	18
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
4.1 AGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA.....	19
4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR .....	20
4.2.1 pH e Condutividade Elétrica .....	20
4.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	21
4.2.3 Análise Imediata .....	22
4.2.4 Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade.....	23
4.3 ESTUDO CINÉTICO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	25
<b>5 RESULTADOS</b> .....	<b>27</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARS .....	27
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR .....	28
5.2.1 pH e Condutividade Elétrica .....	28
5.2.2 Análise Imediata .....	30
5.2.3 Capacidade de Troca Catiônica.....	32
5.2.1 Análise de Estrutura.....	33
5.2.2 Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade.....	35
<b>6 ESTUDO CINÉTICO</b> .....	<b>37</b>
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>40</b>
<b>8 RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>41</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial e o aumento exponencial na demanda por alimentos, o setor agropecuário, mais especificamente os voltados para a produção de animais em confinamento, foi obrigado a produzir cada vez mais. Isso se deu sem que houvesse a preocupação necessária com os recursos hídricos, que usados na dessedentação dos animais e higienização das instalações, geram os efluentes juntamente com os dejetos, que quando dispostos no ambiente de forma inadequada causam sérias consequências, como contaminação do solo, rios, lençóis subterrâneos e até mesmo, do ar.

Em se tratando de sistema de suinocultura integrado, este produz uma quantidade considerável de dejetos, conforme Oliveira<sup>1</sup> (1993, apud DARTORA; PERDOMO; TUMELEIRO, 2000), suínos com peso entre 25 a 100 kg geram um volume diário de 7,0 L, para matrizes em gestação: 16,0 L; matrizes em lactação: 27,0 L; machos reprodutores (cachaços): 9,0 L e, por fim, leitões desmamados: 1,4 L por dia, e estes, se usados sem critérios técnicos podem causar sérios danos ao meio ambiente.

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2013), no 2º trimestre de 2013 foram abatidas 8,986 milhões de cabeças de suínos. A Região Sul respondeu por 64,8% do abate nacional de suínos no 2º trimestre de 2013, seguida pelas Regiões Sudeste (18,7%), Centro-Oeste (15,1%), Nordeste (1,3%) e Norte (0,1%).

Conforme Kunz, Higarashi e Olivera (2005), grande quantidade de dejetos suínos é aplicada sobre o solo, sem passar por qualquer tipo de tratamento ou estabilização e não levando-se em consideração critérios agrônômicos e legais. Mesmo o biofertilizante gerado nos biodigestores não pode ser descartado diretamente nos corpos d'água, pois ainda apresenta alto potencial poluidor, com a presença de matéria orgânica, nutrientes e metais pesados.

<sup>1</sup>OLIVEIRA, P. A.V. de. (Coord.). Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. Concórdia: EMBRAPA/CNPSA., 1993. 188 p. (EMBRAPA CNPSA. Documento, 27).

Apesar do reuso planejado ser amplamente difundido e utilizado mundialmente, no Brasil, mesmo com escassez dos recursos hídricos em algumas regiões, esta prática não tem sido utilizada de forma intensiva. Entretanto, é consenso geral que a irrigação com água residuária, inadequadamente, pode ser nociva ao meio ambiente, à saúde humana, ao solo, aos aquíferos e às culturas irrigadas, por conter constituintes poluentes (DUARTE et al., 2008).

Os metais pesados são adicionados às rações suínas na forma de nutrientes e têm um papel essencial no metabolismo dos animais. Esses metais, embora essenciais na suplementação, apresentam riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

Dentre os adsorventes comumente utilizados na remoção de metais pesados de efluentes, destacam-se o carvão ativado, zeólitas, polímeros de origem natural, tais como: colágeno, celulose, quitina, quitosana, amido, argila e biochar, provenientes de resíduos agroindustriais.

O biocarvão ou “biochar” pode ser definido como carvão vegetal de uso agrícola que sofreu degradação térmica em ambiente com ausência ou baixos teores de oxigênio. O biocarvão possui propriedades que em muitos casos contribuem para um solo de melhor qualidade, promovem o sequestro e estocagem de carbono no solo, sendo utilizado principalmente para fins de reaproveitamento de resíduos (CAVALCANTE et al., 2014).

Atualmente há um crescente interesse na utilização de adsorventes alternativos e biochar, tendo em vista sanar dois grandes problemas ambientais: destinação incorreta de resíduos sólidos orgânicos, e remoção de contaminantes presentes em efluentes.

Diante disso, o presente estudo, teve por objetivo avaliar a utilização de biochar proveniente de resíduos de cascas de coco verde e laranja, na remoção de zinco em água residuária de suinocultura.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência do uso de biochar proveniente de resíduos de cascas de laranja e coco verde na remoção de zinco em água residuária da suinocultura.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a água residuária de suinocultura de acordo com os parâmetros: pH, sólidos totais, fixos e voláteis, DQO, cobre e zinco;
- Produzir o biochar a partir da pirólise de resíduos de laranja e coco verde;
- Caracterizar o biochar a partir de análises de pH, Condutividade elétrica, Capacidade de Troca Catiônica, Análise Imediata, Determinação do Tamanho de partículas e Densidade;
- Realizar estudo cinético de remoção de zinco, com a determinação da eficiência máxima de remoção e as constantes cinéticas de pseudo-primeira e pseudo- segunda ordem.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ÁGUA RESIDUÁRIA DE SUINOCULTURA (ARS)

A poluição provocada pelo manejo inadequado dos dejetos suínos cresce em importância a cada dia, quer seja por uma maior consciência ambiental dos produtores, quer seja pelo aumento das exigências dos órgãos fiscalizadores e da sociedade em geral (SILVA; FRANÇA; OYAMADA,2015).

Ainda segundo Silva; França e Oyamada, (2015) os dejetos suínos podem apresentar grandes variações em seus componentes, dependendo do sistema de manejo adotado e, principalmente, da quantidade de água utilizada na limpeza das instalações. O esterco líquido dos suínos contém matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, sódio, magnésio, manganês, ferro, zinco, cobre e outros elementos incluídos nas dietas dos animais.

O rebanho nacional possui aproximadamente 35 milhões de suínos, com produção predominante na região sul do Brasil, e crescimento gradativo em São Paulo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso e Minas Gerais. Com o aumento da produtividade, cresceram também os problemas decorrentes da disposição dos dejetos, estimando-se uma produção de 32 a 51 milhões de toneladas por ano, os quais apresentam altas concentrações de matéria orgânica (ISHIZUKA, 2003).

#### 3.2 METAIS PESADOS

Os metais pesados considerados essenciais são aqueles em que sua presença colabora com a permanência da espécie (GONÇALVES, 2008),

sendo elementos por vezes encontrados em alimentos e na água em concentrações menores. Entre eles podem ser citados o zinco e o cobre.

Por outro lado há metais pesados não-essenciais, ou micro-contaminantes ambientais, que não realizam nenhuma função no metabolismo e não são vitais para sobrevivência da espécie animal e vegetal. Esses elementos quando encontrados em concentração elevada podem provocar efeitos negativos ao ambiente e seres vivos (GONÇALVES, 2008). Nessa classe destaca-se o cádmio.

Segundo a Instrução Normativa IAP/DIRAM 105.006 de 2009 os valores máximos admissíveis para o lançamento de efluentes de suinocultura em corpos hídricos são de 1,0 mg/L de Cu e 5,0 mg/L de Zn, e para a disposição de dejetos no solo, deverão ser atendidos os seguintes requisitos: 2500 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca para zinco e 1000 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca para cobre.

A resolução CONAMA nº 430 de 2011, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº357/2005, dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Essa resolução contempla os mesmos valores de padrões de lançamento para cobre e zinco citados na Instrução Normativa IAP/DIRAM 105.006/2009.

### 3.3 MATERIAIS ADSORVENTES

Dentre os processos para tratamento de águas e efluentes utilizados para reduzir metais pesados de forma eficaz e economicamente viável, a adsorção tem despertado grande interesse, pois permite a separação com um custo energético baixo.

Os adsorventes mais comumente empregados no tratamento de efluentes líquidos são os carvões ativados, as zeólitas e algumas argilas. Carvões ativados podem ser preparados a partir de diferentes precursores,

dentre os quais podem ser citados os resíduos agroindustriais, tais como a cama de aviário, rica em material carbonáceo (COLPANI; MOREIRA, 2015).

A utilização de biomassa de resíduos agroindustriais como adsorventes alternativos é uma alternativa viável, pois seu processo parte de resíduos dotados de baixo ou nenhum valor econômico, sendo assim uma alternativa atrativa no que se refere ao tratamento de efluentes de diversas atividades que geram como resíduos contaminantes orgânicos ou inorgânicos, que sem o tratamento adequado irão comprometer recursos naturais essenciais para a existência da vida na Terra (FONTES, 2014).

Biochar é um material sólido obtido a partir da conversão termoquímica de biomassa em atmosfera com oxigênio limitado (pirólise). O biocarvão ou “biochar” pode ser definido ainda como carvão vegetal de uso agrícola que sofreu degradação térmica em ambiente com ausência ou baixos teores de oxigênio. O biocarvão possui propriedades inerentes que em muitos casos contribui para um solo de melhor qualidade, promove o sequestro e estocagem de carbono no solo, sendo utilizado principalmente para fins de reaproveitamento de resíduos (CAVALCANTE et al., 2014).

O biochar pode ser ainda usado no melhoramento dos solos, recuperação de áreas degradadas, remediação de áreas contaminadas, tratamento de águas e efluentes e na mitigação de gases de efeito estufa (GEE). Muitas pesquisas têm reportado o uso do biochar como adsorvente alternativo no tratamento de efluentes (TANET al., 2015).

### 3.3.1 Resíduos de Cascas de Coco Verde

Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2011), o Brasil possui cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, que são distribuídos, praticamente, em quase todo o território nacional com

produção equivalente a dois bilhões de frutos. A Bahia é o maior produtor de coco no Brasil com uma produção média anual de 467.080 mil frutos ao ano e com uma área plantada de 79.596 hectares seguidos dos estados de Sergipe e Ceará.

No Brasil, o coqueiro (*Cocos nucifera* L), conforme dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010) contou com a produção equivalente a 1,3 bilhão de frutos, cultivo este concentrado na região nordeste do país. O Brasil ocupa a sexta posição tanto no ranking dos maiores produtores mundiais como nas melhores produtividades, com volume produzido correspondente a 8,9% do total mundial (FONTENELE, 2005).

Ainda, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2011), o crescimento do consumo da água de coco nos últimos anos contribuiu para a maior geração de resíduo de biomassa (cascas), considerando-se que cerca de 80% a 85% do peso bruto do coco verde é considerado resíduo e que 70% do lixo gerado nas praias são compostos por coco verde.

### 3.3.2 Resíduos de cascas de Laranja

A laranja 'Pêra' (*Citrus sinensis* (L.) osbeck) é, a variedade mais importante da citricultura nacional. Detentora de vantagens e qualidades múltiplas ganhou a preferência dos produtores e consumidores, tornando-se a variedade de citros mais cultivada no País (SALIBE; SOBRINHO; MÜLLER, 2015).

Essa variedade é produzida em todos os Estados, sendo a fruta mais plantada no Brasil com uma área superior a 800 mil hectares (IEA, 2013). O país detém mais da metade da produção mundial de seu suco, que é considerado de altíssima qualidade, exportando aproximadamente 98% de sua produção (NEVES et al., 2010).

A industrialização do suco de laranja gera como resíduos as cascas e bagaço, que de forma geral, são inutilizados. Atualmente vários estudos têm proposto outros usos para os resíduos da laranja, dentre eles a obtenção de fertilizantes orgânicos, pectina, óleos essenciais, compostos com atividade anti-oxidante e várias enzimas, incluindo pectinases e amilases. Apesar de todas essas possibilidades, os resíduos das indústrias de suco de laranja permanecem em sua maior parte inutilizados (ALEXANDRINO et al. 2007).

### 3.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é estudada no intuito de compreender-se o mecanismo que rege este processo, possibilitando observar a eficiência e o comportamento adsorvato-adsorvente, sendo os resultados ajustados por modelos cinéticos presentes na literatura.

Dentre os modelos cinéticos mais estudados estão as Equações de Lagergren de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem.

#### 3.4.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de 1ª ordem baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e descreve o processo de adsorção em sistemas sólido/líquido, usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

Sendo  $k_1$  a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ), e  $Q_{ge}$  e  $Q_{gt}$  são as quantidades adsorvidas por grama de biossorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 3.4.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

O modelo de Pseudo-Segunda ordem (Equação 2) baseia-se na capacidade de adsorção no equilíbrio e assume que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado de sítios disponíveis (HO;MCKAY, 1999).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Em que  $k_2$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda-ordem ( $\text{g x mg}^{-1} \text{ x min}^{-1}$ ).

O modelo de melhor ajuste é selecionado com base no coeficiente de correlação de regressão linear ( $R^2$ ). Geralmente a cinética de adsorção é melhor representada pelo modelo de pseudo- segunda-ordem para ligações aniônicas e catiônicas entre adsorvato e adsorvente (SALLEH et al. 2011).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Seguindo a sequência dos objetivos propostos no presente estudo, a apresentação da metodologia será ordenada em três itens. O primeiro e segundo estão relacionados à caracterização da água residuária de suinocultura e biochars respectivamente, e o terceiro item é exclusivamente direcionado para a aplicação dos materiais adsorventes no tratamento do efluente e realização da cinética de adsorção, para averiguar a remoção de zinco da ARS.

### 4.1 AGUA RESIDUÁRIA DA SUINOCULTURA

A água residuária da suinocultura usada para o estudo é proveniente de uma granja de suínos localizada no município de Mamborê – Paraná. A granja conta com um plantel de 20.000 animais, e os suínos permanecem no local por um período de 150 dias, realizando o ciclo completo da espécie, abrangendo todas as fases de produção.

A ARS foi coletada nas lagoas de armazenamento, após o efluente bruto ter passado por biodigestor. A mesma foi acondicionada em um freezer vertical no laboratório de Saneamento da UTFPR Câmpus Campo Mourão.

No presente estudo foram utilizados aproximadamente 10 litros do efluente. Para caracterização da ARS foram analisados os parâmetros pH, sólidos totais, fixos, voláteis e sedimentáveis, DQO, cobre e zinco, de acordo com a metodologia descrita por APHA; AWWA e WEF (1998).

## 4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

Para a produção do biochar foram utilizados resíduos de cascas de coco verde e cascas de laranja, coletados no comércio local. Primeiramente as biomassas foram secas em estufa a temperatura de 110°C por 48 horas. O processo de pirólise foi conduzido em forno mufla, onde a biomassa foi volatilizada sob baixa pressão, na temperatura de 350 °C, na ausência de oxigênio, por 60 min. Após pirólise o biochar foi moído em moinho de facas e passado em peneira granulométrica de 9mesh.

Para caracterização dos biocarvões, foram realizadas as seguintes análises: pH, Condutividade Elétrica, Teor de Umidade, Material Volátil, Teor de Cinzas, Carbono Fixo, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade, conforme metodologias do International Biochar Initiative (IBI, 2014) que constam no Standardized Product Definition and Testing Guidelines for Biochartharis Used in Soil.

As análises das matérias-primas foram realizadas no Laboratório de Solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Campo Mourão/PR.

### 4.2.1 pH e Condutividade Elétrica

Para a determinação do pH e Condutividade Elétrica foi utilizada a metodologia proposta por Rajkovich et al. (2011), adaptada de Conz (2015). Segundo o método foram pesados 1g de biochar de resíduos de cascas de laranja e coco verde e depositados em béqueres com 20 ml de água destilada.

O procedimento foi realizado em duplicata. A mistura foi fixada em mesa agitadora orbital por 1,5 horas e logo pós agitação usou-se pHmêtro calibrado.

Após a determinação do pH, a mistura ficou em repouso por 12 horas e então foram determinadas as condutividades elétricas com o condutivímetro e realizada a média dos valores obtidos.

#### 4.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Para a determinação de CTC foi utilizada a metodologia do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da Instrução Normativa DAS n°17/2007, que detalha os métodos para análise de substratos para plantas e condicionadores de solos.

Pesou-se 0,5 gramas do biochar e depositou-se o mesmo em erlenmeyers com capacidade de 250 mL, sendo adicionados 100 mL de ácido clorídrico ( $\text{HCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), e em seguida fixados em mesa agitadora orbital por 30 minutos. O teste foi realizado em duplicata, incluindo a amostra em branco.

Após este intervalo, a mistura foi filtrada em sistema de vácuo, e lavada com água destilada até completar o volume de 300 mL, sendo logo em seguida descartada. Adicionou-se a solução de acetato de cálcio ( $\text{CaOAc } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) gradativamente, até completar-se 100 mL e verificou-se se o pH encontrava-se neutro.

Em seguida, foram realizadas sucessivas lavagens do conteúdo do filtro com água destilada até completar o volume de 300 mL. A solução final contida no béquer com capacidade de 400 mL foi titulada com NaOH (0,1 M). A Capacidade de Troca Catiônica foi então calculada através da equação (3).

$$\text{CTC} \left( \frac{\text{mmolc}}{\text{Kg}} \right) = \frac{(\text{Va}-\text{Vb}) \times 0,1 \times 1000}{\text{m(g)}} \quad (3)$$

Sendo  $V_a$  = Volume de NaOH utilizado para neutralizar a amostra em mL;  $V_b$  = Volume de NaOH utilizado para neutralizar a amostra branca em mL;  $m$  = massa do biochar inicial em gramas.

#### 4.2.3 Análise Imediata

As determinações de teor de umidade, material volátil, teor de cinzas e carbono fixo foram realizadas segundo a metodologia ASTM D1762-84. As amostras foram realizadas em duplicata.

Primeiramente os cadinhos de cerâmica foram lavados com solução HCl(9,5%), levados à mufla com temperatura de 750° por 10 minutos para calcinação e, por fim, transferidos para o dessecador por 1 hora para esfriar.

Foram pesados em balança analítica e anotadas as massas após adicionados 1 grama de biochar nos cadinhos. Em seguida, com a mufla pré aquecida a 105°C, os cadinhos permaneceram na mesma por 2 horas, e, por fim, foram novamente transferidos para o dessecador por 1 hora.

O teor de umidade foi determinado por meio da equação (4).

$$Umidade \% = \frac{massa_{seco-ao-ar} - massa_{seca\ 105^{\circ}C}}{massa_{seco-ao-ar}} \times 100(4)$$

Para determinação do material volátil, com a temperatura do forno a 950°C, os cadinhos foram inseridos sobre a parte mais externa da mufla e com a porta da mesma aberta por 2 minutos. Após esse período, foram colocadas na parte mais interna, ainda com a porta aberta, por 3 minutos. Por fim, fechou-se a porta da mufla, com os cadinhos em seu interior por mais 6 minutos. Ao fim dos 6 minutos os cadinhos foram transferidos para o dessecador para resfriar e após isso pesados e em balança analítica. O material volátil foi determinado a partir da equação (5).

$$MaterialVolátil \% = \frac{massa_{seco\ 105^{\circ}C} - massa_{seca\ 950^{\circ}C}}{massa_{seco\ 105^{\circ}C}} \times 100 \quad (5)$$

O teor de cinzas foi medido com a mufla pré-aquecida a 750°C, onde inseriram-se os cadinhos, e lá permaneceram por 6 horas, com a porta fechada, sendo esfriados no dessecador por 1 hora e pesados. Para determinação do teor de cinzas utilizou-se a equação (6).

$$Cinzas \% = \frac{massa_{resíduo\ após\ 750^{\circ}C}}{massa_{seco\ 105^{\circ}C}} \times 100 \quad (6)$$

A partir dos valores obtidos nas equações (4), (5) e (6) foi obtido o valor de Carbono fixo, descrito na equação (7):

$$CFixo\% = 100 - (Umidade\% + MaterialVolátil\% + Cinzas\%) \quad (7)$$

#### 4.2.4 Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade

O peneiramento é um método clássico de se obter uma análise granulométrica. As peneiras (padronizadas) são agrupadas em ordem decrescente de mesh, de baixo para cima, ou em ordem crescente de diâmetro de peneira.

Para a realização das análises pesou-se uma proveta com capacidade para 500 mL em balança analítica e preencheu-se de biochar de resíduos de cascas de laranja e coco verde até completar-se 100 mL. Por fim, foram pesadas e determinadas as massas. O teste foi realizado em duplicata.

Após isso, utilizou-se peneiras de malhas 4,76 mm, 2,36 mm e 0,42 mm e foram depositados o conteúdo de biochar presente na proveta. Fixaram-se as mesmas no agitador de peneiras, onde foram agitadas a aproximadamente 320

moções por minuto, e, ao final do processo, todas as peneiras foram pesadas separadamente em balança analítica para verificar-se as frações de biochar retidas.

### 4.3 ESTUDO CINÉTICO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético foi conduzido em regime batelada. Amostras contendo 0,5 g do biochar foram postas em contato com 40 mL de água residuária de suinocultura, em pH natural do efluente, em erlenmeyers e de 125 mL. O sistema foi mantido sob agitação na Mesa Agitadora Orbital, à 25°C e 150 rpm. Alíquotas de 7 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados (5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 min), e em seguida as amostras coletadas foram filtradas em filtro com 45 µm de diâmetro de poros, acoplado a uma seringa de plástico.

As alíquotas retiradas nos tempos pré-determinados passaram por digestão ácida e a quantificação de zinco foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica em duplicata.

Com os resultados provenientes do estudo cinético foram obtidos a eficiência de remoção e o tempo ótimo de remoção, onde a eficiência de remoção do metal pesado da ARS foi calculada conforme equação 8:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

A quantidade de metal adsorvido ( $q$ ), em  $\text{mg} \times \text{g}^{-1}$ , foi obtida pela seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (9)$$

Em que:  $C_0$  e  $C_e$  são a concentração de metais pesados inicial e no equilíbrio ( $\text{mg} \times \text{L}^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  é o volume de solução (L) e  $m$  é a quantidade de biochar usado (g).

Os resultados foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda ordem e determinadas as constantes cinéticas conforme as equações de Lagergren (Equações 1 e 2).

## 5 RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARS

A água residuária da suinocultura foi caracterizada conforme os seguintes parâmetros: pH, DQO, sólidos totais, fixos e voláteis, cobre e zinco apresentados na Tabela 1. As análises foram realizadas em duplicata e os resultados apresentados representam a média das leituras.

**Tabela 1 - Caracterização físico-química da Água Residuária da Suinocultura.**

PARÂMETRO	VALOR
pH	8,03
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	2.089
Sólidos Voláteis (mg L <sup>-1</sup> )	702
Sólidos Fixos (mg L <sup>-1</sup> )	1.387
Sólidos Sedimentáveis (mL/L <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	68
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	1.520,5
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	0,24
Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	-

**Fonte: Aatoria Própria.**

Anami (2008) realizou estudos de caracterização da ARS proveniente de um sistema integrado, composto de biodigestor, tanque de sedimentação, tanque de algas e tanque de peixes, e obteve a DQO sob o valor 2062 mgL<sup>-1</sup>, valor este acima do obtido na caracterização do efluente do presente estudo, que é de 1.520,5 mg L<sup>-1</sup>, e possui somente tratamento por biodigestor e lagoa de armazenamento.

De acordo com a resolução CONAMA 430 de 2011 pode-se considerar o pH de acordo com o padrão de lançamento, haja visto que se obteve o valor de 8,03, dentro do especificado pela resolução que prevê entre 5 e 9. Os sólidos sedimentáveis previstos na legislação são de  $1 \text{ mL/L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , contrastando com o encontrado de  $68 \text{ mL/L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Portanto se pode afirmar que o efluente necessitaria de uma etapa a mais de tratamento para poder ser lançado em corpos hídricos, em relação ao parâmetro de sólidos sedimentáveis.

O teor de cobre na amostra encontrava-se abaixo do limite de detecção, não sendo possível a leitura de valores significativos. A concentração de zinco encontrada foi inferior ao permitido pela legislação para lançamento em corpo hídrico.

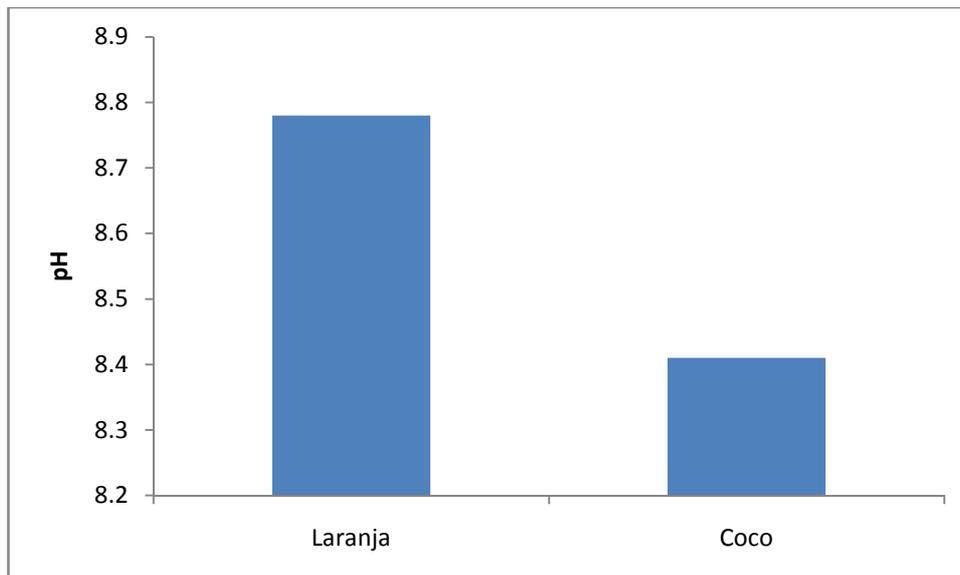
## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

Na caracterização do biochar proveniente de resíduos de cascas de laranja e coco verde, foram determinados os seguintes parâmetros: pH, Teor de Umidade, Material Volátil, Teor de Cinzas, Carbono Fixo, Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP), Densidade, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Condutividade Elétrica, apresentados a seguir.

### 5.2.1 pH e Condutividade Elétrica

O pH do biochar de resíduos de cascas de laranja e coco verde apresentaram valores de 8,78 e 8,41 respectivamente, como pode ser observado no Gráfico 1.

**Gráfico 1 - Valores do pH de biochar de Laranja e Coco Verde.**

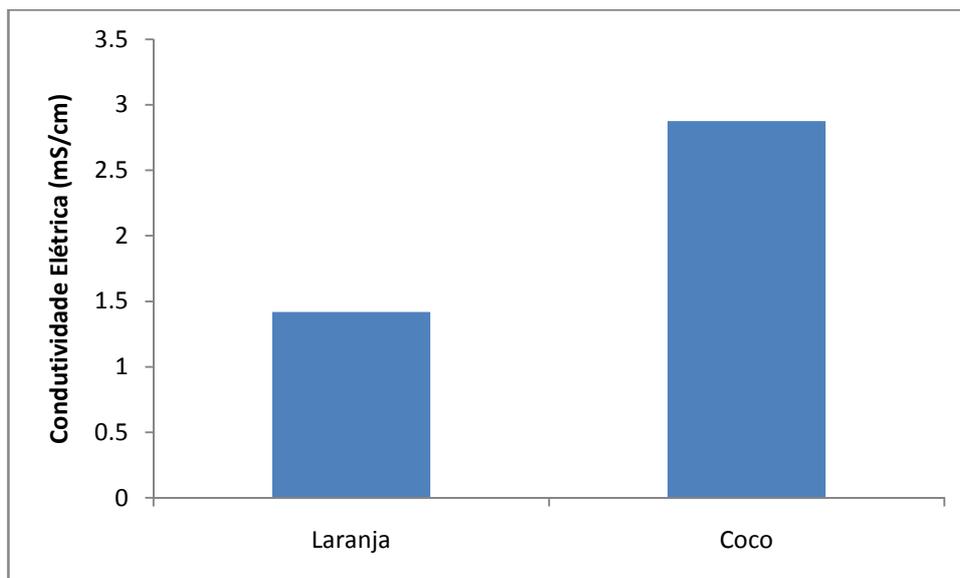


**Fonte: Autoria Própria.**

Conz (2015) encontrou pH de aproximadamente 8,5 para biochar de cascas de arroz pirolisado a 350°C, valor próximo aos encontrados neste trabalho.

Monteiro (2009) observou que para o biocarvão de fibra de coco há um aumento significativo na adsorção de Zn com o incremento do pH entre 6 e 8, valor pouco abaixo do obtido nas medições do biochar de casca de laranja e coco verde.

Os resultados de condutividade elétrica para os biochars estudados são apresentados no Gráfico 2.

**Gráfico 2 - Condutividade Elétrica de biochar de Laranja e Cascas de Coco.**

**Fonte: Autoria Própria.**

A condutividade elétrica foi maior para o biochar de cascas de coco verde, em decorrência possivelmente da diferença no conteúdo de nutrientes na matéria-prima, principalmente de íons solúveis.

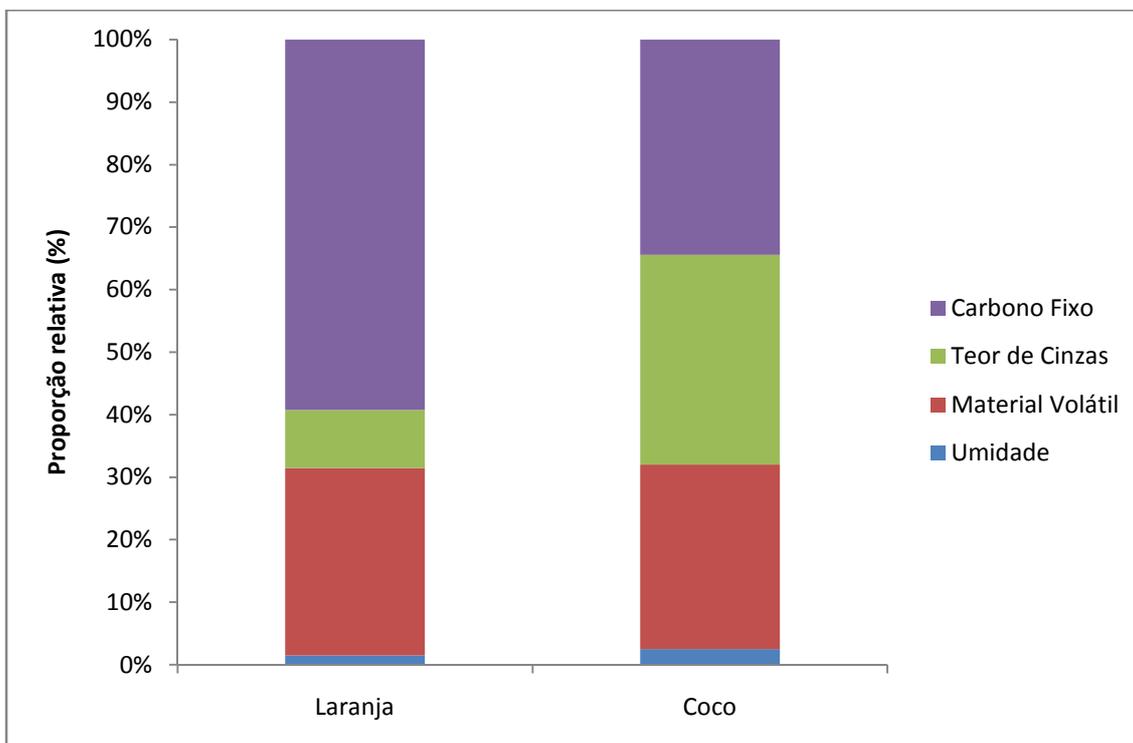
### 5.2.2 Análise Imediata

Gramíneas, cascas de grãos, resíduos de palhas e estrume geralmente dão origem a biochars com elevado conteúdo em cinza, em contraste com os obtidos de material lenhoso. A umidade é outro componente crítico do biochar, quanto mais elevada for, maiores serão os custos de produção e transporte por unidade de biochar produzido (Dias et al., 2010).

O teor de cinzas do biochar de cascas de laranja (9,26%) foi menor se comparado ao de casca de coco verde (33,56%), que foi pirolisado sob as mesmas condições térmicas. O biochar de cascas de laranja apresentou um valor maior de carbono fixo (59,26%), enquanto o biochar de cascas de coco

apresentou maior teor de cinzas (33,56%) (Gráfico 3), o que corrobora com o maior valor de Condutividade Elétrica. Nos dois materiais a umidade não foi superior a 2,5%.

**Gráfico 3 - Proporção Relativa da Análise Imediata expressa através de (%).**



**Fonte: Autoria Própria.**

Em estudo realizado por Maia, Lima e Guiotoku (2013), sobre o efeito da temperatura nas propriedades do biocarvão de fibra de coco, a análise imediata para o biochar produzido a 350°C apresentou seguintes resultados: cinzas = 9,5%; voláteis = 35% e carbono fixo = 55,5%.

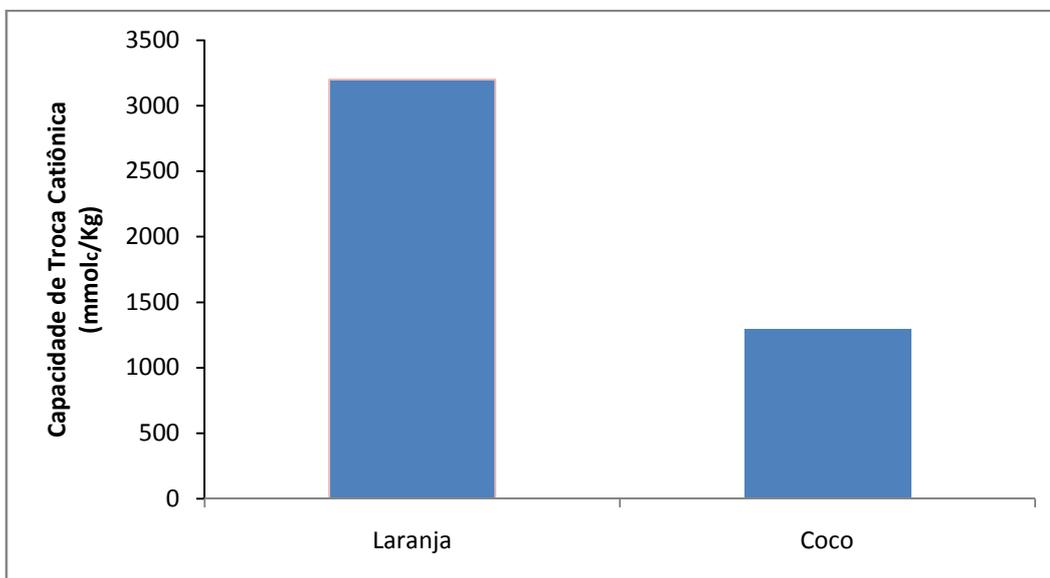
### 5.2.3 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca catiônica efetiva vem a ser a capacidade do bioissorvente de reter cátions ao pH natural. Quanto maior o número de cargas negativas presentes no biochar maior será a sua capacidade de troca de cátions ou de reter cátions.

Sendo assim, a CTC do biochar é influenciada pela matéria prima utilizada, pelo pH, e pela temperatura da pirólise. Altas temperaturas fazem com que a CTC seja baixa devido à perda de grupos funcionais. Assim como com a maturação do biochar a CTC aumenta, graças à formação na sua superfície de grupos funcionais como a carboxila e outros oxigenados (NÓBREGA, 2011).

O biochar de cascas de laranja apresentou maior capacidade de troca catiônica em relação ao biochar de cascas de coco verde, como pode ser visualizado no Gráfico 4.

**Gráfico 4 - Capacidade de Troca Catiônica dos biochars.**



Fonte: Autoria Própria.

Os valores de CTC dos biochars estão relacionados com o conteúdo de grupos carboxílicos, a composição mineralógica e elementar, principalmente pelos teores de K, Ca e Mg trocáveis. Esses parâmetros podem afetar significativamente a sorção de metais nos biocharvões estudados.

#### A Capacidade de Troca Catiônica

Em experimento realizado por Conz (2015) a CTC encontrada para biochar de cascas de arroz pirolisado a 350°C, foi 1389 mmol<sub>c</sub>/kg, valor abaixo aos encontrados neste trabalho.

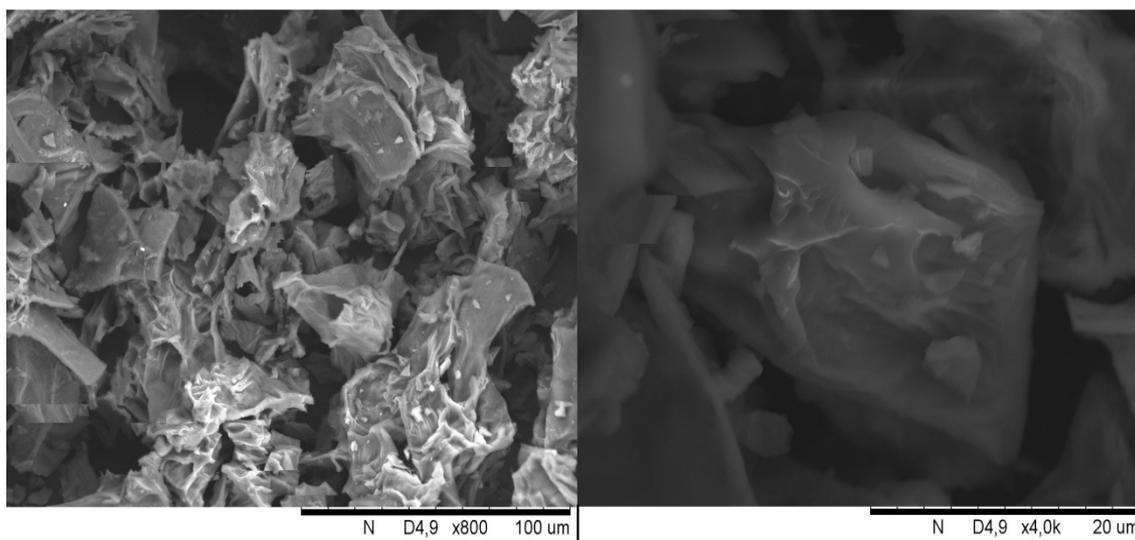
### 5.2.1 Análise de Estrutura

A técnica MEV é comumente usada na investigação das mudanças estruturais sofridas pelas transformações térmicas durante o processo de pirólise, além da visualização da porosidade dos materiais (DOWNIE; CROSKY; MUNROE, 2009).

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilita a visualização das estruturas remanescentes das matérias-primas nos biochars. Grande parte da porosidade observada no biochar é decorrente da resistência das estruturas das biomassas, como paredes celulares e vasos condutores (LEE et al., 2013).

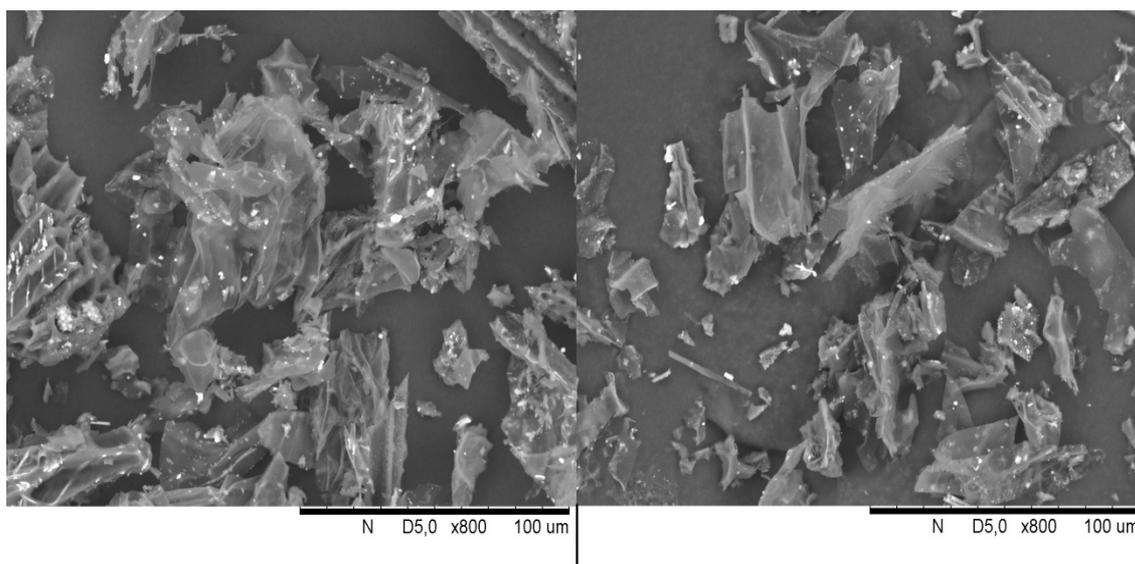
As figuras 1 e 2 são relativas às micrografias eletrônicas de varredura das amostras de biochar de casca de laranja e casca de coco verde com pirólises de 350 °C. Ambos apresentam elevado grau de porosidade, que pode ser observado pelas concavidades da estrutura dos biochars.

**Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de biochar de casca de laranja.**



**Fonte: Autoria Própria.**

**Figura 2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de biochar de casca de coco verde.**

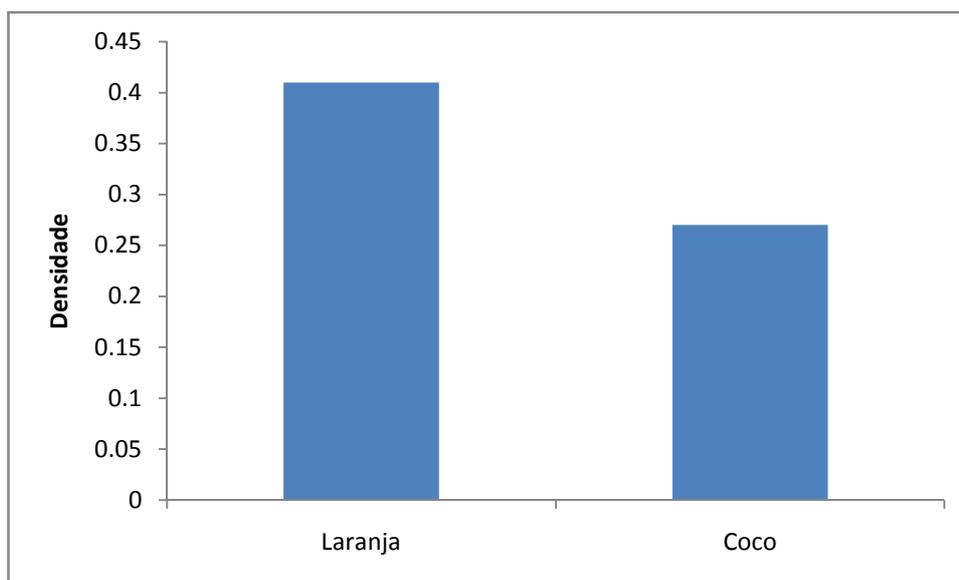


**Fonte: Autoria Própria.**

### 5.2.2 Distribuição do Tamanho de Partículas (DTP) e Densidade

Os biochars apresentaram densidades diferentes, conforme a biomassa utilizada na produção do mesmo. O proveniente de cascas de laranja apresentou densidade mais elevada, como pode ser observado no Gráfico 5.

**Gráfico 5 - Gráfico de Densidade dos Biochars.**



**Fonte: Autoria Própria.**

De forma geral, o processo de pirólise deve causar a diminuição na densidade devido ao desenvolvimento da porosidade, que aumenta com o aumento da temperatura. A densidade do biochar de casca de laranja (0,41 g cm<sup>-3</sup>) apresentou valores maiores que o de casca de coco verde (0,27 g cm<sup>-3</sup>), o que pode ser relacionado à porcentagem de Carbono Fixo, que apresentou 59,26% para cascas de laranja e 33,56% para cascas de coco verde.

Conz (2015) observou densidades de 0,15 e 0,2 g cm<sup>-3</sup> para biochars de cascas de arroz e serragem, respectivamente.

A distribuição do tamanho de partículas dos biochars de cascas de laranja e coco verde é apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2 - Distribuição do Tamanho de Partículas dos Biochars, expresso em %.**

<b>Peneira</b>	<b>Laranja (%)</b>	<b>Coco (%)</b>
>4,75 mm	0,29	0,30
4,75 – 2,36 mm	0,36	0,075
2,36 – 0,42 mm	55,95	57,41
<0,42 mm	43,38	42,21

**Fonte: Aatoria Própria.**

Os resultados de distribuição de partículas dos biochars produzidos demonstram que os mesmos apresentam resistência à quebra, uma vez que as maiores proporções foram encontradas nas maiores malhas das peneiras.

Moreira et al. (2009) observou, em seu estudo do efeito do tamanho da partícula do biochar, que o tamanho das partículas não exercem influência na eficiência de remoção de Pb e Cu. Entretanto, há um aumento no percentual de remoção de Ni e Zn com a diminuição do tamanho de partículas do biochar.

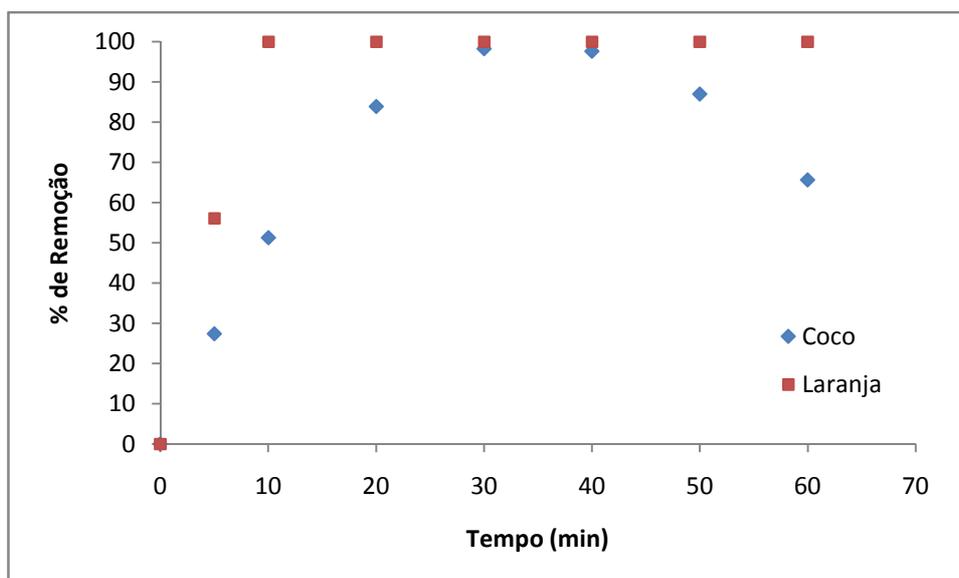
## 6 ESTUDO CINÉTICO

A taxa de adsorção é um fator importante na escolha do material a ser utilizado como adsorvente, o qual deve ter uma grande capacidade de adsorção em um curto período de tempo (SALLEH et al. 2011).

Com os resultados do estudo cinético (Gráfico 6) pode observar-se que o tempo ótimo de remoção de zinco pelo biochar de cascas de laranja foi de 10 minutos, ocorrendo estabilização da adsorção.

Já para o biochar proveniente de cascas de coco o tempo ótimo de remoção foi de 30 minutos, e após esse tempo a eficiência na remoção passa a diminuir, em decorrência possivelmente do processo de dessorção.

**Gráfico 6 - Cinética de adsorção dos biochars.**



**Fonte: Autoria Própria.**

A maior porcentagem de remoção alcançada foi de 98,20% para biochar de cascas de coco e 100% para cascas de laranja. O alto teor de cinzas do biochar de casca de coco verde e o baixo teor de carbono fixo contribui para a dessorção do zinco. O pH do biochars produzidos também justifica a eficiência

de remoção e capacidade de remoção, podendo-se observar que o biochar de casca de laranja apresentou valores maiores de CTC, Densidade, pH, assim como o carbono fixo, se comparados à casca de coco verde.

A fixação de carbono do biocarvão de casca de laranja contribui para a maior adsorção do Zn. Este resultado indica a possibilidade do uso do biochar produzido a partir de cascas de laranja no processo de remoção de zinco em ARS, levando em consideração o tempo ótimo de adsorção e a capacidade do adsorvente de remover o poluente do efluente.

O biocarvão produzido em baixas temperaturas é apropriado para utilizar-se em fins agrícolas, enquanto que as temperaturas mais elevadas podem aumentar sua porosidade e assim melhorar a sua eficácia na adsorção.

Em experimento realizado por Santos (2015), utilizando biochar de cascas de laranja produzido na temperatura de 350°C, para remoção de zinco em solução aquosa com concentração inicial de 2,0 mg L<sup>-1</sup>, a maior porcentagem de remoção ocorreu aos 90 minutos (27,58%).

Matos, Freitas e Monaco (2010) obtiveram a eficiência de remoção de Zn de 94%, utilizando-se de Sistemas de Alagados Construídos (SAC's) na remoção de poluentes em ARS.

Apenas os dados cinéticos para o biochar de cascas de coco verde foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (Tabela 3), pois os resultados para o biochar de cascas de laranja foram insuficientes, uma vez que houve o equilíbrio do sistema em apenas 10 minutos.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de adsorção de zinco em biochar de cascas de coco verde.

Constantes Cinéticas						
$q_e(\text{exp.})$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	Pseudo primeira-ordem			Pseudo segunda-ordem		
	$q_e(\text{calc.})$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e(\text{calc.})$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
0,019	0,024	0,108	0,993	0,039	0,839	0,973

Fonte: Autoria Própria.

O modelo cinético de Lagergren que apresentou melhor linearização dos dados experimentais foi o de primeira ordem, com quantidade adsorvida experimental calculada de  $0,024 \text{ mg.g}^{-1}$  e maior valor de coeficiente de determinação linear  $R^2 = 0,993$ .

## 7 CONCLUSÃO

O biochar de casca de laranja apresentou maior Teor de Carbono Fixo, Capacidade de Troca Catiônica e pH, o que influenciou a maior capacidade de adsorção de zinco. O biochar de casca de coco verde, por sua vez, apresentou Condutividade Elétrica e Teor de Cinzas mais elevados, justificando o processo de dessorção.

O uso de biochars, produzidos a partir de cascas de laranja e coco verde, na remoção de zinco em água residuária de suinocultura obteve eficiência de 100% e 98,20% respectivamente, sendo um indicativo da possibilidade da sua utilização como adsorvente na remoção de metais pesados em efluentes de suinocultura.

A água residuária de suinocultura mostrou-se dentro dos parâmetros da legislação para lançamento em mananciais, porém, esse efluente também é utilizado na aplicação no solo, em culturas variadas, para fins de aumento da taxa de adsorção, evaporação e erosão do solo.

A distribuição de ARS e dejetos no solo devem ser realizadas de forma cuidadosa, pois a sua disposição constante pode acarretar em salinização do solo, alterando suas características físicas e químicas, contaminação de águas subterrâneas e superficiais devido aos metais pesados, e apresentam risco à saúde humana e animal, por apresentar agentes patogênicos nos dejetos.

## 8 RECOMENDAÇÕES

- Recomenda-se, para trabalhos futuros, retiradas das alíquotas em intervalos de tempo inferiores a 5 minutos quando da utilização do biochar de cascas de laranja em estudos cinéticos, para que possa ser construída uma melhor curva de remoção e realizado o ajuste aos modelos de cinética de adsorção.

- Sugere-se a realização de estudos de Isoterma de Langmuir, parâmetros de capacidade e intensidade de adsorção do biochar em trabalhos futuros.

## REFERENCIAS

ALEXANDRINO, Ana M.; FARIA, Haroldo G.; SOUZA, Cristina G. M.; PERALTA, Rosane M.; Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotusostreatus* (Jack:Fr). **Ciência Tecnol. Aliment.** vol.27 no.2 Campinas.Abril/Junho. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D1762-84: chemical analysis of Wood charcoal. West Conshohocken: ASTM International, 2007. 2p Disponível em: <<http://www.astm.org>>. Acesso em: 10 out. 2015.

ANAMI, Marcelo H.; SAMPAIO, Silvio C.; GONÇALVES, Morgana S.; GOMES, Simone D.; DE QUEIROZ, Manoel M. F. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. In: **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** .v.12, n.1, p.75–80, 2008. Campina Grande- PB.

APHA; AWWA e WEF.American Public Health Association (1998) **Standard methods for the examination of water and wastewater**.20. Ed., Washington, 1.193 p.

BADO, Cristiane; PERCIO, Janaina E.; LINDINO, Cleber A.; A DEMANDA QUIMICA DE OXIGÊNIO: QUESTIONAMENTOS. In: **Revista Analytica**. São Paulo, n.62. p.44-51, 2012. Disponível em:<[http://200.201.88.199/portalpos/media/File/energia\\_agricultura/A\\_demanda\\_quimica\\_de\\_oxigenio\(1\).pdf](http://200.201.88.199/portalpos/media/File/energia_agricultura/A_demanda_quimica_de_oxigenio(1).pdf)>. Acesso em: 08 novembro 2015.

BRASIL. Instrução Normativa nº 105.006, de 23 de junho de 2009. **Instituto Ambiental do Paraná**.Curitiba,23 de jun. de 2009. Disponível em: <[http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao\\_ambiental/Legislacao\\_estadual/Instrucao\\_normativa/IN\\_105\\_006\\_SUINOS\\_VERSAO23JUN2009.pdf](http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Legislacao_ambiental/Legislacao_estadual/Instrucao_normativa/IN_105_006_SUINOS_VERSAO23JUN2009.pdf)> Acesso em: 15 de maio de 2015.

BRASIL. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Ministério do Meio Ambiente**.Brasília,12 de nov. de 2015.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Ministério do Meio Ambiente**.Brasília,13 de mai. de 2011. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 08 junho. 2014.

BUENO, Cristiane I. C.; CARVALHO, Wagner A.; Remoção de chumbo em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. In: Revista Química Nova. Vol.30. N°8. 1911-1918. São Paulo, 2007.

CAVALCANTE, Gennifer M.; FERRAZ, Douglas G.; DOS REIS, Júlio C.; DALFOVO, Wylmor T.; REZENDE, Fabiana A.; MORAIS, Marcelo C. M.; Avaliação Dos Aspectos Econômicos Para O Uso Do Biocarvão Como Condicionador De Solo Em Mato Grosso. IN: Semana Acadêmica - Sinop/2014, 1., 2014, Sinop, MT. Resumos... I Semana Acadêmica - Sinop/2014, III Jornada Científica da Embrapa Agrossilvipastoril, Seminário Integrador PIBID e Tutoria, Mostra de Ensino e Extensão. Brasília, DF : Embrapa, 2014. p. 131 1

Disponível em:

<<http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/122144/1/cpamt-2014-Resumos-1-semana-academica-sinop-131.pdf>>. Acesso em: 05 julho 2015.

CONZ, Rafaela F.; **Caracterização de Biochars e Matérias Primas para Aplicação na Agricultura**. 133 pg. 2015. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Ciências. USP – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2015.

COLPANI, G. L.; MOREIRA, R. F. P. M.; "PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE SURFACTANTES ANIÔNICOS EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS", p. 7578-7585 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014** [= BlucherChemicalEngineeringProceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/preparao-e-caracterizacao-de-adsorventes-para-a-remoo-de-surfactantes-aninicos-em-guas-residurias-17582>>. Acesso em: 10 maio 2015.

DARTORA, Valmir; PERDOMO, Carlos C.; TUMELERO, Ivone L.; MANEJO DE DEJETOS DE SUÍNOS. **Boletim Informativo de Pesquisa—Embrapa Suínos e Aves e Extensão** — EMATER/RS. Março. 1998. 33pg.

DIAS, O. Bruno; SILVA, A. Carlos; HIGASHIKAWA, S. Fábio; ROIG, Assunción; SÁNCHEZ-MONEDERO, A. Miguel. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humidification. **Bioresource Technology**. Pg 1239 – 1246. Vol. 101. 2010.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: **Biochar for environmental management science and technology**. London: Earthscan, 2009. P.13-29.

DUARTE, Anamaria S.; AIROLDI, Rogério P. S.; FOLEGATTI, Marcos V.; BOTREL, Tarlei A.; SOARES, Tales M.; **Efeitos da aplicação de efluente tratado no solo: pH, matéria orgânica, fósforo e potássio**. Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental vol.12 no.3 Campina Grande, maio/junho. 2008. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662008000300012&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1415-43662008000300012&script=sci_arttext)>. Acesso em: 30 abril 2015.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Arvore do conhecimento. COCO, Estatística de produção. Disponível em: <[HTTP://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000fo7hz6ox02wyiv8065610d6ky3ary.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000fo7hz6ox02wyiv8065610d6ky3ary.html)>. Acesso em: 15 maio 2015.

FONTENELE, Raimundo E. S; CULTURA DO COCO NO BRASIL: CARACTERIZAÇÃO DO MERCADO ATUAL E PERSPECTIVAS FUTURAS. In: **XLIII CONGRESSO DA SOBER**. Ribeirão Preto, Julho. 2005. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/2/168.pdf>>. Acesso em: 08 jun. 2015.

FONTES, Henrique G. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS CULTURAIS COMO BIOADSORVENTES NO TRATAMENTO DE EFLUENTES – ESTUDO DE CASOS**. 2014. 30f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, Campina Grande, 2014.

GONÇALVES, Mariane F.; **VARIAÇÃO TEMPORAL E ESPACIAL DA PRESENÇA DOS METAIS PESADOS Cd, Cr, Ni, Pb, Zn NA BACIA DO RIO BARIGÜI E IDENTIFICAÇÃO DE SUAS FONTES POTENCIAIS**. 2008. 151pg. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, 2008.

HIGARASHI, M.M.; COLDEBELLA, A.; OLIVEIRA, P.A.V. et al. Concentração de macronutrientes e metais pesados em maravalha de unidade de suínos em cama sobreposta. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.12, n.3, p.311-317, 2008.

HO.S.Y; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. **Process Biochemistry**. v. 34, p. 451-465, 1999.

HOMEM, Bruno G.C.; ALMEIDA NETO, Onofre B.; CONDÉ, Marisa S.; SILVA, Matheus D.; FERREIRA, Igor M.; Efeito do uso prolongado de água residuária da suinocultura sobre as propriedades químicas e físicas de um Latossolo Vermelho-Amarelo. In: **Revista Científica. Jaboticabal**, v.42, n.3, p.299–309, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Estatística da Produção Pecuária, 2013.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA – IEA - Previsões e Estimativas das Safras Agrícolas do Estado de São Paulo, Ano Agrícola 2012/13, 2º Levantamento e Levantamento Final, Ano Agrícola 2011/12, Novembro de 2012. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=12563>>. Acesso em: 10 maio 2015, 23:18.

ISHIZUKA, Masaiom. A biotecnologia no tratamento de dejetos de suínos. Disponível em: <<http://www.suino.com.br/Noticia/a-biotecnologia-no-tratamento-de-dejetos-suinos-15072002-190528>>. Acesso em: 08 novembro 2015.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE. **Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil**. Disponível em: <[http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI\\_Biochar\\_Standards\\_V2%200\\_final\\_2014.pdf](http://www.biochar-international.org/sites/default/files/IBI_Biochar_Standards_V2%200_final_2014.pdf)>. Acesso em: 10 out 2015.

KUNZ, Airton; HIGARASHI, Martha M; OLIVEIRA, Paulo A.; TECNOLOGIAS DE MANEJO E TRATAMENTO DE DEJETOS DE SUÍNOS ESTUDADAS NO BRASIL. In: **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, Brasília, v. 22, n. 3, p. 651-665, set./dez. 2005. Disponível em: <<https://seer.sct.embrapa.br/index.php/cct/article/viewFile/8663/4852>>. Acesso: 01 maio 2015.

LEE, J.W.; KIDDER, M; EVANS, B.R.; PAIK, S.; BUCHANAN, A.C.; GARTEN, C.T.; BROWN, R.C. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. In: **Environmental Science & Technology**, Washington, v.44, n.20, p. 7970-7974, 2010.

MATOS, Antonio T.; FREITAS, Wallison S.; LO MONACO, Paola A. V.;  
Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de  
águas residuárias da suinocultura. In: **Revista Ambiente & Água**. V.5, n.2,  
2010. Disponível em: <[http://www.ambi-  
agua.net/seer/files/Ambi\\_Agua\\_V5\\_N2.pdf#page=120](http://www.ambi-<br/>agua.net/seer/files/Ambi_Agua_V5_N2.pdf#page=120)>. Acesso em: 13 nov.  
2015.

MONTEIRO, Raquel A.; **Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb,  
Zn E Ni Pelas Fibras de Coco**. 79pg. 2009. Dissertação apresentada como  
parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear – Materiais. IPEN/ Universidade de São Paulo. São  
Paulo, 2009.

MOREIRA, Sara A.; SOUSA, Francisco W.; OLIVEIRA, André, G.;  
NASCIMENTO, Ronaldo, F.; BRITO, Edy S.; Remoção de metais de solução  
aquosa usando bagaço de caju. In: **Revista Química Nova**. V.32. n°7, p. 1717-  
1722. São Paulo, 2009.

NEVES, M. F. ; TROMBIN, V. G. ; MILAN, P. ; LOPES, F. F. ; PEREIRA, F. C. ;  
KALAKI, R. B. . **O Retrato da Citricultura Brasileira**. 1. ed. Ribeirão Preto: ,  
2010. v. 1. 137 p.

NEVES, M. F. ; TROMBIN, V. G. ; MILAN, P. ; LOPES, F. F. ; PEREIRA, F. C. ;  
ORSOLETTA, Gabriel D.; **Adsorção de corante têxtil vermelho reativo 5g  
utilizando bagaço de cana de açúcar como biossorvente**. 2013. 47f.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Bacharelado e Licenciatura em  
Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. – UTFPR, Pato  
Branco, 2013.

NÓBREGA, Isis P. C.; **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e  
químicas do solo: - Sequestro de carbono no solo**. 38pg. 2011. Dissertação  
para obtenção do grau de Mestre em Mestrado em Engenharia do Ambiente–  
Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa,  
2011.

PEREIRA, Edilaine.; **Qualidade da água residuária em sistemas de  
produção e de tratamento de efluentes de suínos e seu reuso no ambiente  
agrícola**. 131 pg. 2006. Tese apresentada para obtenção do título de Doutor  
em Agronomia. Piracicaba. Universidade de São Paulo – Escola Superior de  
Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2006.

RAJKOVICH, Shelby; ENDERS, Akio; HANLEY, Kelly; HYLAND, Charles; ZIMMERMAN, Andrew R.; LEHMANN, Johannes; Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. In: **Biology and Fertility of Soils**. V.48.p.271-284.New York, 2011.

REZENDE, J. C. T. de; RAMOS, V. H. dos S.; NUNES, D. D. A.; REIS, E. N. dos; JESUS, E. de; PACÍFICO, J. A.; SILVA, D. C.; "USO DE SEMENTES DE ACEROLA COMO BIOSORVENTE PARA REMOÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÕES AQUOSAS", p. 7027-7034 . In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014** [= BlucherChemicalEngineeringProceedings, v.1, n.2]. São Paulo: Blucher, 2015.

SALIBE, Ary A.; SOBRINHO, Joaquim T.; MÜLLER, GERD W.; SINOPSE DE CONHECIMENTOS E PESQUISAS SOBRE A LARANJA 'PÊRA'. In: **Revista Laranja**. Cordeirópolis, v. 23, n. 1, p. 221-230, 2002. Disponível em: <<http://revistalaranja.centrodecitricultura.br/edicoes/6/8/v23%20n1%20art15.pdf>>. Acessoem: 10 maio 2015.

SALLEH, Mohamad A. M.; MAHMOUD, Dalia K.; KARIM, Wan A. W. A.; IDRIS, Azni; Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes:A comprehensive review.**Desalination 280** (2011) 1–13. Outubro. 2011.

SILBER, A.; LEVKOVITCH, I.; GRABER, Ellen R.; pH-Dependent mineral release and surface properties of cornstraw biochar: Agronomic implications, **Environmental Sciences Technologies**, vol.44, 2010, pp. 9318-9323.

SILVA, Carlos M.; FRANÇA, Marcos T.; OYAMADA, Graciela C.; CARACTERÍSTICAS DA SUINOCULTURA E OS DEJETOS CAUSADOS AO AMBIENTE. In: **PERIÓDICOS UNIVAG, n 12., 2015**. Disponível em: <<http://www.periodicos.univag.com.br/index.php/CONNECTIONLINE/article/view/199/453>>. Acesso: 15 maio 2015

SOUZA, C. F. J. CAMPOS; SANTOS, C. R, RALESKA, S.B; MOGAMI C. A. Produção volumétrica de metano – dejetos de suínos. **Ciência Agrotecnológica**, Lavras, v. 32, n. 1, p. 219-224, 2008.

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v.125, p.70-85, 2015.