



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG  
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS - CTRN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL  
CAMPUS DE CAMPINA GRANDE - PB

**TESE DE DOUTORADO**

**TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM COBRE ( $\text{Cu}^{2+}$ ) UTILIZANDO  
FILTRAÇÃO LENTA E ADSORÇÃO**

ALUNA: THÂMARA MARTINS ISMAEL DE SOUSA  
ORIENTADORAS: MÔNICA DE AMORIM COURA  
ANDRÉA MARIA BRANDÃO MENDES DE OLIVEIRA

**CAMPINA GRANDE – PB  
2023**

**THÂMARA MARTINS ISMAEL DE SOUSA**

**TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM COBRE (Cu<sup>2+</sup>) UTILIZANDO  
FILTRAÇÃO LENTA E ADSORÇÃO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora.

**ORIENTADORAS:**

Profa. Dra. Mônica de Amorim Coura.

Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira.

**CAMPINA GRANDE – PB  
2023**

S725t

Sousa, Thâmara Martins Ismael de.

Tratamento de água contaminada com cobre (Cu<sup>2+</sup>) utilizando filtração lenta e adsorção / Thâmara Martins Ismael de Sousa. – Campina Grande, 2023.

176 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2023.

"Orientação: Profa. Dra. Mônica de Amorim Coura, Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira".

Referências.

1. Água Potável. 2. Tratamento de Água – Contaminada com Cobre. 3. Filtro Lento e Adsorção. 4. Resíduo de Caulim. 5. Cascas de Arroz Vermelho. 6. Coluna de Leito Fixo. I. Coura, Mônica de Amorim. II. Oliveira, Andréa Maria Brandão Mendes de. III. Título.

CDU 628.1(043)

**THÂMARA MARTINS ISMAEL DE SOUSA**

**TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM COBRE (Cu<sup>2+</sup>) UTILIZANDO  
FILTRAÇÃO LENTA E ADSORÇÃO**

**Aprovado em 24 de novembro de 2023.**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dra. Mônica de Amorim Coura  
(Orientadora) UFCG/ CTRN/ UAEC

---

Profa. Dra. Andréa Maria Brandão Mendes de Oliveira  
(Orientadora) UFCG/ CCTA/UACTA

---

Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira  
(Examinador externo) UEPB/ CCT/ PPGCTA

---

Prof. Dr. Rui de Oliveira  
(Examinador externo) UEPB/ CCT/ PPGCTA

---

Prof. Dr. Marcello Maia de Almeida  
(Examinador externo) UEPB/ CCT/ PPGCTA

**CAMPINA GRANDE – PB  
2023**



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO ENGENHARIA CIVIL AMBIENTAL  
Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

### REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

1. **ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

2. **ALUNO(A): THÂMARA MARTINS ISMAEL DE SOUSA / COMISSÃO EXAMINADORA: DR.<sup>a</sup> MÔNICA DE AMORIM COURA - PPGECA/UFCG (PRESIDENTE) - ORIENTADORA, DR.<sup>a</sup> ANDRÉA MARIA BRANDÃO MENDES DE OLIVEIRA – UFCG – COORIENTADORA, DR. RUI DE OLIVEIRA – UEPB – EXAMINADOR EXTERNO, DR. FERNANDO FERNANDES VIEIRA – UEPB – EXAMINADOR EXTERNO, DR. MARCELLO MAIA DE ALMEIDA – UEPB – EXAMINADOR EXTERNO (PORTARIA 45/2023). / TÍTULO DA TESE: “TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM COBRE (Cu<sup>2+</sup>) UTILIZANDO FILTRAÇÃO LENTA E ADSORÇÃO” / ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL / HORA DE INÍCIO: 07:30 HORAS / FORMA DA SESSÃO: DE FORMA PRESENCIAL NO BLOCO CR, LABORATÓRIO DE HIDRÁULICA I, CAMPUS SEDE DA UFCG, EM CAMPINA GRANDE.**

3. **EM SESSÃO REALIZADA EM FORMATO PRESENCIAL, APÓS EXPOSIÇÃO DE CERCA DE 40 MINUTOS, O(A) ALUNO(A) FOI ARGUIDO(A) ORALMENTE PELOS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA, TENDO DEMONSTRADO SUFICIÊNCIA DE CONHECIMENTO E CAPACIDADE DE SISTEMATIZAÇÃO NO TEMA DE SUA TESE, SENDO-LHE ATRIBUÍDO O CONCEITO “EM EXIGÊNCIA”, SENDO QUE A POSSIBILIDADE DE APROVAÇÃO ESTÁ CONDICIONADA À AVALIAÇÃO DA NOVA VERSÃO DO TRABALHO FINAL, SEGUINDO PROCEDIMENTOS PREVISTOS NA RESOLUÇÃO DO PROGRAMA. O PRESIDENTE DA COMISSÃO EXAMINADORA, OUVIDOS OS DEMAIS MEMBROS, DEVERÁ FICAR RESPONSÁVEL POR ATESTAR QUE AS CORREÇÕES SOLICITADAS NA LISTA DE EXIGÊNCIAS FORAM ATENDIDAS NA VERSÃO FINAL DO TRABALHO. A COMISSÃO EXAMINADORA, CUMPRINDO OS PRAZOS REGIMENTAIS, ESTABELECE UM PRAZO MÁXIMO DE 30 DIAS PARA QUE SEJAM FEITAS AS ALTERAÇÕES EXIGIDAS. APÓS O DEPÓSITO FINAL DO DOCUMENTO DE TESE, DEVIDAMENTE REVISADO E MEDIANTE ATESTADO DO ORIENTADOR, O CONCEITO "EM EXIGÊNCIA" PASSARÁ IMEDIATAMENTE PARA O DE “APROVADO”. NA FORMA REGULAMENTAR, FOI LAVRADA A PRESENTE ATA, QUE É ASSINADA POR MIM, FLÁVIO PEREIRA DA CUNHA, SECRETÁRIO, ALUNO E OS MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA PRESENTES.**

4. **CAMPINA GRANDE, 24 DE NOVEMBRO DE 2023**

5.

6.

7.

8.

9.



Documento assinado digitalmente  
**MARCELLO MAIA DE ALMEIDA**  
Data: 27/11/2023 18:25:26-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**MARCELLO MAIA DE ALMEIDA – UEPB – EXAMINADOR EXTERNO**



Documento assinado eletronicamente por **MONICA DE AMORIM COURA, PROFESSOR(A) DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 24/11/2023, às 17:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Rui de Oliveira, Usuário Externo**, em 25/11/2023, às 00:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Fernandes Vieira, Usuário Externo**, em 25/11/2023, às 10:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Thamara Martins Ismael de Sousa, Usuário Externo**, em 26/11/2023, às 21:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **FLAVIO PEREIRA DA CUNHA, SECRETÁRIO (A)**, em 27/11/2023, às 08:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **ANDREA MARIA BRANDAO MENDES DE OLIVEIRA, PROFESSOR 3 GRAU**, em 27/11/2023, às 14:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **3936787** e o código CRC **330B78EC**.

---

## DEDICATÓRIA

À minha família, dedico.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu Senhor e meu Deus, que com a Sua graça me foi sustento, amparo e consolo, me fortalecendo e permitindo a conclusão desta tese;

Ao meu esposo Rodrigo e minha filha Maria Clara, que suportaram pacientemente todas as minhas ausências e as inúmeras horas dedicadas à escrita desta tese, deram-me todo o apoio necessário para que fosse possível a concretização deste objetivo, eu amo-os eternamente!

Aos meus pais, Nara e Neto, meu irmão Thomas, Dalina e aos meus sobrinhos Maria Eduarda e José Elias, por todo amor, incentivo e apoio ao longo dos anos. Vocês foram o solo fértil onde eu pude crescer, enraizar e resistir, mesmo nas maiores tempestades. A vocês, todo o meu amor!

À minha querida amiga, Gabriela, por estar ao meu lado todos os dias dos últimos anos, dividir comigo as dores e dificuldades do caminho, ser força e alento em todos os momentos. Você estará para sempre em meu coração e minhas orações!

À minha professora e orientadora, Dra. Mônica de Amorim Coura, que aceitou o convite de orientação, mesmo sem vagas disponíveis naquele momento, e conduziu a pesquisa e a orientação me passando valiosos ensinamentos que transcendem os limites desta pesquisa. À minha professora e coorientadora, Dra. Andréa Maria Brandão, e ao técnico Me. Luiz Fernando, que me acolheram no meu retorno ao Laag, com toda atenção, acolhimento e disponibilidade, mostraram uma sensibilidade latente e o carinho abundante que é próprio de uma mãe e um pai de gêmeos;

Às minhas amigas especiais, Naiara e Elisangela, por todo apoio, pelas longas conversas e por iluminarem os meus dias difíceis com os reflexos de seus corações cheios de bondade e otimismo, eu amo estar ao lado de vocês!

Ao querido aluno, Pedro, por todo apoio nos dias de coletas de água no rio, na rotina de operação dos filtros e por ser sempre atencioso e colaborativo no período em que acompanhou as atividades laboratoriais desta tese; Aos muitos amigos, colegas de trabalho e técnicos do CCTA/UFCG, *Campus* de Pombal, que colaboraram com a logística, estrutura e apoio necessários à realização desta pesquisa;

Aos professores membros da banca avaliadora, Dr. Rui de Oliveira, Dr. Fernando Fernandes e Dr. Marcello Maia, por toda atenção e imensas contribuições à minha pesquisa.

*“Porque Dele, e por Ele, e para Ele são todas  
as coisas, glória, pois, a Ele eternamente.”  
(Romanos 11.36).*

## RESUMO

Em todo o mundo, bilhões de pessoas não têm acesso à água potável e consomem água diretamente de mananciais superficiais ou subterrâneos, com variados graus de contaminação microbiológica e inorgânica. Em decorrência, registram-se anualmente números elevados de doenças e mortes relacionadas à ingestão de água contaminada, sobretudo em comunidades isoladas. Diante disso, esta pesquisa avaliou o tratamento de água contaminada com cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) em um sistema composto por filtração lenta e adsorção, em escala piloto. Na primeira fase da pesquisa, foram avaliados dois modelos de filtros lentos, empregando resíduo da mineração de caulim como meio filtrante, sendo um com leito filtrante de camada dupla (FL-D) e o outro com camada tripla (FL-T). Os filtros foram alimentados com a água do rio Piranhas, em regime intermitente, por 92 dias. O desempenho dos FL-D e FL-T foi avaliado em relação a diversos indicadores físico-químicos e microbiológicos de qualidade da água, além disso, foram observadas as perdas de carga e os *schmutzdeckes* de cada filtro. Na segunda fase, foi avaliada a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cascas de arroz vermelho. Para tanto, foram realizados os ensaios de caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios de cinética e isotermas de adsorção foram realizados utilizando 2 g de cascas de arroz vermelho e 50 mL de solução sintética de  $\text{Cu}^{2+}$ , com concentrações variando de 1 a 128 mg L<sup>-1</sup>. Uma coluna de adsorção em leito fixo em escala de laboratório foi montada para avaliação da adsorção dinâmica de  $\text{Cu}^{2+}$  em um leito adsorvente de 5 cm de cascas de arroz vermelho, empregando solução sintética e solução real (água do rio previamente tratada pelo FL-T), na concentração de 8 mg L<sup>-1</sup> e vazão de 13 mL min<sup>-1</sup>. Por fim, uma coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto foi instalada no sistema experimental como unidade de pós-tratamento ao FL-T, e empregada no tratamento da água do rio Piranhas enriquecida com 8 mg L<sup>-1</sup> de  $\text{Cu}^{2+}$ . Os resultados da primeira fase demonstraram que os filtros lentos empregando resíduo de caulim como meio filtrante apresentaram remoções medianas superiores a 68% de turbidez, 74% de ferro total, 75% de nitrogênio amoniacal, 97% de coliformes totais e 96% de *E.coli*, sendo o FL-T mais eficiente na remoção dos indicadores turbidez e coliformes totais. Os resultados da segunda fase revelaram a presença dos grupos funcionais hidroxilas, carbonilas e carboxilas, e a distribuição de sulcos e rugosidades nas superfícies das cascas de arroz vermelho. A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio foi alcançado após 20 minutos e o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais ( $R^2=0,98$ ). A capacidade máxima de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho, obtida experimentalmente, foi de 2,30 mg g<sup>-1</sup> e os dados experimentais foram mais bem ajustados ao modelo de *Langmuir*, com  $q_{max}$  estimado em 7,19 mg g<sup>-1</sup>. A coluna de adsorção em escala de laboratório apresentou tempo de exaustão de 310 min, capacidade de adsorção de 1,12 mg g<sup>-1</sup> e percentual de saturação de 79%, para solução real, e os dados foram bem ajustados ao modelo de Thomas ( $R^2$  0,95-0,99). A coluna de adsorção em escala piloto tratou adequadamente 104 L de água, em conformidade com o valor máximo permitido para  $\text{Cu}^{2+}$  em água potável, antes de atingir o ponto de ruptura. Portanto, o sistema proposto mostrou ser uma alternativa promissora para o tratamento de água de rio contaminada com  $\text{Cu}^{2+}$ , reduzindo eficazmente diversos indicadores de qualidade da água a níveis aceitáveis de acordo com a legislação nacional (Portaria GM/MS nº 888/2021) e as recomendações internacionais da OMS.

**Palavras-chave:** Água potável; Filtro lento; Resíduo de caulim; Cascas de arroz vermelho; Coluna de leito fixo.

## ABSTRACT

Around the world, billions of people have no access to potable water and directly consume surface or underground water with no treatment and different degrees of microbiological and inorganic contamination. As a result, there are numerous annual cases of diseases and deaths related to consumption of contaminated water, particularly in isolated communities. Considering the exposed, the present study evaluated the treatment of water contaminated with  $\text{Cu}^{2+}$  in a system composed of slow filtration and adsorption in a pilot scale. In the first phase of the study, two slow filter models using as filter medium a kaolin residue from mining activities were evaluated, one with a double-layer filter bed (FL-D) and the other with a triple-layer filter bed (FL-T). The filters were fed with water from Piranhas River in an intermittent regime during 92 days. The performance of FL-D and FL-T was evaluated considering several physicochemical and biological indicators of water quality, and the load loss and *schmutzdeckes* of each filter were also monitored. In the second phase, the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in red rice husk was analyzed using Fourier-transform infrared spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and scanning electron microscopy. Kinetics and adsorption isotherms tests were conducted using 2 g of red rice husk and 50 mL of  $\text{Cu}^{2+}$  synthetic solution, with concentrations of 1 to 128  $\text{mg L}^{-1}$ . A fixed-bed adsorption column in laboratory scale was set to evaluate the dynamic adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in a 5-cm thick adsorbent bed made of red rice husk, employing a synthetic solution and a real solution (river water previously treated using FL-T), in a concentration of 8  $\text{mg L}^{-1}$  and flow of 13  $\text{mL min}^{-1}$ . Moreover, a fixed-bed adsorption column in a pilot scale was installed in the experimental system as a post-treatment unit after FL-T and employed to treat Piranhas River water with 8  $\text{mg L}^{-1}$  of  $\text{Cu}^{2+}$ . The results of the first phase indicated that slow filters using kaolin residue as a filter medium exhibited average removal above 68% for turbidity, 74% for total Fe, 75% for ammoniacal nitrogen, 97% for total coliforms, and 96% for *E. coli*, being FL-T more efficient for the removal of turbidity and total coliforms. The results of the second phase revealed the presence of several hydroxyl, carbonyl, and carboxyl functional groups and the distribution of grooves and rugosities on the red rice husk surface. The adsorption kinetics data indicated that the balance was reached after 20 min and the data exhibited the best fit with the pseudo-second order model ( $R^2 = 0.98$ ). The maximum adsorption capacity of  $\text{Cu}^{2+}$  by red rice husk experimentally obtained was 2.30  $\text{mg g}^{-1}$  and the experimental data adjusted better to the *Langmuir* model, with  $q_{max}$  estimated as 7.19  $\text{mg g}^{-1}$ . The adsorption column in laboratory scale exhibited an exhausting time of 310 min, adsorption capacity of 1.12  $\text{mg g}^{-1}$ , and saturation percentage of 79% for the real solution; the data were better adjusted to the Thomas model ( $R^2 = 0.95\text{--}0.99$ ). The adsorption column in pilot scale adequately treated 104 L of water, in accordance with the maximum value allowed for  $\text{Cu}^{2+}$  in potable water, before reaching the rupture point. Therefore, based on the results, the proposed system is a promising alternative for the treatment of water contaminated with  $\text{Cu}^{2+}$ , efficiently reducing several indicators of water quality to acceptable levels as per national regulations (Ordinance GM/MS n° 888/2021) and international regulations of the World Health Organization.

**Key-words:** Potable water; Slow filter; Kaolin residue; Red rice husk; Fixed-bed column.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Elementos básicos de um filtro lento.....	20
Figura 2 - Filtro lento retrolavável de escala domiciliar ou coletiva durante a filtração.....	25
Figura 3 - Depósitos de caulim em Junco do Seridó, Paraíba.....	28
Figura 4 - Etapas da cinética de adsorção.....	37
Figura 5 - Tipos de isoterma.....	42
Figura 6 - Representação da zona de transferência de massa (ZTM) em uma coluna de leito fixo.....	46
Figura 7 - Cascas de arroz e grãos de arroz vermelho.....	52
Figura 8 - Fluxograma das etapas metodológicas da pesquisa.....	55
Figura 9 - Localização do ponto de coleta no rio Piranhas.....	57
Figura 10 - Ponto de coleta de água bruta no rio Piranhas e régua limnimétrica para medição do nível de água.....	57
Figura 11 - Detalhes do sistema de filtração com retrolavagem.....	59
Figura 12 - Detalhes do FL-D e FL-T.....	61
Figura 13 - Detalhes da calha de coleta de água de lavagem.....	62
Figura 14 - Detalhes da crepina cônica e da instalação em circunferência de PVC.....	63
Figura 15 - Sistema experimental de filtração lenta e retrolavagem.....	63
Figura 16 - Resíduos da mineração de caulim dispostos em estrada vicinal às margens da BR- 230.....	64
Figura 17 - Amostra do caulim em peneiras e utilização de agitador mecânico para separação granulométrica da amostra.....	66
Figura 18 - Detalhes do caulim nas granulometrias utilizadas nos filtros lentos.....	66
Figura 19 - Detalhes das amostras das camadas superficiais dos meios filtrantes coletadas nos FL-D e FL-T.....	71
Figura 20 - Etapas de preparação da casca do arroz vermelho.....	73
Figura 21 - Soluções padrões utilizadas nos ensaios de cinética de adsorção.....	75
Figura 22 - Soluções utilizadas nos ensaios de isotermas de adsorção.....	75
Figura 23 - Mesa agitadora utilizada nos ensaios de cinética e isotermas de adsorção.....	77
Figura 24 - Coluna de adsorção em escala de laboratório.....	79
Figura 25 - Sistema experimental de tratamento de água, contemplando as etapas de filtração lenta e adsorção.....	82
Figura 26 - Detalhes da coluna de adsorção em escala piloto.....	82
Figura 27 - Variação do pH nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	91
Figura 28 - Variação da CE nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	92
Figura 29 - Variação da cor aparente nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	93
Figura 30 - Variação da concentração de ferro total nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	94

Figura 31 - Variação da concentração de nitrogênio amoniacal nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	95
Figura 32 - Variação da concentração de fósforo total nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	97
Figura 33 - Fragmentos de biofilme identificados na água filtrada.....	97
Figura 34 - Variação da turbidez nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	98
Figura 35 - Variação da remoção de coliformes totais nas águas tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	100
Figura 36 - Variação da remoção de E. coli nas águas tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.....	100
Figura 37 - Perda de carga no FL-D.....	104
Figura 38 - Perda de carga no FL-T.....	104
Figura 39 - Exemplos de microrganismos visualizados nas amostras dos schmutzdeckes dos filtros lentos.....	108
Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura das cascas de arroz vermelho.....	111
Figura 41 - Espectro de Infravermelho das cascas de arroz vermelho.....	113
Figura 42 - Dados experimentais ajustados à isoterma de <i>Langmuir</i> .....	115
Figura 43 - Dados experimentais ajustados à isoterma de <i>Freundlich</i> .....	116
Figura 44 - Eficiências de remoção nas diferentes concentrações.....	116
Figura 45 - Quantidade de $\text{Cu}^{2+}$ adsorvido da solução sintética em função do tempo.....	121
Figura 46 - Eficiência de remoção de $\text{Cu}^{2+}$ em função do tempo.....	123
Figura 47 - Dados experimentais ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem.....	124
Figura 48 - Dados experimentais ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem.....	125
Figura 49 - Curvas de ruptura para as soluções sintética e real na concentração de $8 \text{ mg L}^{-1}$ . .....	127
Figura 50 - Eficiência de remoção de $\text{Cu}^{2+}$ na coluna de adsorção em leito fixo em escala de bancada para as soluções sintética e real na concentração de $8 \text{ mg L}^{-1}$ .....	127
Figura 51 - Curvas de ruptura das soluções sintética e real na concentração de $8 \text{ mg L}^{-1}$ ajustadas ao modelo de Thomas.....	131
Figura 52 - Curva de ruptura da coluna de adsorção em escala piloto.....	133
Figura 53 - Eficiências de remoção de $\text{Cu}^{2+}$ no FL-T e na coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto.....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentrações de $\text{Cu}^{2+}$ em águas superficiais e subterrâneas em diferentes países. ....	34
Tabela 2 - Fator de separação $R_L$ e isoterma resultante. ....	44
Tabela 3 - Características do caulim empregado como meio filtrante. ....	65
Tabela 4 - Análises físico-químicas e microbiológicas realizadas para a água bruta e tratada pelos filtros lentos, com descrição e frequência de monitoramento. ....	69
Tabela 5 - Parâmetros físicos e de operação da coluna de adsorção em escala de bancada. ....	80
Tabela 6 - Parâmetros físicos e de operação da coluna de adsorção em escala piloto. ....	83
Tabela 7 - Valores mínimos, medianos, máximos e quartis dos indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T. ....	86
Tabela 8 - Valores dos testes estatísticos de <i>Kruskal-Wallis</i> e <i>Wilcoxon</i> pareado para os indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T. ....	88
Tabela 9 - Índices de correlação de <i>Spearman</i> e valores de $p$ entre os indicadores de qualidade das águas tratadas pelos FL-D e FL-T e os dias de operação. ....	102
Tabela 10 - Composição e densidade da comunidade fitoplanctônica dos filtros lentos em $\text{cél ml}^{-1}$ e em porcentagem. ....	106
Tabela 11 - Composição química elementar da casca de arroz vermelho. ....	110
Tabela 12 - pH antes e após os ensaios de isotermas de adsorção. ....	114
Tabela 13 - Coeficientes e os critérios de ajustes para os modelos de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> . ....	118
Tabela 14 - Análise de variância dos modelos de <i>Langmuir</i> e <i>Freundlich</i> para a adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ em cascas de arroz vermelho. ....	118
Tabela 15 - Fatores de separação ( $RL$ ). ....	119
Tabela 16 - Coeficientes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ em cascas de arroz vermelho. ....	123
Tabela 17 - Análise de variância dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de $\text{Cu}^{2+}$ em cascas de arroz vermelho. ....	124
Tabela 18 - Parâmetros $t_x$ , $t_f$ , $t_\delta$ , $q_b$ , $q_e$ , $\%S$ e $UR$ da coluna de leito fixo em escala de laboratório. ....	129
Tabela 19 - Coeficientes do modelo de Thomas para as soluções sintética e real na concentração de $8 \text{ mg L}^{-1}$ . ....	131
Tabela 20 - Parâmetros $t_b$ , $V_b$ , $TDH$ e $q_b$ para a coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto. ....	134

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Porosidade de expansão de leitos fluidizados particulados

Equação 2 - Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

Equação 3 – Modelo cinético linear de pseudo-primeira ordem

Equação 4 - Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Equação 5 - Modelo cinético linear de pseudo-segunda ordem

Equação 6 - Capacidade de adsorção

Equação 7 - Modelo isotérmico de *Langmuir*

Equação 8 - Modelo isotérmico linear de *Langmuir*

Equação 9 - Fator de separação (RL)

Equação 10 - Modelo isotérmico de *Freundlich*

Equação 11 - Tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária (ZAP) ( $t_x$ )

Equação 12 - Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_\delta$ )

Equação 13 - Taxa de uso do adsorvente ( $UR$ )

Equação 14 - Capacidade de remoção da coluna no ponto de ruptura ( $q_b$ )

Equação 15 - Capacidade de remoção da coluna no ponto de equilíbrio ( $q_e$ )

Equação 16 - Percentual de saturação ( $\%S$ )

Equação 17 - Modelo de *Thomas*

Equação 18 - Modelo linear de *Thomas*

Equação 19 - Densidade de empacotamento

Equação 20 - Porosidade do leito adsorvente

Equação 21 - Eficiência de remoção

Equação 22 - Quantidade de soluto adsorvido

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AB – Água bruta

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANA - Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico

CAWST - *Center for Affordable Water and Sanitation Technology*

CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais

CU - Coeficiente de Uniformidade

D<sub>10</sub> - Tamanho efetivo dos grãos

DP - Desvio padrão

FL - D - Filtro lento de camada dupla

FL - T - Filtro lento de camada tripla

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde

Laag – Laboratório de análise da água

log - logaritmo de base 10

NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica

OMS - Organização Mundial da Saúde

PNUMA - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

p-valor - Probabilidade de hipótese nula ser verdadeira em um teste estatístico

PVC - Policloreto de vinila

r<sub>s</sub> - Coeficiente de correlação de *Spearman*

SGB - Serviço Geológico do Brasil

TDH - Tempo de detenção hidráulica

UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

ULR - Unidades Logarítmicas de Remoção

UH – Unidade Hazen

VMP - Valor Máximo Permitido

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Geral.....	18
2.2 Específicos.....	18
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	19
3.1 Filtração lenta.....	19
3.1.1 Regimes de operação de filtros lentos.....	22
3.1.2 Limpeza de filtros lentos.....	23
3.2 Meio filtrante.....	26
3.3 Caulim.....	28
3.4 Contaminação da água por metais pesados.....	31
3.4.1 Cobre.....	33
3.5 Adsorção.....	35
3.6 Cinética de adsorção.....	37
3.6.1 Modelo cinético pseudo-primeira ordem.....	38
3.6.2 Modelo cinético pseudo-segunda ordem.....	39
3.7 Equilíbrio de adsorção.....	40
3.7.1 Isoterma de <i>Langmuir</i> .....	42
3.7.2 Isoterma de <i>Freundlich</i> .....	44
3.8 Adsorção em leito fixo.....	45
3.8.1 Modelo de <i>Thomas</i> .....	49
3.9 Adsorventes.....	50
3.9.1 Cascas de arroz.....	52
4. METODOLOGIA.....	55
4.1 Etapa de filtração lenta.....	56
4.1.1 Caracterização do manancial para captação de água bruta.....	56
4.1.2 Descrição dos filtros lentos.....	58
4.1.3 Coleta, caracterização e preparação do caulim como meio filtrante.....	64
4.1.4 Operação dos filtros lentos.....	67
4.1.6 Limpeza dos filtros lentos e avaliação da camada biológica.....	70
4.1.7 Análises estatísticas.....	71

4.2 Etapa de adsorção .....	72
4.2.1 Coleta e preparação do material adsorvente .....	72
4.2.2 Caracterização do material adsorvente .....	73
4.2.3 Ensaio de adsorção estática .....	74
4.2.4 Ensaio de adsorção dinâmica em escala de laboratório .....	79
4.2.5 Descrição da coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto.....	81
4.2.6 Operação do filtro lento seguido da coluna de adsorção em leito fixo.....	84
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	85
5.1 Sistema de filtração lenta .....	85
5.1.1 Considerações gerais sobre a água bruta .....	85
5.1.2 Desempenho dos FL-D e FL-T .....	86
5.4 Avaliação da perda de carga .....	103
5.5 Avaliação do <i>Schmutzdecke</i> .....	106
5.6 Caracterização do material adsorvente .....	110
5.6.1 Análise da composição química elementar.....	110
5.6.2 Análise morfológica.....	111
5.6.3 Espectroscopia no infravermelho.....	112
5.7 Isotermas de adsorção .....	114
5.8 Cinética de adsorção .....	121
5.9 Coluna de adsorção em leito fixo em escala de laboratório.....	126
5.10 Mecanismo de remoção .....	132
5.11 Coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto .....	133
6. CONCLUSÕES .....	138
7 REFERÊNCIAS .....	141
8 APÊNDICE .....	166

## 1 INTRODUÇÃO

A universalização do acesso à água potável é uma preocupação mundial e a primeira meta do sexto Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS), definido pela Organização das Nações Unidas (ONU). Não obstante, cerca de 2 bilhões de pessoas ainda não têm acesso à água potável (WHO; UNICEF; World Bank, 2022), e consomem água não tratada de fontes superficiais. Os reflexos desse cenário podem ser observados nos indicadores de saúde, visto que a ingestão de água não tratada é uma das principais causas de doenças diarreicas, que resultam em cerca de 525.000 mortes a cada ano (Hartman *et al.*, 2023), atingindo especialmente crianças.

Frente a essa questão, o tratamento de água em nível domiciliar pode contribuir para a redução dos casos de doenças de veiculação hídrica, especialmente, em comunidades isoladas e em regiões desassistidas por serviços de abastecimento de água. Nessas condições, é importante priorizar as tecnologias descentralizadas, que são caracterizadas pela simplicidade, baixo custo e facilidade de adaptação ao contexto local, como é o caso da filtração lenta, reconhecida por muitos autores como uma alternativa adequada e eficiente (Calixto *et al.*, 2020; Hojo *et al.*, 2022; Medeiros *et al.*, 2020).

A filtração lenta, tradicionalmente, emprega a areia como meio filtrante e, embora seja amplamente utilizada em todo o mundo, pesquisas apontam que a areia com características adequadas, em relação ao diâmetro dos grãos e ao coeficiente de uniformidade, pode não estar disponível localmente em algumas regiões (Kaetzi *et al.*, 2020). Ademais, as recentes mudanças na legislação e o incentivo à reutilização e disposição adequada de resíduos, têm impulsionado a pesquisa por novos meios filtrantes, que possam melhorar o desempenho, reduzir os custos e ser mais sustentáveis.

Nessa perspectiva, se inserem os resíduos produzidos nas atividades de mineração, a exemplo do caulim, que é um importante recurso mineral explorado em diversos países e largamente empregado em indústrias de segmentos variados. Em termos quantitativos, apenas no ano de 2018, a exploração global de caulim atingiu  $29 \times 10^6$  toneladas (Brown *et al.*, 2020). Estima-se que sejam gerados volumes de resíduos em torno de 80% a 90% do total extraído (Brasileiro *et al.*, 2012), que são, na maioria das vezes, dispostos a céu aberto em áreas próximas às usinas de beneficiamento, ocasionando riscos à saúde e impactos negativos ao meio ambiente. Os resíduos gerados apresentam uma associação de minerais,

principalmente, muscovita e quartzo (Sánchez-Soto *et al.*, 2022), que podem apresentar potencial para utilização como meio filtrante.

O tratamento de água em filtros lentos ocorre pela combinação de mecanismos físico-químicos e biológicos, que conferem elevada eficiência na remoção de turbidez e microrganismos (Garcia *et al.*, 2022; Ranjan; Prem, 2018). Contudo, os filtros lentos apresentam desempenho limitado no tratamento de água contaminada por metais pesados (CAWST, 2010), e como se estima que cerca de 40% dos lagos e rios de todo o planeta estejam contaminados por algum metal pesado (Long *et al.*, 2021), sendo o Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) um dos mais significativos, pode-se adotar uma unidade de pós-tratamento, a exemplo das colunas de adsorção em leito fixo para o tratamento de águas contaminadas com  $\text{Cu}^{2+}$ .

Na adsorção em leito fixo, uma grande variedade de materiais adsorventes é estudada para a remoção de metais pesados. Os resíduos advindos de atividades agrícolas apresentam-se como potenciais adsorventes de baixo custo e baixo impacto ambiental, são exemplos a casca de tangerina (*citrus reticulata*) (Beltran, *et al.*, 2020), o bagaço de mandioca (Alessandretti, *et al.*, 2021), as sementes e cascas de *Moringa oleífera* (Dos Santos Escobar *et al.*, 2021) e as cascas de arroz (Tan; Nguyen, 2021), que têm ganhado destaque em diversas pesquisas recentes (Abdulraheem *et al.*, 2020; Nata *et al.*, 2022; Priya *et al.*, 2022; Yanaka *et al.*, 2021). Porém, a maior parte dessas pesquisas foi realizada em escala de laboratório e existe, portanto, a necessidade de estudos que empreguem as colunas de adsorção em leito fixo em escalas mais próximas de uma aplicação real (Fernandez-Andrade *et al.*, 2022).

Como forma de contribuir com os aspectos mencionados, esta pesquisa propõe o desenvolvimento de um sistema de tratamento de água em escala piloto, com ênfase no emprego de filtração lenta associada à adsorção. A pesquisa traz como principais ideias o uso do resíduo da mineração de caulim como meio filtrante e das cascas de arroz vermelho como material adsorvente no tratamento de água contaminada com cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). O sistema de tratamento desenvolvido pode ser facilmente adaptado e aplicado em pequenos sistemas de abastecimento de água de comunidades isoladas. Os benefícios desta pesquisa incluíram uma tecnologia de tratamento sustentável e de baixo custo para melhoria de indicadores físico-químicos e microbiológicos da água e redução do teor de  $\text{Cu}^{2+}$ , a níveis abaixo dos parâmetros exigidos para água potável.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Avaliar o tratamento de água contaminada por cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) em um sistema composto por filtração lenta associada à adsorção.

### 2.2 Específicos

- Avaliar o desempenho operacional e a eficiência de modelos de filtros lentos no tratamento de água;
- Analisar os *schmutzdeckes* desenvolvidos nos filtros lentos;
- Avaliar o potencial adsorvente das cascas de arroz vermelho por meio de ensaios de caracterização;
- Estudar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho e aplicar modelos matemáticos aos dados experimentais;
- Avaliar a adsorção dinâmica de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho em colunas de leito fixo.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos, fundamentos e estudos realizados nas áreas pertinentes a esta tese, buscando elucidar questões conceituais importantes para o entendimento do tema, justificar a motivação, bem como as principais lacunas científicas que esta pesquisa buscou reduzir.

Inicialmente, na Seção 3.1, conceitua-se a filtração lenta e os principais mecanismos de filtração, enquanto que os regimes de operação e a limpeza dos filtros lentos são apresentados nas Seções 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente. Na Seção 3.2 são abordadas questões mais específicas acerca do meio filtrante empregado em filtros lentos e os principais materiais alternativos que estão sendo estudados recentemente. Nesta pesquisa, propõe-se a utilização de resíduos da mineração de caulim como meio filtrante alternativo em filtros lentos, conforme contextualizado na Seção 3.3.

A problemática da contaminação da água de mananciais por metais pesados é abordada na Seção 3.4, e aspectos específicos relacionados ao cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), na Seção 3.4.1. A adsorção é apontada como uma tecnologia promissora para tratamento de água contaminada por metais pesados na Seção 3.5. Enquanto que, os conceitos relativos à cinética de adsorção e os principais modelos cinéticos são discutidos nas Seções 3.6 e em suas subseções, assim como os conceitos de equilíbrio de adsorção e isothermas de adsorção, nas Seções 3.7, 3.7.1 e 3.7.2. A adsorção em leito fixo é apresentada na Seção 3.8 e os aspectos relativos à modelagem, com ênfase no modelo de Thomas, na subseção 3.8.1. Os materiais adsorventes, incluindo os biossorventes, são conceituados na Seção 3.9. Por fim, na Seção 3.9.1, são apresentadas as principais características das cascas de arroz e as suas aplicações mais recentes em processos adsorptivos.

#### 3.1 Filtração lenta

A filtração lenta é das mais antigas tecnologias de tratamento de água empregadas em todo o mundo, amplamente reconhecida por sua simplicidade de construção e operação (Calixto *et al.*, 2020; Rosa e Silva *et al.*, 2021). Basicamente, um filtro lento de areia é composto por uma estrutura tipo tanque, tubulação para a entrada de água afluyente, camada de água sobrenadante, meio filtrante, formado por uma camada de areia e uma camada suporte (constituída por material de granulometria maior que a da areia), sistema de

drenagem, tubulação para a saída de água filtrada, além de válvulas, registros e órgãos acessórios (Figura 1).

Figura 1 - Elementos básicos de um filtro lento.



Fonte: FUNASA (2019).

A filtração lenta ocorre pela passagem da água pelo meio filtrante empregando baixas taxas de filtração ( $2$  a  $6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ ), quando comparada aos processos de filtração rápida que empregam taxas de até  $360 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ , de acordo com as normas técnicas brasileiras (ABNT, 1992), visando melhorar a qualidade da água a partir da remoção de partículas suspensas ou coloidais e microrganismos.

Para De Souza *et al.* (2021), o emprego de baixas taxas de filtração nos filtros lentos é o que permite a retenção de partículas suspensas no meio filtrante, por meio de mecanismos físico-químicos, e a remoção de patógenos, principalmente pela atividade biológica. Portanto, o tratamento da água em um filtro lento consiste na combinação de mecanismos físicos, químicos e biológicos (Souza Freitas *et al.*, 2022). Esses mecanismos podem ou não ocorrer em conjunto durante o tratamento da água.

Os mecanismos físicos de filtração estão relacionados aos fenômenos de transporte, representados pelos seguintes mecanismos: ação de coar (remove partículas maiores), sedimentação (remove sólidos por gravidade), interceptação (acumulação de partículas) e forças hidrodinâmicas (agregação de partículas em regiões de menor velocidade) (Maciel; Sabogal-Paz, 2020). Além desses, atuam também mecanismos físico-químicos de aderência.

Na prática, quando a água passa pelo meio filtrante, os sólidos suspensos de tamanho maior que o tamanho dos espaços vazios entre os grãos, ficam retidos superficialmente. Uma vez que o sólido suspenso tenha sido transportado para a superfície de um grão do meio filtrante, as forças superficiais de aderência tornam-se mais significativas, tais como: as forças de origem eletrostática, as forças de Van der Waals, a adsorção e as reações de hidratação (Ferreira Filho, 2017). Quando a densidade do sólido for maior que a densidade da água, ocorrerá a sedimentação de partículas nos grãos do meio filtrante. Para Agrawal, Sharma e Sharma (2021), os espaços vazios presentes no meio filtrante desempenham o papel de pequenos tanques de sedimentação, onde os sólidos suspensos e coloidais se depositam.

Com o tempo, as partículas retidas vão se acumulando na superfície dos grãos, conseqüentemente diminuem o espaço vazio do meio filtrante (Elliott *et al.*, 2008), resultando no aumento das forças de cisalhamento que atuam sobre o material depositado. Quando estas forças superam as forças de aderência, concomitantemente com o aumento da velocidade intersticial nos poros do leito filtrante, as partículas acumuladas são desprendidas e arrastadas para a água filtrada, provocando a elevação da turbidez efluente (Di Bernardo; Dantas; Voltan, 2017).

Os mecanismos biológicos de filtração, por sua vez, são mais pronunciados no topo do leito filtrante, onde se forma uma camada biológica complexa, denominada *schmutzdecke*, constituída por matéria orgânica, incluindo bactérias, fungos, protozoários, rotíferos e várias espécies aquáticas de larvas de insetos, que se fixam sobre o meio filtrante (Pompei *et al.*, 2022; Ranjan; Prem, 2018), uma vez que, durante a filtração da água, os materiais particulados e microrganismos presentes na água bruta são continuamente acumulados no topo do meio filtrante, juntamente com matéria orgânica e nutrientes como carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre e ferro, que favorecem, com o decorrer do tempo de operação, o desenvolvimento dessa camada (Hurlow, 2015).

Liu *et al.* (2019) explicam os mecanismos biológicos de filtração com base nos seguintes processos sequenciais: sedimentação de material particulado, hidrólise dos compostos químicos orgânicos e da matéria orgânica, combinação de degradação bioquímica e filtração mecânica, que ocorrem em conjunto como uma verdadeira cadeia alimentar formada por microrganismos, principalmente bactérias, algas e protozoários. Algas e bactérias crescem assimilando os nutrientes presentes na água, ao mesmo tempo sofrem predação por parte dos protozoários. Com o tempo, estes seres morrem e são

degradados, originando nutrientes para novos microrganismos e dando continuidade ao ciclo.

No início do período de operação de um filtro lento, são predominantes os mecanismos físicos, uma vez que, o *schmutzdecke* necessita de um tempo para seu completo desenvolvimento (Napotnik *et al.*, 2021; Mohammed; Solumon, 2022). Por isso, o referido tempo da fase inicial de funcionamento de filtro lento é conhecido como o período de amadurecimento. De acordo com Sabogal-Paz *et al.* (2020), o amadurecimento do filtro lento pode demorar dias, semanas ou meses dependendo da qualidade da água afluyente.

O desenvolvimento do *schmutzdecke* no meio filtrante exerce uma função crucial em relação à eficácia do tratamento em filtros lentos de areia (Nasser Fava *et al.*, 2020), visto que a camada biológica é a principal responsável pela remoção de patógenos, sólidos e compostos orgânicos e inorgânicos devido à diminuição do tamanho dos poros na camada inicial do meio filtrante. CAWST (2010) afirma que a presença do *schmutzdecke* pode aumentar a eficiência para até 99% na remoção de patógenos.

### 3.1.1 Regimes de operação de filtros lentos

Os filtros lentos podem ser operados de duas formas distintas, em regime intermitente (Hojo *et al.*, 2022; Lubarsky *et al.*, 2022), a partir da alimentação diária com água afluyente em intervalos de tempo determinados com base no período de pausa, ou em regime contínuo (Freitas; Terin; Sabogal-Paz, 2023; Medeiros *et al.*, 2020;), com a entrada de água distribuída ao longo do dia, regularizada por um reservatório elevado ou um sistema de bombeamento.

Na operação de filtros lentos intermitentes, a água é mantida no interior do filtro por um intervalo de tempo denominado período de pausa, que pode variar de 1 a 48 h, e permite um maior tempo de contato da água com o meio filtrante e a ocorrência de processos físico-químicos e microbiológicos de tratamento no interior do filtro. Em filtros contínuos, por sua vez, a residência precisaria de um reservatório externo ao filtro e um controle da taxa de filtração, que pode ser realizado tanto por bombeamento direto (Young-Rojanschi; Madramootoo, 2014), quanto por alimentação por gravidade (Maciel; Sabogal-Paz, 2020), resultando em uma maior infraestrutura e área ocupada. Dessa forma, a operação de filtros lentos intermitentes se mostra mais simples e adequada para o

atendimento da população residente em comunidades isoladas, uma vez que ocorre em bateladas conforme a necessidade do usuário e ocupa uma pequena área na residência, cerca de 0,1 m<sup>2</sup> (Sabogal-Paz *et al.*, 2020).

Muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de avaliar e difundir os filtros lentos de areia, operados de modo intermitente (Andreoli; Sabogal-Paz, 2020; Fava *et al.*, 2020; Maciel Sizirici *et al.*, 2019; Napotnik; Baker; Jellison, 2020; Sabogal-Paz, 2018). No estudo de Terin *et al.* (2021) foi avaliado um sistema de filtração em múltiplas etapas, composto por pré-tratamento (sedimentação e filtração em tecido), filtração lenta domiciliar (dois modelos de filtros lentos de areia intermitentes) e desinfecção (hipoclorito de sódio) no tratamento de águas superficiais. Os filtros foram estudados em escala real unifamiliar, montados com tubos de PVC Defofo com diâmetro nominal de 250 mm e alturas de 82,5 cm e 97,5 cm, empregando o período de pausa de 5 h. Segundo os autores, o sistema foi eficiente e capaz de produzir água com turbidez média abaixo de 3 NTU, cor aparente média abaixo de 12 UH e ausência de *Escherichia coli* em mais de 70% das amostras, além de um residual de cloro livre de 1,4 mg L<sup>-1</sup>.

Duran Romero *et al.* (2020), por sua vez, analisaram a eficiência de filtros lentos de areia intermitentes na remoção de microrganismos de água de poço e de água contaminada por fezes com níveis de turbidez variável (3, 25 e 50 NTU), controlados artificialmente pela adição de caulinita à água. Em seu estudo, os filtros lentos foram confeccionados com tubos de acrílico com diâmetro nominal de 300 mm e alturas de 99 cm. Os autores concluíram que a eficiência na redução de coliformes totais foi elevada e passou a ser consistente a partir do 35º dia de operação, o que implica que os filtros haviam alcançado o amadurecimento e completo desenvolvimento do *schmutzdecke* a partir desse período, alcançando reduções máximas de coliformes totais (CT) que variaram de 1,8 a 3,2 log de remoção, *Escherichia coli* (*E. coli*) de 1,9 a 2,8 log e turbidez residual que variaram entre 87,8% e 99,1%, demonstrando que os filtros lentos de areia intermitentes podem ser uma alternativa viável para o tratamento de água, sobretudo em comunidades sem acesso a água potável.

### 3.1.2 Limpeza de filtros lentos

Ao longo do tempo de funcionamento do filtro lento, os materiais particulados vão se acumulando, especialmente, no topo da camada filtrante e começam a reduzir a taxa de filtração estipulada, sobretudo no tratamento de águas com elevadas concentrações de materiais em suspensão. Por esse motivo, CAWST (2010) recomenda que a água afluyente aos filtros lentos tenha valores máximos de turbidez de 50 NTU, e, em caso de indisponibilidade de mananciais com águas que atendam ao valor máximo de turbidez, sugere-se inserir uma etapa de pré-tratamento.

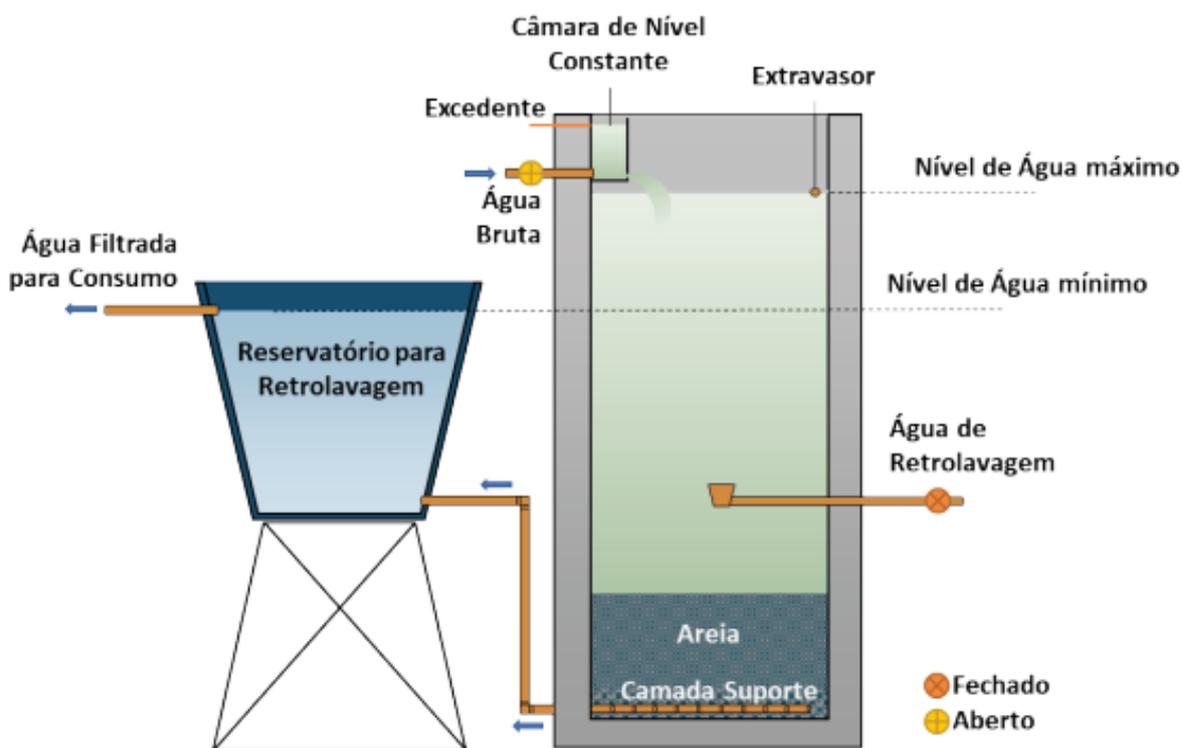
Com o acúmulo de materiais e o desenvolvimento do *schmutzdecke* no interior do filtro lento, tende a ocorrer a colmatação do meio filtrante, causada pela redução da porosidade e da condutividade hidráulica (Lunardi *et al.*, 2022). A colmatação pode ter natureza física, química e biológica (Soares; Pizzolatti, 2019). A colmatação física é causada pelo acúmulo de materiais particulados e sedimentos nos interstícios entre os grãos do meio filtrante (Martins, 2021), enquanto que a colmatação química, deve-se ao acúmulo e deposição de precipitados químicos formados, mesmo que parcialmente (Wang *et al.*, 2020). A colmatação biológica, por sua vez, está relacionada ao desenvolvimento do *schmutzdecke* e é mais significativa na camada superficial do leito filtrante, onde ocorre o maior acúmulo e retenção de sólidos e biomassa (Lunardi *et al.*, 2022).

A colmatação do filtro lento reduz a condutividade hidráulica do leito filtrante e a produção total de água filtrada, ou seja, durante o período de um dia o filtro não consegue produzir a quantidade de água estipulada (Elliott *et al.*, 2008), devendo, então, ser realizada a limpeza ou manutenção do filtro lento. A limpeza ou lavagem do filtro lento pode ser realizada por raspagem e/ou substituição do meio filtrante ou por retrolavagem (Wang *et al.*, 2022). No procedimento da raspagem, a limpeza geralmente é realizada em três etapas: drenagem, raspagem e reinício. A operação do filtro é interrompida para drenagem da água. Em seguida, são removidos cerca de 5 cm da superfície do meio filtrante através da raspagem. A operação normal do filtro é retomada, mas a capacidade de remoção de bactérias é reduzida (Di Bernardo; Sabogal-Paz, 2008), por ser necessário um período adicional para o desenvolvimento adequado do *schmutzdecke* no meio filtrante limpo (Ranjan; Prem, 2018).

O procedimento de raspagem e remoção do meio filtrante dos filtros lentos é tido como uma operação que leva tempo e exige esforço físico, inviabilizando a sua aplicação em alguns casos (De Souza *et al.*, 2021). Assim, com o objetivo de facilitar a limpeza de filtros lentos de escoamento descendente, foi desenvolvida a retrolavagem, que, embora

seja mais complexa, promove uma limpeza eficiente, prolonga a vida útil do meio filtrante e permite o funcionamento do filtro logo após a lavagem, que dura apenas alguns minutos. Os sistemas de retrolavagem podem ser facilmente aplicados em escala domiciliar ou comunitária, empregando um reservatório para acumulação de água de lavagem (Figura 2) (Pizzolatti *et al.*, 2014).

Figura 2 - Filtro lento retrolavável de escala domiciliar ou coletiva durante a filtração.



Fonte: FUNASA (2019).

Na retrolavagem, durante a limpeza, a água de lavagem entra no filtro em contracorrente (por inversão de fluxo), com uma vazão capaz de assegurar uma expansão adequada para o meio filtrante, possibilitando, assim, que os grãos fiquem suspensos e o material acumulado possa ser removido usando o processo de fluidização (Ramsay *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022).

Na fluidização de filtros lentos, pode-se presumir que as partículas estão uniformemente dispersas, onde o leito e as forças do fluido sobre as partículas suspensas no leito estão em equilíbrio dinâmico (Turan, 2023), nesse caso, a porosidade do meio expandido de leitos filtrantes fluidizados pode ser estimada pela Equação 1 (Funasa, 2019).

$$\varepsilon = 1 - \left[ \frac{(1 - \varepsilon_r)}{(1 + E)} \right] \quad (1)$$

Em que:

$\varepsilon$ : Porosidade do meio expandido;

$\varepsilon_r$ : Porosidade do meio em repouso;

E: Expansão do meio filtrante.

A expansão de leitos filtrantes fluidizados depende de vários fatores, dentre eles as forças hidrodinâmicas, as características das partículas e o regime de fluxo (Turan, 2023). Ao estimar a expansão de leitos filtrantes fluidizados durante a retrolavagem deve-se garantir que a altura do leito expandido não supere a altura das calhas coletoras de água de lavagem dos filtros, para evitar a perda de meio filtrante, ao passo que a expansão estipulada deve fornecer condições para o atrito entre os grãos. Uma expansão entre 25% e 40% foi recomendada pela Funasa (2019) para filtros lentos de areia retrolaváveis.

A influência do processo de retrolavagem na biomassa desenvolvida em filtros lentos foi estudada por Souza *et al.* (2021b), em um experimento com dois filtros lentos, sob as mesmas condições operacionais, para comparar a influência da retrolavagem e da raspagem no desenvolvimento da biomassa. Para tanto, a biomassa foi avaliada ao longo da profundidade do meio filtrante (40 cm) por diferentes técnicas e comparada em termos de sólidos voláteis, comunidade bacteriana e observações por microscopia eletrônica de varredura e de fluorescência. Os autores verificaram diferenças entre as biomassas dos dois filtros lentos. No filtro lento retrolavado, a biomassa celular foi mais abundante e a comunidade bacteriana foi menos estratificada. De modo geral, os resultados demonstraram que a retrolavagem preserva mais a biomassa desenvolvida ao longo do período de operação do que a raspagem, conduzindo ao amadurecimento mais rápido do filtro e à produção de água de acordo com o aceitável para a filtração lenta.

### 3.2 Meio filtrante

O meio filtrante é a camada de material responsável pela filtração, retendo partículas em suspensão, substâncias coloidais, microrganismos e substâncias químicas,

devido, basicamente, à retenção por tamanho de partícula, sedimentação e à aderência (Cescon; Jiang, 2020).

A concepção tradicional dos filtros lentos ocorre pela adoção da areia como meio filtrante. Ao longo dos anos, diversas pesquisas foram realizadas para definir as características ideais da areia a ser empregada como meio filtrante em filtros lentos, e como essas características poderiam influenciar a eficiência do tratamento. Dentre as principais recomendações estão a adoção de materiais com tamanhos dos grãos compreendidos entre 0,08 e 1,0 mm, tamanho efetivo entre 0,15 e 0,30 mm e coeficiente de uniformidade menor que 5,0, preferencialmente entre 2 e 5 (Di Bernardo; Sabogal Paz, 2008).

Embora a areia ainda seja o meio filtrante mais utilizado em larga escala no mundo todo, o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente – PNUMA (UNEP, 2022) apontou, recentemente, para uma iminente crise global de escassez de areia. Em alguns países, a areia com características adequadas para a filtração pode não ser encontrada facilmente (Kaetzl *et al.*, 2020; Krishnamurthy, *et al.*, 2023). Buscando reduzir a exploração excessiva da areia e avançar rumo a uma economia circular, pesquisas estão sendo desenvolvidas para investigar novos meios filtrantes alternativos e mais sustentáveis. Nos últimos anos, diversos materiais alternativos foram avaliados para utilização em filtros lentos, em substituição, total ou parcial, à areia comumente utilizada, como calcário triturado (Villabona-Ortíz; Tejada-Tovar; López-Barbosa, 2022), vidro reciclado (Salzmann; Ackerman; Cicek, 2022), manta acrílica (Da Costa *et al.*, 2021), xilema de plantas (Ramchander *et al.*, 2021), fibras de polipropileno (Cescon; Jiang, 2020), escória de alto forno (Anjali; Shrihari; Sunil, 2019) e zeólitas (Abdolahnejad; Ebrahimi; Jafari, 2014).

Em alguns casos, a substituição da areia resultou em melhoria da eficiência de tratamento, como foi observado por Urfer (2016), ao utilizar bauxita natural como meio filtrante de filtros lentos em escala piloto, com substituição parcial e total da areia. Os resultados mostraram uma melhoria na eficiência da remoção de bactérias, *E. coli* e *Enterococcus*, nos filtros preenchidos com bauxita natural, quando comparado ao filtro controle preenchido com areia. Mutemi, Hoko e Makurira (2020) avaliaram três configurações de filtros lentos, em escala domiciliar, empregando como meio filtrante: 1) apenas areia; 2) areia e uma camada de 50 mm de espessura de mistura de ferro; e 3) areia e uma camada de 100 mm de espessura de mistura de ferro e areia, obtendo maiores

eficiências na remoção de coliformes nos filtros que tiveram adição de camadas de mistura de ferro.

De acordo com Santos, Lima e Michelan (2021), embora a areia seja um dos principais meios filtrantes, existe uma tendência na busca por materiais alternativos para utilização em filtros lentos que sejam disponíveis regionalmente, e, muitas vezes, considerados como resíduos, buscando evitar a disposição inadequada desses materiais, e, até mesmo, o acúmulo de resíduos inertes em aterros sanitários. Para o PNUMA (UNEP, 2022), os resíduos produzidos nas atividades de mineração, a exemplo do caulim, são alternativas viáveis para a substituição da areia, e devem ser incentivadas.

### 3.3 Caulim

Caulim é o termo utilizado para denominar a rocha constituída, em sua maior parte, pelo argilomineral caulinita e silicato hidratado de alumínio, proveniente do processo de intemperismo ou alteração dos feldspatos. O caulim ocorre, geralmente, no subsolo, em veios de pegmatitos, bastante intemperizados, misturado com o feldspato em processo acentuado de alteração ou formando depósitos inteiros de dezenas de metros de espessura, onde essa alteração foi concluída, apresentando uma granulometria fina e coloração clara, quase branca, devido ao seu baixo teor de ferro (Ferreira *et al.*, 2021), como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Depósitos de caulim em Junco do Seridó, Paraíba.



Fonte: Autoria própria (2023)

A caulinita, principal constituinte do caulim, é um aluminossilicato hidratado de fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , classificado como um filossilicato dioctaédrico 1:1, constituída por uma estrutura cristalina composta por folhas octaédricas de  $\text{AlO}_6$  e folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$  alternadas, conectadas por oxigênios. Nessa estrutura, as camadas de aluminossilicatos são unidas por ligações de hidrogênio (Simões, 2021).

Na prática, podem ser observadas variações na composição da caulinita que, apesar de composta basicamente por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , pode apresentar diferentes teores de outros minerais como quartzo, alunita e hematita e uma grande gama de outros óxidos em pequenas quantidades (Caramelar *et al.*, 2021). No Brasil, os depósitos de caulim são encontrados, principalmente, em estados da Região Norte, como Amazonas, Pará e Amapá. Nessas regiões, são encontradas grandes reservas de caulim com propriedades físicas e químicas adequadas para as diversas aplicações na indústria, porém com um teor maior de óxidos de ferro e titânio, o que compromete sua cor branca original, por terem origem sedimentar. Entretanto, nos outros estados do Brasil, onde há ocorrências de caulim, predominam os depósitos do tipo primário, como nos estados da Paraíba, Rio Grande do Norte, Minas Gerais e São Paulo (Wilson *et al.*, 1998).

Os depósitos de caulim identificados em Junco do Seridó, no estado da Paraíba, estão relacionados ao tipo de formação primária e são resultantes do intemperismo de rochas cristalinas abundantes em feldspato. Por isso, o caulim produzido nessa região, possui elevado grau de alvura e de brancura, com baixo teor de óxidos e de matéria orgânica. Devido a essas características, que são importantes para a aplicação industrial do caulim em vários segmentos, Caetano *et al.* (2021) afirmam que a indústria da mineração e beneficiamento de caulim do estado da Paraíba tem crescido e produzido milhares de toneladas de caulim por ano, sendo um importante segmento econômico no estado.

No processo de exploração de caulim são empregadas técnicas para o beneficiamento do material, uma vez que o mesmo é extraído da natureza contendo diversos outros materiais, que são considerados impurezas. O processo de beneficiamento pode ocorrer de dois modos principais: por via seca ou úmida. Na região de Junco do Seridó, Paraíba, a exploração e beneficiamento do caulim ocorrem ainda de modo muito artesanal. O caulim é passado em um equipamento chamado de batetor, no qual o caulim bruto é misturado com água e desagregado. Em seguida, o material passa por peneiras para separação em faixas granulométricas específicas e as frações retidas no peneiramento são separadas como resíduos. Posteriormente, a mistura de caulim e água é encaminhada para

tanques de decantação, onde o material decantado é prensado, formando as tortas de caulim, que são encaminhadas para secagem ao ar livre e depois comercializadas.

O beneficiamento do caulim, normalmente, produz dois tipos de resíduos: o primeiro é o resíduo grosso, proveniente do peneiramento, onde há a separação do quartzo do minério, gerado logo após a extração; o segundo é o resíduo fino, que provém da segunda etapa do beneficiamento, quando o caulim é decantado (Anjos; Neves, 2011). Na maioria das vezes, os resíduos gerados durante o processo são dispostos a céu aberto em áreas próximas às usinas de beneficiamento. De acordo com Longhi *et al.* (2022), o resíduo do beneficiamento do caulim é classificado como resíduo inorgânico, Classe IIA (material inerte e não perigoso), porém as consequências da disposição inadequada vão desde os impactos negativos ao meio ambiente, alteração na paisagem local, comprometimento da qualidade do solo, da água, do ar, redução de biodiversidade, como também o surgimento de doenças respiratórias na população, devido às partículas em suspensão no ar.

Em vista da problemática em torno da destinação dos resíduos do beneficiamento do caulim, recentemente, várias pesquisas têm centrado esforços para caracterizar o resíduo originado nas indústrias de mineração e beneficiamento mineral e, assim, buscar soluções visando à reutilização e aplicação segura desses resíduos em vários segmentos.

Almeida *et al.* (2021) coletaram e caracterizaram o resíduo de caulim gerado na mineradora Caulisa S.A, em Juazeirinho, Paraíba, com o objetivo de verificar a viabilidade do material em novas formulações de massas ecologicamente corretas a serem utilizadas na fabricação de telhas de cerâmica. Na caracterização química do resíduo de caulim, os autores observaram que os teores de  $\text{SiO}_2$  (47,6% em peso) e de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (37,8% em peso) tiveram origem da estrutura da caulinita e da sílica livre e concluíram que o resíduo de caulim possui propriedades adequadas para uso como cerâmica e porcelanato, sendo o teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o principal responsável por conferir características refratárias às massas cerâmicas.

Caetano *et al.* (2021), por sua vez, realizaram a caracterização do resíduo de caulim fornecido pela mineradora MP Beneficiamento e Comércio de Caulim LTDA, localizada em Juazeirinho, Paraíba, juntamente com resíduos de granito e resíduo do polimento de porcelanato, visando a formulação e utilização destes resíduos como matérias-primas para obtenção de revestimentos cerâmicos. Ao analisarem, especificamente, as características estruturais por difratometria de raios X, os difratogramas do resíduo de caulim identificaram picos referentes aos materiais quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) e

mica ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ), principais minerais encontrados no resíduo. Em relação à composição química, os resultados corroboram Almeida *et al.* (2021) e apontam  $\text{SiO}_2$  (55,84%) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (26,20%) como principais óxidos constituintes.

Souza *et al.* (2021) incorporaram o resíduo de caulim como substituto parcial de agregados finos em concreto para uso na fabricação de pisos intertravados, os *pavers*. Foram utilizadas as proporções de substituição de 10%, 20% e 30%, verificando a resistência à compressão aos 28 dias. Os resultados mostraram que as misturas com substituição de 10% de agregado miúdo por resíduo de caulim atingiram resistências superiores a 35 MPa, parâmetro normativo aceitável, viabilizando seu uso.

Percebe-se, portanto, que os estudos desenvolvidos apontam o resíduo de caulim como uma matéria-prima excelente para diversos segmentos industriais, a exemplo de Junior e Barata (2022) e Silva *et al.* (2021) que ressaltaram o potencial de aplicabilidade do resíduo de caulim na indústria do cimento, em virtude do alto teor de caulinita presente no resíduo. Por outro lado, os minerais ricos em caulinita também são estudados em aplicações de descontaminação ambiental (Chen *et al.*, 2023), visando a remoção de metais pesados em processos adsorptivos que comprovaram a sua eficiência na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  (Chai *et al.*, 2020),  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (Mustapha *et al.*, 2019),  $\text{Pb}^{2+}$  (Altunkaynak; Canpolat; Aslan, 2023) e  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (Tian *et al.*, 2022), em água e efluentes industriais de diversas naturezas.

### 3.4 Contaminação da água por metais pesados

Os metais pesados fazem parte dos numerosos poluentes inorgânicos, que podem contaminar a água, alterando as suas características naturais, podendo torná-la imprópria ao consumo humano. De acordo com Kamani *et al.* (2017), os metais pesados estão entre os contaminantes considerados nocivos e persistentes encontrados na água.

Esses metais podem ser entendidos como elementos químicos com uma densidade que é, pelo menos, cinco vezes a densidade da água e são considerados tóxicos, mesmo em baixas concentrações (Paul *et al.*, 2017). Os elementos químicos metálicos, na sua forma elementar, apresentam densidade maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou número atômico maior que 20. Alguns metais conhecidos e suas densidades são arsênico ( $5,7 \text{ g cm}^{-3}$ ), ferro ( $7,9 \text{ g cm}^{-3}$ ), cobalto ( $8,8 \text{ g cm}^{-3}$ ), níquel ( $8,9 \text{ g cm}^{-3}$ ), cobre ( $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ ), chumbo ( $11,34 \text{ g cm}^{-3}$ ) e mercúrio ( $13,54 \text{ g cm}^{-3}$ ).

O desenvolvimento econômico e os processos industriais e agrícolas em todo o mundo são os principais responsáveis pelos elevados índices de contaminação do solo e da água por metais pesados, visto que constituem um dos principais poluentes presentes em efluentes industriais. Diversos processos industriais, como beneficiamento mineral, galvanoplastia, fabricação de eletrônicos, refino de petróleo e processamento químico são fontes de metais pesados (Li *et al.*, 2018). Como exemplos, podemos citar cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ), mercúrio ( $\text{Hg}^{2+}$ ), entre outros, que podem ser encontrados em corpos d'água devido ao lançamento de efluentes industriais não adequadamente tratados (Zhu *et al.*, 2021).

Jafari *et al.* (2018) destacam que os metais pesados são liberados no ambiente naturalmente ou por meio de atividades antrópicas. As principais fontes naturais de introdução de metais pesados no ambiente estão relacionadas ao intemperismo de rochas, pois muitos metais pesados são constituintes naturais da crosta terrestre. Além do intemperismo, Rietzler *et al.* (2001) citam os tipos de solos e as atividades vulcânicas, processos de lixiviação, erosão e escoamento pluvial. Já as fontes antrópicas, estão associadas aos diferentes tipos de uso do solo, com destaque para a mineração, atividades industriais, lançamento de esgotos domésticos, o deflúvio urbano e a agricultura.

Zubaidi *et al.* (2020) destacam que em muitas regiões do mundo, especialmente nos países não desenvolvidos, a contaminação da água por metais pesados está se tornando um problema ambiental crítico devido ao lançamento contínuo de águas residuais inadequadamente tratadas em corpos d'água superficiais. Uma vez lançados na água, os metais podem causar grandes danos ao meio ambiente e, conseqüentemente, à saúde humana, devido às suas características de toxicidade, resistência à degradação e bioacumulação (Wang *et al.*, 2020).

Os metais pesados podem atingir o corpo humano por várias vias, como ingestão direta, contato dérmico e inalação. Para Dorne *et al.* (2011), embora a ingestão direta seja a via predominante de exposição a contaminantes na água potável, a inalação e a absorção dérmica também devem ser consideradas. Os metais pesados, além de serem tóxicos, não biodegradáveis e cumulativos no organismo, podem provocar diversos tipos de doenças no ser humano mesmo com a ingestão de pequenas doses (Shen *et al.*, 2019). Para Hawal, Al-Sulttani e Kariem (2021), o cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) está entre os metais pesados recorrentemente encontrados em níveis significativos em corpos d'água de todo o mundo.

### 3.4.1 Cobre

O cobre é um elemento químico de símbolo Cu e número atômico 29, classificado como metal de transição. À temperatura ambiente o cobre encontra-se no estado sólido, possui densidade de  $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ , peso atômico de  $63,54 \text{ g mol}^{-1}$  e raio atômico de 128 pm (NCBI, 2021).

As diferentes formas de cobre são Cu (metal),  $\text{Cu}^+$  (íon cuproso) e  $\text{Cu}^{2+}$  (íon cúprico), sendo o  $\text{Cu}^{2+}$  considerado o elemento mais tóxico e presente no meio ambiente (Liu *et al.*, 2023). O Cu pode ser encontrado naturalmente em diversos minerais, entre eles destacam-se a calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), constituída de 79,8% de cobre, e a calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), constituída por 34,5% desse mesmo elemento (Moura, 2001), a partir de processos erosivos, o  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser naturalmente disperso pelo ambiente. Na atmosfera, o Cu geralmente é encontrado na forma de óxidos, sulfatos e carbonatos, podendo ser disperso por erupções vulcânicas e pelo vento e, dependendo do tamanho, as partículas podem sofrer deposição seca ou serem arrastadas pela água da chuva. O Cu disperso no ambiente pode atingir fontes de águas superficiais e subterrâneas, nas suas principais formas solúveis,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}(\text{HCO}_3)$  e  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (CETESB, 2021).

Além das formas naturais de dispersão, o Cu pode também ser disperso no ambiente por fontes antropogênicas. Indústrias de segmentos variados têm aplicado compostos de Cu em seus processos produtivos em razão da sua maleabilidade, condutividade elétrica e capacidade de formar várias ligas (Go *et al.*, 2021). De acordo com Acharya *et al.* (2019), as principais indústrias são de galvanoplastia, eletrônicos, metalúrgica, refino de petróleo e defensivos agrícolas, além das atividades de mineração que, em virtude da abundância de minerais constituídos por Cu, proporcionam a descarga de quantidades significantes desse e de outros metais no meio ambiente. Prasad, Thomas e Ramesh (2021) acrescentam que os compostos químicos de Cu são usados rotineiramente na fabricação de corantes sintéticos, conservantes de madeira, fungicidas, inseticidas e algicidas.

Embora o Cu seja considerado um micronutriente essencial às plantas, aos animais e aos seres humanos, desempenhando importante papel na síntese de hemoglobina e no sistema imunológico (Ndekei *et al.*, 2021), a ingestão prolongada de  $\text{Cu}^{2+}$  ou a exposição a concentrações elevadas tem efeitos nocivos sobre a saúde humana, dentre os quais a literatura cita doenças graves, como distúrbios gastrointestinais, danos hepáticos e renais,

Alzheimer e Wilson (Gomaa *et al.*, 2021; Royer; Sharman, 2020), também são citados danos à imunidade, maior suscetibilidade a infecções, desenvolvimento de doenças alérgicas, autoimunes e cancerígenas (Trus *et al.*, 2021).

Para Liu *et al.* (2023), o  $\text{Cu}^{2+}$  pode permear os sistemas de águas superficiais e subterrâneas e também pode ser encontrado na água potável, ameaçando a saúde humana. Por este motivo diversas pesquisas e relatórios nacionais e internacionais têm alertado para os crescentes níveis de contaminação por  $\text{Cu}^{2+}$  em mananciais superficiais e subterrâneos em todo o mundo (Tabela 1), a exemplo do Reino Unido (Donnachie *et al.*, 2014), África do Sul (Cacciuttolo; Cano, 2022), e no Brasil, especialmente após acidentes de derramamento de rejeitos de mineração (Mourão *et al.*, 2023).

Tabela 1 - Concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  em águas superficiais e subterrâneas em diferentes países.

<b>País / Região</b>	<b>Concentração de <math>\text{Cu}^{2+}</math></b>	<b>Referência</b>
Brasil/Minas Gerais	$2,56 \pm 0,30 \mu\text{g L}^{-1*}$	Mourão <i>et al.</i> (2023)
China/Tibet, Rona	$2114,00 \pm 65,89 \mu\text{g L}^{-1*}$	Qiao <i>et al.</i> (2020)
Uganda/Kilembe	$61 \mu\text{g L}^{-1}$	Abraham; Susan (2017)
China/Baía de Liaodong	$11,9 \mu\text{g L}^{-1}$	Zhu <i>et al.</i> (2022)
Chile/Maule	$60 \mu\text{g L}^{-1}$	Cacciuttolo; Cano (2022)
Brasil/Amazonas	$35 \pm 4 \text{ nmol L}^{-1*}$	Hollister <i>et al.</i> (2021)
Brasil/Amazonas	$18,20 \mu\text{g L}^{-1}$	De Queiroz <i>et al.</i> (2022)

Nota: \* Média  $\pm$  desvio padrão.

Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2023).

Shulyak *et al.* (2021), Gabasiane *et al.* (2021) e Fisher *et al.* (2021) também alertaram para os crescentes níveis de  $\text{Cu}^{2+}$  em mananciais superficiais e subterrâneos em outros países. Outros estudos, por sua vez, centraram esforços em desenvolver métodos e/ou tecnologias capazes de reduzir a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  em águas potáveis, como Asokan, Vivekanand e Muniraj (2020) que propuseram um método alternativo para a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  em água potável, em um sistema descentralizado diretamente no ponto de uso. O estudo avaliou o desempenho de dez adsorventes naturais, incluindo cascas, folhas e especiarias de valor medicinal, na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostras de água potável

enriquecidas com o metal. Os resultados mostraram que a casca de nim (*Azadirachta Indica*) apresentou o maior percentual de remoção, alcançando 91,2%.

Manne *et al.* (2022) demonstraram preocupação em relação à utilização de vasos de cobre para o armazenamento de água potável, sobretudo em comunidades rurais, em virtude da lixiviação e aumento nos níveis desse metal na água reservada. Tais autores avaliaram a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na água potável após o armazenamento em recipientes/garrafas de cobre em diferentes períodos de tempo, por até 168 h, e verificaram que à medida que o tempo de reservação aumenta, simultaneamente, o teor de  $\text{Cu}^{2+}$  também aumenta na água armazenada, podendo alcançar níveis que causem danos à saúde das pessoas.

Nesse sentido, torna-se cada vez mais necessário reduzir as concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  em águas residuárias, que atingiriam, por fim, os mananciais de água para abastecimento, buscando atingir níveis mínimos desse elemento que não comprometam a saúde e qualidade de vida da população (Bar; Mitra; Das, 2021; Dan *et al.*, 2021; Mokokwe; Letshwenyo, 2022). No Brasil, devido à sua toxicidade, o valor máximo permitido (VMP) pela Portaria GM/MS N° 888/2021 (Brasil, 2021), para o  $\text{Cu}^{2+}$ , em águas tratadas e destinadas ao abastecimento doméstico, é de  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 3.5 Adsorção

A adsorção, a troca iônica, a filtração por membranas e a precipitação química são os principais processos citados na literatura para a remoção de metais pesados em água e efluentes líquidos (Thi Quyen *et al.*, 2021). Porém, esses processos, em sua maior parte, são complexos e onerosos, muitas vezes são ineficientes ou geram resíduos com altas concentrações de metais. Por esses motivos, nos últimos anos, a adsorção tem sido apontada como uma tecnologia vantajosa e amplamente empregada para remoção de metais pesados (Almanassra *et al.*, 2022; Mo *et al.*, 2018; Singh *et al.*, 2023).

A adsorção descreve a tendência de moléculas da fase fluida aderirem à superfície de um sólido, por meio de forças atrativas entre as moléculas. Para Luo *et al.* (2020), a adsorção consiste na transferência de massa da fase líquida para a fase sólida, onde os solutos, chamados de adsorvatos, são transferidos para as superfícies externa e interna dos adsorventes. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força

motriz a diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente (Liu *et al.*, 2021). Para Kandasamy *et al.* (2008), a adsorção é um processo resultante da interação da força de Van der Waals e de forças eletrostáticas, entre o adsorvato a ser adsorvido e a superfície do adsorvente. Portanto, pode ser classificada de duas formas: adsorção física ou adsorção química, dependendo da natureza das interações que existem entre o adsorvente e o adsorvato.

O processo de adsorção física, também conhecido como fisissorção, ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas do gás ou líquido e o sólido adsorvente são maiores do que a atração das moléculas do fluido entre si e são atribuídas às forças de Van der Waals, este processo não requer nenhuma energia de ativação e forma uma camada multimolecular de natureza reversível (Soliman; Moustafa, 2020). Para Fetter, Boving e Kreamer (2018), na adsorção física, as interações são fracas e reversíveis, do tipo dipolo-dipolo, interações de dispersão e ligações de hidrogênio.

Na adsorção química ou quimissorção, a estrutura do adsorvente é alterada devido à interação com o adsorvato, fazendo com que novas ligações químicas aconteçam. A quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção (Nascimento *et al.*, 2020). Fetter, Boving e Kreamer (2018) acrescentam que esse processo é, normalmente, irreversível e há formação apenas de monocamada. Ferreira *et al.* (2021) afirmam que, à medida que as camadas multimoleculares e as superfícies ocupadas das monocamadas aumentam, há uma redução das forças de ligação entre os adsorvatos e os adsorventes.

Embora as adsorções física e química sejam caracterizadas por diferentes efeitos térmicos, não existe uma diferença clara entre os dois mecanismos. De Gisi *et al.* (2016) afirmam que, se a condição for favorável, os dois processos podem ocorrer em sucessão ou, até mesmo, simultaneamente. Bello e Raman (2019) ressaltam ainda que, a adsorção corresponde a um processo reversível e que, quando as ligações entre os adsorvatos e os adsorventes não têm energia suficiente, os adsorvatos podem retornar à solução, dando início, nesse caso, ao processo de dessorção.

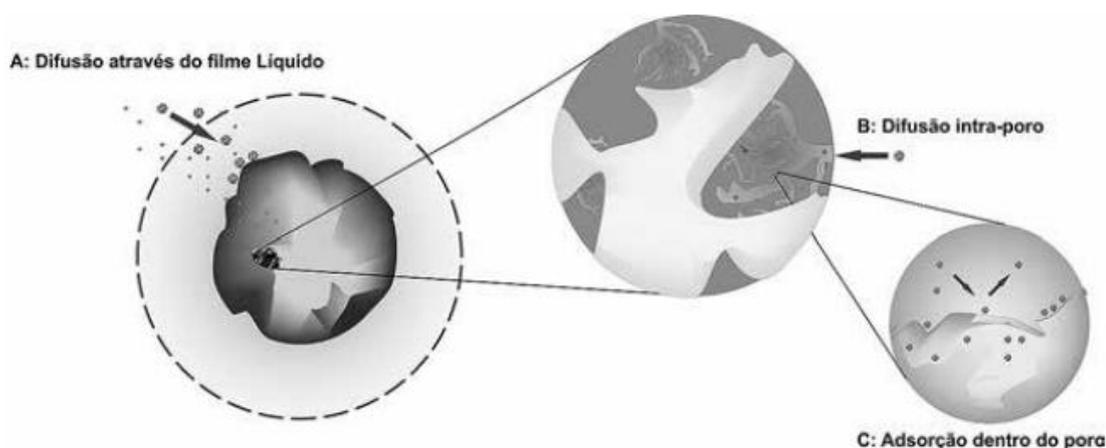
Para a realização de processos de adsorção, torna-se importante avaliar os fatores que podem influenciar no grau de adsorção, são eles: pH, temperatura, natureza do adsorvente, estrutura do poro e área superficial do adsorvente (Almanassra *et al.*, 2022;

Joseph *et al.*, 2019; Zafar *et al.*, 2022), bem como realizar os estudos de cinética e equilíbrio de adsorção para obtenção de informações relevantes acerca da velocidade e dos mecanismos envolvidos na adsorção.

### 3.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção expressa a taxa de remoção do adsorvato na fase líquida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma solução para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula (Nascimento *et al.*, 2020). A cinética de um processo adsorptivo envolve três etapas, o primeiro é o transporte dos íons ou moléculas da solução para a superfície externa do adsorvente. Os íons e moléculas na superfície do adsorvente posteriormente se difundem dentro do adsorvente. A última etapa envolve as reações químicas entre os grupos ativos do adsorvente e os íons (Abiodun *et al.*, 2023). A mais lenta destas três etapas, que ocorrem em várias taxas, determina a taxa de adsorção (Hassaan *et al.*, 2023). As etapas da cinética de adsorção são ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

A cinética do processo de adsorção pode ser afetada por diversos fatores. Ferreira *et al.* (2017) destacam que a adsorção pode ser afetada pelas propriedades físicas e químicas

do adsorvente, como a morfologia, porosidade, distribuição de poros, tamanho da partícula, área específica, interação entre adsorvente e adsorvato, características do adsorvato e sua concentração. Além desses fatores, a adsorção pode ainda ser afetada pela agitação, como também, pela concentração do adsorvato.

No estudo da adsorção, os aspectos cinéticos devem ser avaliados para fornecer mais detalhes sobre seus mecanismos, características e possibilidades de aplicação. Estes dados podem determinar o tempo de equilíbrio para atingir a concentração necessária do adsorvato, possibilitando a concepção e a operação de um equipamento de adsorção (Dotto *et al.*, 2017).

Para tanto, diversos modelos matemáticos são sugeridos para descrever as operações de adsorção, que são classificados como modelos difusionais e modelos de reação de adsorção. Ambos são usados para descrever as peculiaridades da cinética da adsorção por meio de equações matemáticas. Dentre os modelos cinéticos mais utilizados, de acordo com a literatura, estão os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Zafara *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2022; Mokokwe; Letshwenyo, 2022). Diante dos resultados observados, o modelo cinético que melhor se ajusta aos dados experimentais, será aquele que melhor descreve o processo de cinética da adsorção.

### 3.6.1 Modelo cinético pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem, proposto por Lagergren foi o primeiro a ser desenvolvido para avaliar o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido (Nascimento *et al.*, 2020). O modelo assume que a velocidade da remoção do soluto da solução com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida em qualquer tempo  $t$  e é representado pela Equação 2.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

Onde:

$k_1$  : constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A solução da Equação 2 pode ser encontrada pela Equação 3, onde o valor de  $k_1$  pode ser determinado pelo gráfico de  $\ln(q_e - q_t)$  versus  $t$  (Nascimento *et al.*, 2020).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

McKay *et al.* (1998) sugerem que, na maioria dos casos, a equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e, geralmente, é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção. Alguns estudos avaliaram as cascas de arroz para a adsorção de diferentes íons metálicos e não encontraram boas correlações dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem (Bai *et al.*, 202; Khalil *et al.*, 2021; Lv *et al.*, 2020; Malik *et al.*, 2020; Zafara *et al.*, 2021), todavia, estudos recentes têm investigado a adsorção em cascas de arroz modificadas quimicamente com cobertura de nanopartículas de óxido de ferro e hidróxido de potássio e a cinética de pseudo-primeira ordem foi observada (Javed *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2022).

### 3.6.2 Modelo cinético pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem foi desenvolvido por Ho e McKay (Nascimento *et al.*, 2020) e, diferentemente do modelo de pseudo-primeira ordem, pode ser aplicado a todos os dados experimentais ao longo de todo o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem considera que a variação da remoção do soluto da solução com o tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida em qualquer tempo  $t$ , como mostrado na Equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde:

$k_2$  : constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Uma solução para a Equação 4 pode ser encontrada a partir da Equação 5.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

Nascimento *et al.* (2020) afirmam que os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser obtidos pela interceptação e inclinação da curva apresentada em um gráfico  $(t/q_t)$  vs.  $t$ . Ressaltam ainda que, nos casos em que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, a análise de correlação de  $(t/q_t)$  vs.  $t$  deve apresentar uma relação linear próxima a 1.

O modelo de pseudo-segunda ordem tem sido amplamente utilizado em estudos cinéticos de adsorção de diferentes materiais adsorventes, incluindo as cascas do arroz. Lv *et al.* (2020) ao avaliarem o potencial do carvão ativado da casca do arroz modificado quimicamente na adsorção de fenol em água, encontraram que, cineticamente, a adsorção do fenol concorda com o modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem. Resultado semelhante foi obtido por Voltolini, Ferreira e Alves (2021) ao encontrarem bom ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais da adsorção de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  em efluente sintético, utilizando a casca de arroz tratada e cinza da casca de arroz como materiais adsorventes.

### 3.7 Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio fornece informações importantes para análise dos processos de adsorção. Segundo Nascimento *et al.* (2020), quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio, é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ ) é determinada. Para obter os valores de  $q$ , deve-se realizar o balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, como mostrado na Equação 6.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (6)$$

Onde:

$q$ : capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_o$ : concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$V$ : volume da solução (L);

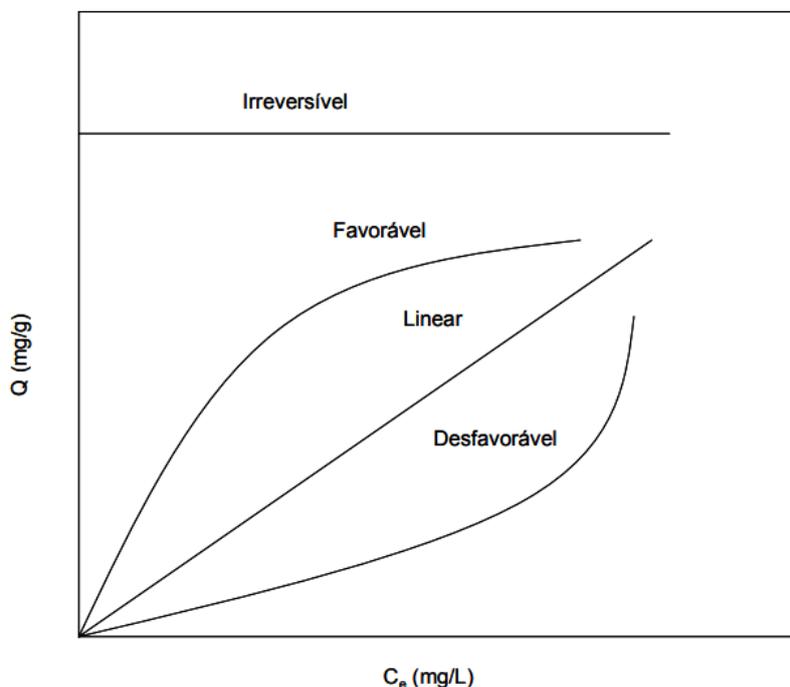
$m$ : massa do adsorvente (g).

Como consequência, pode-se obter um gráfico de  $q$  vs.  $C_e$ , chamado de isoterma de adsorção. A curva do gráfico de isoterma de adsorção expressa a quantidade de adsorvato por unidade de peso de adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, a uma temperatura constante (Al-Ghouti; Da'ana, 2020). A análise das isotermas de adsorção permite avaliar as características do adsorvente, como tamanho dos poros, volume dos poros, energia de adsorção e área superficial (Priya *et al.*, 2022), sob determinadas condições experimentais em que o processo é submetido. Podem ainda ser utilizadas para obter detalhes importantes sobre o processo de adsorção, especificamente relacionado à relação entre adsorvente e adsorvato (Yahya *et al.*, 2020), sendo possível maximizar o uso de adsorventes (Bayuo *et al.*, 2019).

As isotermas de adsorção podem ser classificadas em quatro categorias principais (Figura 5), conforme os comportamentos típicos de algumas isotermas descritos em Nascimento *et al.* (2020).

1. Isoterma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
1. Isoterma favorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
2. Isoterma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
3. Isoterma desfavorável: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

Figura 5 - Tipos de isoterma.



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.* (2020)

Diversos modelos de isotermas de adsorção foram desenvolvidos ao longo dos anos, considerando diferentes mecanismos e variáveis do processo de adsorção. Unuabonah *et al.* (2019) ressaltam que os modelos fornecem dados importantes e necessários aos projetos de reatores de adsorção em escala real. Dentre os modelos citados na literatura, os de *Langmuir* e *Freundlich* são os modelos mais comumente utilizados (Daud *et al.*, 2020), devido, principalmente, à capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais e a sua simplicidade de aplicação, baseada no fato de utilizarem apenas dois parâmetros em suas equações.

### 3.7.1 Isoterma de *Langmuir*

O modelo desenvolvido por *Langmuir* considera os dados de equilíbrio de adsorção e as características da adsorção para descrever o mecanismo de interação entre os contaminantes e o adsorvente (Liu *et al.*, 2022) e é um dos modelos mais utilizados para representação dos estudos de equilíbrio da adsorção. As expressões matemáticas do modelo de *Langmuir* consideram as suposições básicas de que a taxa de dessorção de uma

superfície varia diretamente com a fração de cobertura da superfície ( $q$ ). Também assume que a taxa de adsorção e dessorção são iguais quando o equilíbrio é alcançado em um sítio de ligação específico e que todos os sítios de adsorção são considerados idênticos sem a interação da molécula adsorvida na superfície do adsorvente (Ajiboye; Oyewo; Onwudiwe, 2021).

Ray, Mishra e Kalambhad (2021) acrescentam que, quando todos os sítios adsorventes são ocupados, os íons da solução não são mais adsorvidos e, de acordo com Karimi *et al.* (2019), o modelo é aplicado principalmente para adsorção em monocamada. A expressão que representa a isoterma de *Langmuir* é mostrada na Equação 7.

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Onde:

$q$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{max}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de interação adsorvato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Nascimento *et al.* (2020) destacam que, frequentemente, a Equação 7 é rearranjada para outras formas lineares para determinar os valores de  $K_L$  e  $q_{max}$ , como mostrado na Equação 8.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e} \quad (8)$$

Tomando-se como base a Equação 8, a construção do gráfico  $1/q$  vs.  $1/C_e$  irá produzir uma linha reta (a qual é geralmente obtida por um procedimento de ajuste linear por mínimos quadrados) com inclinação  $1/(K_L q_{max})$  e interceptação,  $1/q_{max}$ , conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, pode-se facilmente calcular valores para os dois parâmetros  $K_L$  e  $q_{max}$ .

Uma análise importante muito utilizada no modelo de *Langmuir*, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, representado pelo valor de  $R_L$  (fator de

separação), o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{max}$  e  $K_L$ , por meio da Equação 9.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (9)$$

De acordo com os resultados de  $R_L$ , obtêm-se a forma de isoterma, como apresentado na Tabela 2, predizendo se a natureza da adsorção é favorável ou desfavorável.

Tabela 2 - Fator de separação  $R_L$  e isoterma resultante.

Fator de Separação ( $R_L$ )	Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Adaptado de Al-Ghouti; Da'ana (2020).

### 3.7.2 Isoterma de *Freundlich*

O modelo desenvolvido por *Freundlich* é originalmente empírico e descreve a adsorção de várias camadas de moléculas heterogêneas na superfície do adsorvente. Pode ser aplicado ao processo de adsorção que está ocorrendo na superfície heterogênea (Ayawei *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2022) e considerada a adsorção em multicamadas.

O modelo considera superfícies heterogêneas com uma distribuição exponencial para os sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias de adsorção (Al-Ghouti; Da'ana, 2020), sendo representado pela Equação 10.

$$q_{FR} = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

Em que:

$q$ : quantidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$1/n$ : constante relacionada a heterogeneidade da superfície;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ).

A determinação dos parâmetros  $K_F$  e  $1/n$  é obtida através da regressão linear, onde um gráfico de  $q$  vs.  $\log C_e$  apresentará uma inclinação de  $1/n$  e uma interceptação de  $\log K_F$ . No modelo de *Freundlich*, quando a adsorção é favorável o valor de  $n$  (constante de *Freundlich*), em geral, se encontra entre 1 e 10 (Nascimento *et al.*, 2020).

### 3.8 Adsorção em leito fixo

Os sistemas contínuos de adsorção podem ser operados em leito fixo (fluxo ascendente ou descendente), leito fluidizado e em leitos móveis, também chamados de sistemas de adsorção em leito expandido (Umembamalu *et al.*, 2020), e correspondem aos métodos de tratamento em que uma solução contendo o adsorvato é passada continuamente através de uma coluna empacotada com o adsorvente, em uma determinada taxa de fluxo (Patel, 2022).

Considerando o tratamento de grandes volumes, as colunas de leito fixo são mais adequadas para operar no modo de fluxo contínuo (Saravanan *et al.*, 2022), por apresentarem simplicidade operacional, alta eficiência na remoção de contaminantes e por serem facilmente ampliadas a partir de estudos em escala de laboratório (Hawal; Al-Sulttani; Kariem, 2021; Nwabanne *et al.*, 2022;).

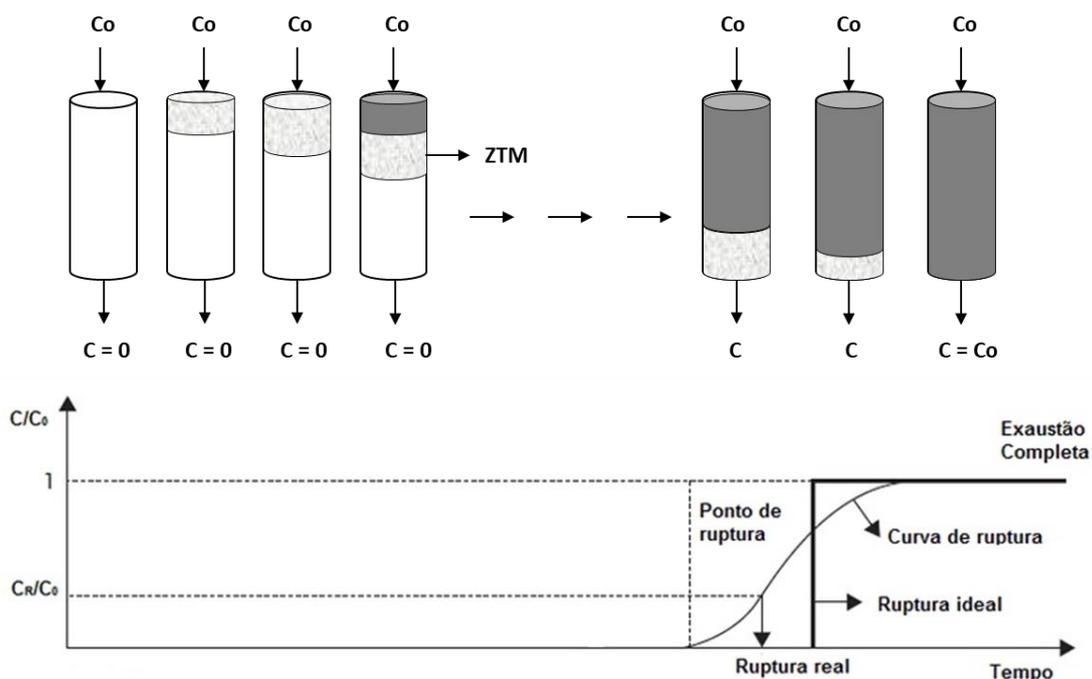
O desempenho de uma coluna de leito fixo é estudado a partir das curvas de ruptura, que são uma representação da relação entre a concentração do adsorvato no efluente (denominado  $C_t$ ) e a concentração inicial em função do tempo de adsorção ( $t$ ) e da posição do leito (Patel, 2019). A curva de ruptura geralmente exibe uma curva em forma de 'S' com inclinação variável, e pode ser estudada por diferentes modelos matemáticos que foram desenvolvidos para estudar o desempenho da coluna de adsorção de leito fixo (Hummadi; Luo; He, 2022), como o modelo de *Thomas*.

No estudo das curvas de ruptura, o tempo de ruptura e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção e estão intimamente relacionadas à zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve dentro da coluna durante a adsorção (Nascimento *et al.*, 2020).

De acordo com a Figura 6, durante o estágio inicial da adsorção, a solução contendo o adsorvato é inserida na coluna, o adsorvato é rapidamente adsorvido pela camada superior de adsorvente, e nenhum adsorvato é observado no efluente final da coluna. Assim, a ZTM é formada na parte superior do leito adsorvente. Neste ponto, a concentração de adsorvato ( $C_t$ ) é zero e, portanto, a relação entre a concentração efluente e a concentração inicial ( $C_t/C_o$ ) é zero (Patell, 2019).

Com a continuidade do processo, a camada superior do adsorvente é saturada e a ZTM se desloca progressivamente em direção ao final do leito adsorvente. A concentração do adsorvato aumenta gradualmente no efluente final da coluna de adsorção, e quando atinge o valor máximo permitido nas legislações ambientais vigentes ou 5% da concentração inicial ( $C_o$ ), dizemos que foi alcançado o ponto de ruptura do adsorvente. Após esse ponto, a concentração de adsorvato no efluente final da coluna aumenta até atingir o ponto de exaustão, quando a concentração final corresponde a 90% da  $C_o$  (Voltan *et al.* 2016; An *et al.*, 2021).

Figura 6 - Representação da zona de transferência de massa (ZTM) em uma coluna de leito fixo.



Fonte: Adaptado de Yakout *et al.* (2019).

A partir de dados experimentais das curvas de ruptura podem ser obtidos alguns parâmetros operacionais importantes no desenvolvimento de uma coluna de leito fixo (Patell, 2022), como tempo de ruptura ( $t_b$ ), tempo de exaustão ( $t_x$ ), volume de ruptura ( $V_b$ ), volume de exaustão ( $V_x$ ), que são obtidos experimentalmente, e de acordo com as equações de 11 a 16, pode-se calcular o tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária (ZAP) ( $t_x$ ), tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_\delta$ ), taxa de uso do adsorvente ( $UR$ ) (Antil *et al.* 2022), capacidade de remoção da coluna no ponto de ruptura ( $q_b$ ) e no equilíbrio ( $q_e$ ) e percentual de saturação (% $S$ ) (Nwabanne *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2020). A análise desses dados é útil para calcular parâmetros de projeto em escala real (*scaling-up*), bem como para avaliar o desempenho do adsorvente em processos de adsorção contínua (Mondal; Chakraborty, 2020).

$$t_x = \frac{V_x}{Q} \quad (11)$$

Em que:

$t_x$ : tempo para mover a ZAP até a saída do leito (min);

$Q$ : vazão volumétrica (mL min<sup>-1</sup>);

$V_x$ : volume de exaustão (mL).

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{Q} \quad (12)$$

Em que:

$t_\delta$ : tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min.);

$V_x$ : volume de exaustão (mL);

$V_b$ : volume de ruptura (mL);

$Q$ : vazão volumétrica (mL min<sup>-1</sup>).

$$UR = \frac{M_L}{V_b} \quad (13)$$

Em que:

$M_L$ : massa de material adsorvente dentro da coluna (g);

$V_b$ : volume de solução tratada no ponto de ruptura (L).

$$\%S = \left[ 1 + \left( \frac{\delta(F-1)}{D} \right) \right] * 100 \quad (14)$$

Em que:

$\delta$ : comprimento da ZTM (cm);

$F$ : capacidade fracional do adsorvente;

$D$ : profundidade do leito (cm);

$$q_b = \frac{c_o Q}{M_L} \int_0^{t_b} \left( 1 - \frac{c}{c_o} \right) dt \quad (15)$$

$$q_e = \frac{c_o Q}{M_L} \int_0^{t_x} \left( 1 - \frac{c}{c_o} \right) dt \quad (16)$$

Em que:

$q_b$ : capacidade de adsorção no ponto de ruptura ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_o$ : Concentração inicial da solução na entrada da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$Q$ : vazão volumétrica da solução ( $\text{mL min}^{-1}$ );

$M_L$ : massa de material adsorvente dentro da coluna (g);

$t_b$ : tempo até o ponto de ruptura (min);

$t_x$ : tempo até o ponto de exaustão (min);

$C$ : concentração da solução na saída da coluna em determinado tempo ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

O desempenho de uma coluna de adsorção em leito fixo pode ser influenciado por alguns parâmetros como vazão, concentração de adsorvato, altura do leito adsorvente, pH e tamanho de partícula, por este motivo, muitos estudos avaliam estes parâmetros para identificar as melhores condições para operação da coluna (Antil *et al.*, 2022; Fernandez-Andrade *et al.*, 2022; Nwabanne *et al.*, 2022; Yahyaa *et al.*, 2020). Em seu estudo, Saha *et al.* (2021) avaliaram uma coluna de adsorção contendo cascas de arroz, com diâmetro médio de 0,250 mm, para a remoção do corante verde malaquita e observaram que o tempo de ruptura aumentou com o incremento na altura do leito adsorvente, encontrando o tempo máximo de 230 min no leito adsorvente de 6 cm. O aumento da taxa de fluxo de  $8 \text{ mL min}^{-1}$  para  $16 \text{ mL min}^{-1}$ , por sua vez, reduziu o tempo de ruptura de 150 para 75 min, de forma

semelhante, o tempo de ruptura foi atingido mais rapidamente na concentração mais alta da solução de alimentação ( $150 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### 3.8.1 Modelo de *Thomas*

Diferentes modelos empíricos foram desenvolvidos para estudar o desempenho de uma coluna de adsorção em leito fixo a partir de estudos realizados em escala de laboratório, tais como o de *Thomas, Adams-Bohart e Yoon-Nelson* (Daghbandan; Souraki; Zadeh, 2022; Nwabanne *et al.*, 2022).

O modelo de *Thomas* é um dos modelos mais gerais e tem sido amplamente utilizado para representar o desempenho das colunas de adsorção (Patell, 2019). O modelo busca determinar a capacidade de adsorção e analisar as curvas de ruptura, assumindo que o equilíbrio de adsorção segue o modelo de *Langmuir* e a cinética de adsorção é governada pela equação de pseudo-segunda ordem (Thirunavukkarasu; Nithya; Sivashankar, 2021), além disso, este modelo assume que não há dispersão axial durante o transporte das moléculas de adsorvato através da interface sólido-líquido (Rajeswari *et al.*, 2021).

A capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em um sistema contínuo pode ser obtida pelo modelo de *Thomas*, por meio das Equações 17 e 18, nas suas formas não linear e linear, respectivamente.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{Kt(q_0 ms - C_0 Ve)}{Fm}}} \quad (16)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{Kt q_0 ms}{Fm} - Kt q_0 t \quad (17)$$

Em que:

$C$ : concentração do adsorvato em determinado volume ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mol L}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mol L}^{-1}$ );

$Kt$ : constante de Thomas;

$q_0$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$ms$ : massa de adsorvente em gramas (g);

$Fm$ : fluxo volumétrico ( $\text{L min}^{-1}$ );

$Ve$ : volume efluente à coluna (mL).

Na abordagem linear, a capacidade máxima de adsorção do leito  $q_0$  e o coeficiente  $Kt$  podem ser obtidos pelo intercepto e inclinação, respectivamente, de uma curva obtida plotando-se  $\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right)$  contra  $t$  ou  $Ve$  do ponto de ruptura até o ponto de exaustão (Mitra *et al.*, 2019). Ao obter os valores de  $q_0$  e  $Kt$ , Nascimento *et al.* (2020) afirmam que é possível estimar a massa total de adsorvente requerida para tratar um efluente em uma coluna em escala piloto ou real, requerendo apenas a concentração de alimentação do adsorvato, a vazão diária e o volume de solução a ser tratada.

### 3.9 Adsorventes

Os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos, geralmente sólidos e porosos, que apresentam seletividade, resistência mecânica e inércia química em processos de adsorção (Piquet; Martelli, 2022). A maior parte dos materiais adsorventes possui estrutura porosa pouco regular, com diferentes tamanhos e formas de poros, de modo que, quanto maior a superfície porosa do adsorvente, maior a sua capacidade de adsorção. Para Kong e Adidharma (2019), os adsorventes com alto volume de poros grandes e pequenos permitem que as moléculas alcancem o seu interior e, assim, tornam o processo de adsorção mais eficiente.

Existem diversos materiais adsorventes disponíveis comercialmente e muitos outros sendo estudados e avaliados quanto à sua aplicabilidade. Um passo importante nos estudos sobre a capacidade de um material adsorvente corresponde ao conhecimento e compreensão das características e da natureza físico-química do adsorvente, por meio de ensaios de caracterização. Os resultados podem indicar a capacidade de adsorver substâncias e a taxa com que isso ocorre, fornecendo informações importantes que subsidiarão a decisão sobre a escolha do material adsorvente. Para Zhu *et al.* (2021), a seleção de um bom adsorvente é a chave para a eficácia do processo de adsorção, aliando as características básicas de grande capacidade de adsorção, rapidez no processo e fácil separação ou recuperação.

Alguns dos principais adsorventes mais difundidos e utilizados em processos de adsorção são: carvão ativado, alumina ativada, sílica gel, zeólitas e argilas e, dentre esses, o carvão ativado é o adsorvente comercial mais utilizado. Porém, o alto custo pode limitar

a sua ampla utilização (Atta; Hummadi; M-Ridha, 2022; Dan *et al.*, 2021), sobretudo em sistemas maiores de tratamento de água e efluentes.

Neste cenário, a busca por novos materiais para serem empregados como adsorventes de baixo custo tem se mostrado uma alternativa eficiente que, aliada aos estudos de aproveitamento de resíduos, vem aumentando o número de pesquisas empregando os chamados biossorventes. De acordo com Piquet e Martelli (2022), os biossorventes são aqueles que podem ser obtidos diretamente da natureza, como os argilominerais, óxidos de metal, celulose, fibras naturais, resíduos agrícolas e outros. Os autores ainda destacam que esses materiais são de baixo custo e mais abundantes, enquanto os adsorventes sintéticos não são encontrados naturalmente.

Para Joseph *et al.* (2019), os biossorventes à base de resíduos agrícolas têm sido amplamente investigados por pesquisadores em todo o mundo e, especialmente, em países em desenvolvimento, representando uma fonte de adsorventes abundantes e eficazes para implementar em processos de tratamento de água. Segundo Adeniyi *et al.* (2019), os resíduos agrícolas são considerados como matéria orgânica de baixo custo e fácil acesso, e grande parte desses resíduos é oriunda do cultivo, colheita, processamento e consumo de produtos agrícolas.

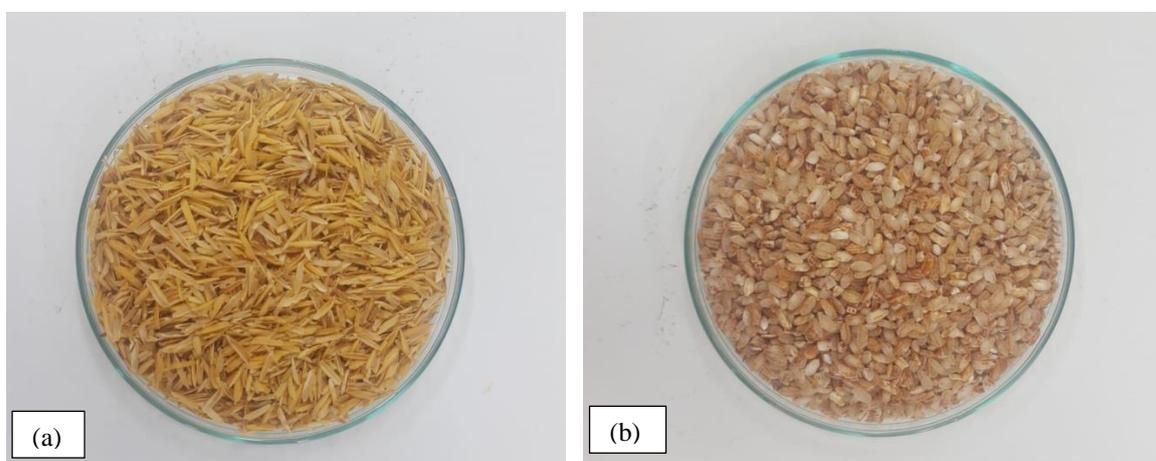
Nessa perspectiva, cresce o interesse por parte de pesquisadores no estudo e avaliação de resíduos agrícolas como potenciais materiais adsorventes. Como exemplo, Abdulraheem *et al.* (2020) estudaram a possibilidade do emprego de resíduos agrícolas, palha e junco, como materiais adsorventes em uma unidade de filtração adsortiva com objetivo de remover íons de ferro em águas voltadas ao abastecimento humano. Os resultados mostraram que a palha e o junco podem ser considerados como potenciais adsorventes de baixo custo, além de serem ambientalmente adequados para a remoção de metais pesados, especificamente o ferro. Os autores observaram ainda que a adsorção foi favorecida em condições de meio básico e com emprego de maiores tempos de contato, onde a maior remoção de ferro foi observada em pH inicial da solução de 7 e tempo de retenção de 80 minutos. Outros autores, por sua vez, como Nata *et al.* (2022), Zafar *et al.* (2022), Almanassra *et al.* (2022), Saha *et al.* (2021) e Ndekei *et al.* (2021) comprovaram o potencial das cascas de arroz na remoção de diversos metais pesados em ensaios de adsorção estática e dinâmica.

### 3.9.1 Cascas de arroz

A casca do arroz (Figura 7a) é um dos resíduos agroindustriais mais abundantes, visto a elevada produção mundial de arroz. Para Ohta *et al.* (2022), mais de 700 milhões de toneladas são produzidas anualmente. De acordo com Tsai, Lin e Huang (2021), a casca do arroz corresponde a cerca de 20% de toda a massa de arroz, resultando em, aproximadamente, 140 milhões de toneladas de casca de arroz geradas anualmente.

O arroz do tipo vermelho pertence à mesma espécie do arroz branco (*Oryza sativa* L.) e tem esse nome devido à cor vermelha do pericarpo da semente (Figura 7b), cor característica do gênero *Oryza linnaeus*. No Brasil, o arroz do tipo vermelho é cultivado em áreas das regiões Centro-Oeste, Norte, sendo no Nordeste que se concentra a maior produção de arroz-vermelho do Brasil (Pereira *et al.*, 2007).

Figura 7 - Cascas de arroz e grãos de arroz vermelho.



Fonte: Autoria própria (2023)

A casca do arroz reveste e protege os grãos de arroz durante as estações de crescimento e corresponde a uma capa lenhosa, dura e com baixa densidade, composta por materiais como lignina e sílica (Hawal; Al-Sulttani; Kariem, 2021). A casca do arroz é composta basicamente por biopolímeros, cujas paredes são constituídas por 32,24% de celulose, 21,34% de hemicelulose e 21,44% de lignina, 1,82% de extrativos, 8,11% de água e 15,05% de cinzas minerais (Daifullah; Girgis; Gad, 2003). Quanto à morfologia, a casca de arroz é composta por quatro camadas estruturais: epiderme externa, coberta com

uma espessa cutícula de células silificadas; esclerênquima ou fibra hipoderme, com parede lignificada; célula parênquima esponjosa e epiderme interna (Hounston, 1972).

No processo produtivo, as cascas de arroz são consideradas como resíduos agrícolas abundantemente gerados e descartados diretamente no solo ou queimados (Liu *et al.*, 2023), porém, por apresentarem superfície irregular, de fibra dura e abrasiva, sendo muito resistente à degradação natural (biodegradação), a disposição em áreas a céu aberto ou mesmo em aterros sanitário, acarreta em graves problemas de acúmulo (Priya *et al.*, 2022). Dessa maneira, é cada vez maior o interesse pelo reaproveitamento das cascas de arroz, visando minimizar os impactos ambientais advindos da sua destinação inadequada e, além disso, agregar valor a esses materiais.

Devido às suas propriedades químicas e físicas, como o alto teor de sílica amorfa e grupos hidroxilas, as cascas de arroz podem ser empregadas como biossorvente em processos adsortivos (Lv *et al.*, 2023). Hasan *et al.* (2019) e Shi *et al.* (2019) destacam que as principais propriedades são relacionadas às grandes quantidades de fibras, proteínas e grupos funcionais, como carboxila, hidroxila e amidogênio que compõem as cascas de arroz e possibilitam o processo de adsorção. Nguyen *et al.* (2019) acrescentam, ainda, a estrutura porosa das cascas de arroz e grande área de superfície com alta afinidade e seletividade para metais pesados.

A casca de arroz pode ser usada como biossorvente na forma *in natura*, a qual envolve apenas a sua trituração e lavagem com água, ou modificada através do tratamento térmico ou com reagentes específicos. Yanaka *et al.* (2021) ressalta que a utilização das cascas de arroz *in natura* é considerada como a forma mais imediata e econômica para aplicação das cascas de arroz em processos adsortivos e que poucos estudos foram desenvolvidos para avaliar o desempenho e os mecanismos de adsorção das cascas de arroz *in natura* na remoção de metais pesados.

A esse respeito, Malik *et al.* (2020) avaliaram o processo de adsorção do corante vermelho congo utilizando as cascas de arroz *in natura*, carvão de casca de arroz e carvão de casca de arroz quimicamente modificado e observaram que as eficiências máximas de remoção (88,7% e 92,3%) foram encontradas em pH 4 para as cascas de arroz *in natura* e carvão de casca de arroz, respectivamente, já para o carvão de casca de arroz quimicamente modificado o resultado foi de 98,9% em pH 6. Em seu estudo, foi demonstrado que as cascas de arroz nas diferentes formas apresentaram quase a mesma natureza química, com suas superfícies ligeiramente diferentes, o que conferiu a maior

eficiência de remoção do corante vermelho congo ao carvão de casca de arroz quimicamente modificado, mas também ressaltou a eficiência da casca de arroz *in natura*.

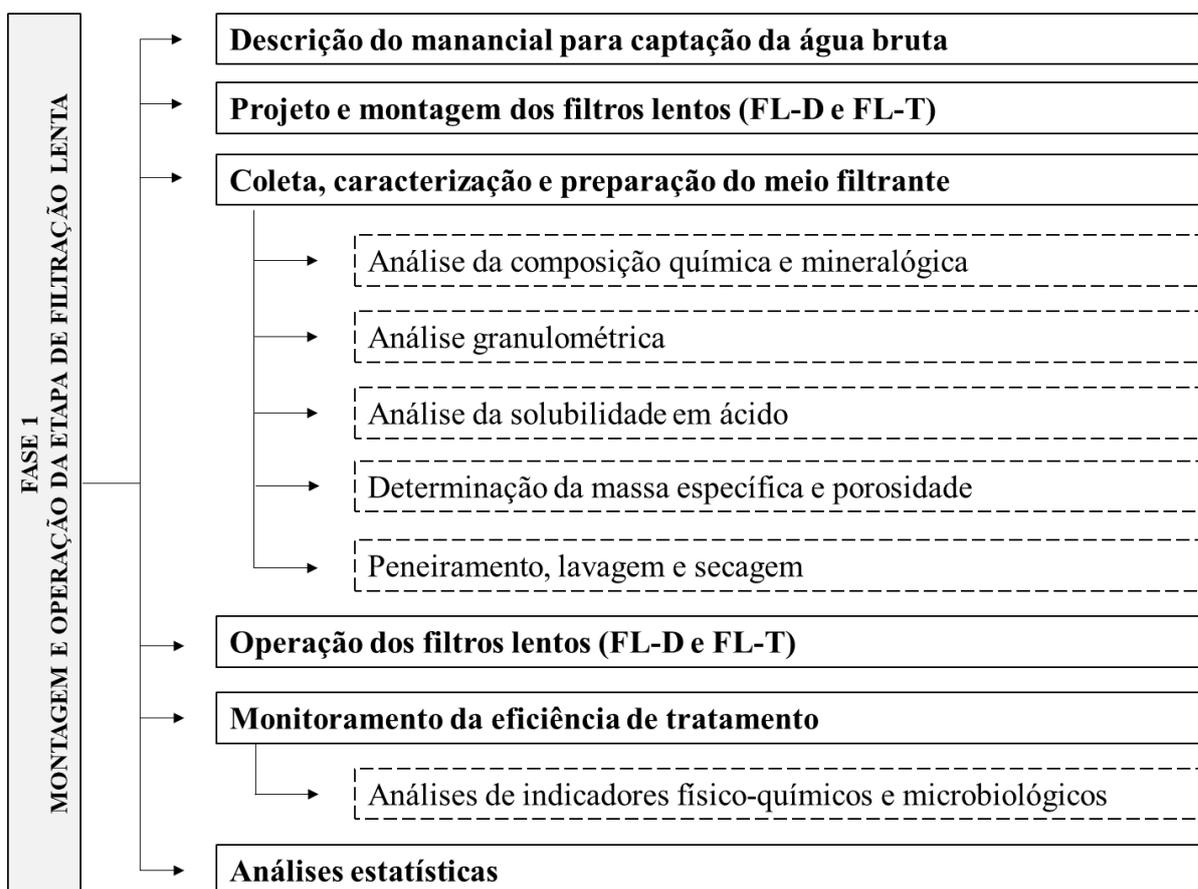
Priya *et al.* (2022) examinaram a possibilidade da aplicação de cascas de arroz modificada com 0,1 N de HCl, como adsorvente para a eliminação de íons de Cr, Pb e Zn em soluções sintéticas. A máxima eficiência de adsorção foi obtida em pH 6,0, em um tempo de contato de 1 h, dosagem de cascas de arroz de 2,5 g L<sup>-1</sup> e temperatura de 30°C para uma concentração de 25 mg L<sup>-1</sup> de solução contendo os íons metálicos. As eficiências de remoção foram de até 87,12%, 88,63% e 99,28% para Cr, Pb e Zn, respectivamente.

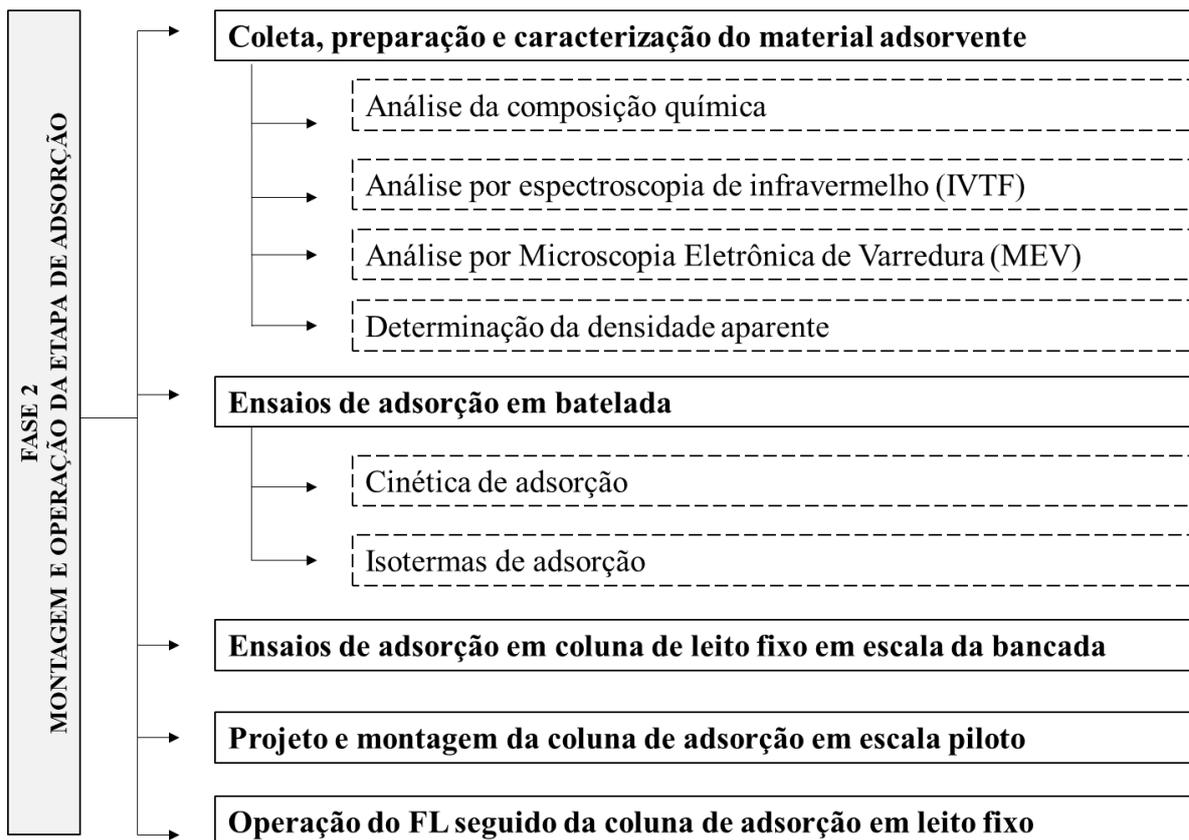
Um sistema contínuo de adsorção em leito fixo empregando cascas de arroz como material adsorvente foi estudado por Hawal, Al-Sulttani e Kariem (2021) visando a remoção de Pb de soluções aquosas. Os resultados mostraram que a capacidade de remoção aumentou com o tempo de operação e a altura do adsorvente na coluna. A maior remoção (81%) foi encontrada em condições de pH 4, altura de leito adsorvente de 50 cm, concentração inicial de 10 mgPb L<sup>-1</sup> e a vazão de 10 mL min<sup>-1</sup>, demonstrando a aplicabilidade das cascas de arroz na remoção de Pb e fornecendo parâmetros importantes para a aplicação em colunas de adsorção em leito fixo. Hossain *et al.* (2022) relataram a necessidade de mais estudos para a investigação da adsorção em maiores escalas, como as colunas de adsorção em leito fixo, que têm sido implantadas, preferencialmente, no tratamento de águas e efluentes contaminados devido ao seu alto potencial, excelente eficiência de remoção de poluentes, simplicidade operacional, economia e gestão no aspecto comercial.

#### 4. METODOLOGIA

Os procedimentos metodológicos adotados na presente pesquisa foram organizados em 11 etapas principais, agrupadas em duas fases de trabalho. A primeira fase compreendeu as etapas de um a seis e a segunda fase, as etapas de sete a 11, como ilustra a Figura 8. A primeira fase de trabalho abrange, principalmente, as etapas de caracterização do manancial de água bruta, a montagem dos filtros lentos (FL-D e FL-T) em escala piloto, bem como a estrutura necessária para a retrolavagem dos filtros, também abrange os procedimentos necessários para a coleta, caracterização e preparação do caulim como meio filtrante e a operação dos FL-D e FL-T. As etapas descritas na segunda fase de trabalho, por sua vez, envolveram a coleta, preparação e caracterização das cascas de arroz vermelho como material adsorvente, a realização dos ensaios de adsorção em batelada (cinética e isotermas), os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo em escala de laboratório, além da montagem e operação da coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto.

Figura 8 - Fluxograma das etapas metodológicas da pesquisa.





Fonte: Autoria própria (2022)

#### 4.1 Etapa de filtração lenta

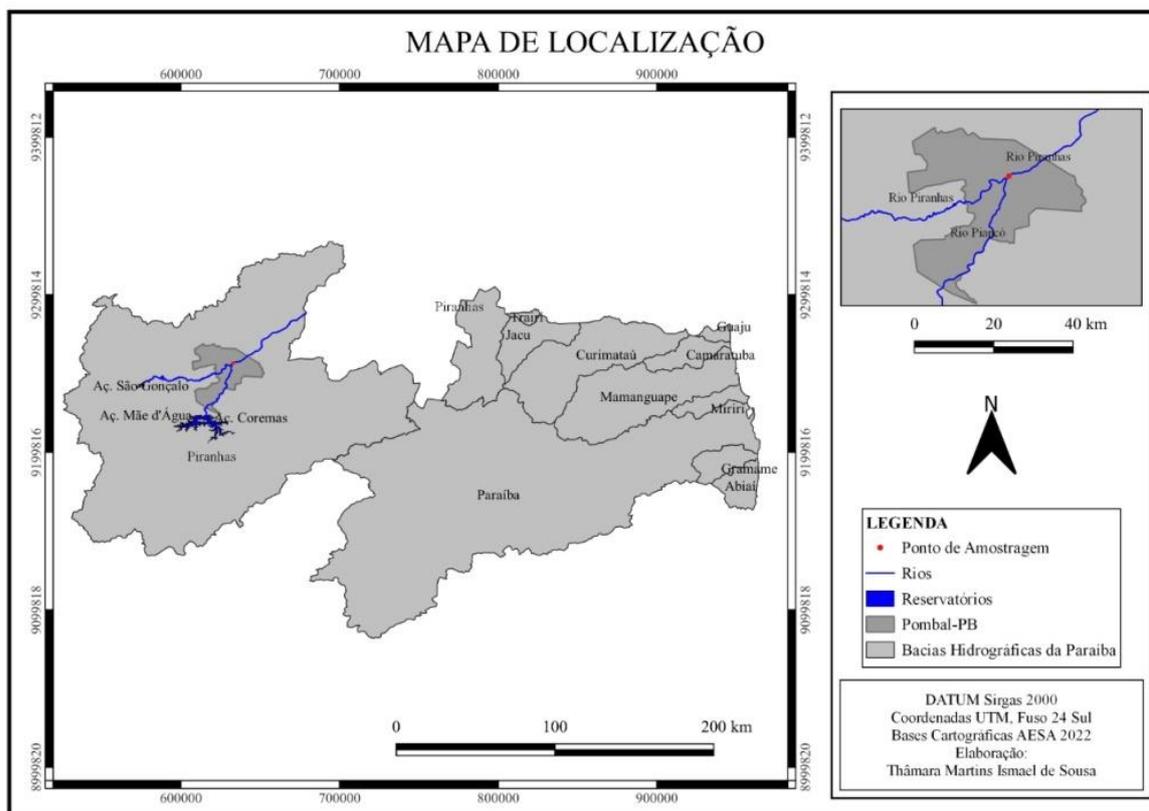
##### 4.1.1 Caracterização do manancial para captação de água bruta

O rio Piranhas pertence à sub-bacia hidrográfica do Médio Piranhas Paraibano, na bacia hidrográfica do rio Piancó-Piranhas-Açu e foi utilizado como manancial nesta pesquisa. As coletas de água bruta (AB) foram realizadas em um ponto situado entre as coordenadas geográficas latitude de 6° 43' 43'' Sul e longitude 37° 47' 40'' Oeste, em um trecho do rio Piranhas localizado abaixo de uma ponte na BR-230, distante 5 km da cidade de Pombal, estado da Paraíba (Figura 9).

Nesse ponto do rio Piranhas, existe uma estação fluviométrica da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico - ANA, operada pelo Serviço Geológico do Brasil - SGB/CPRM, onde estão instaladas réguas limnimétricas (Figura 10) para medição e acompanhamento diário do nível da água, bem como medidores automáticos de vazão. A

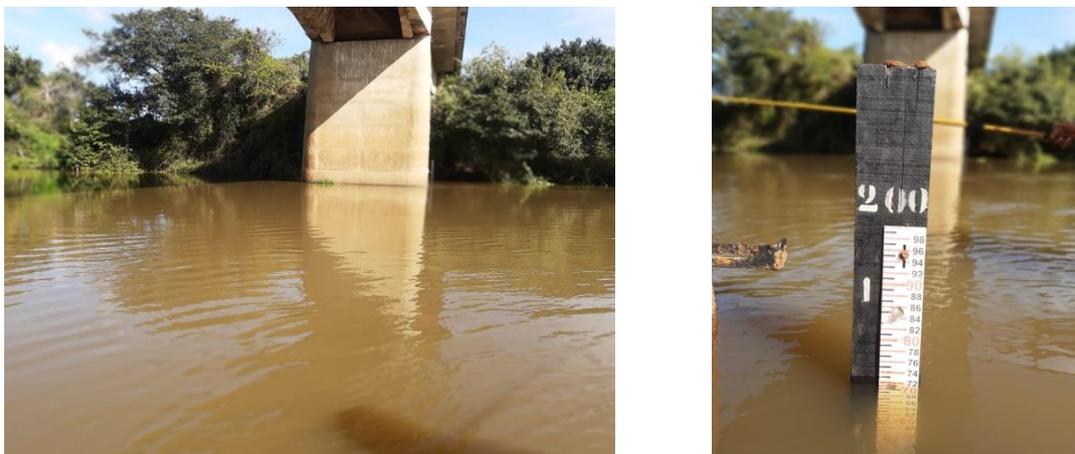
estação fluviométrica recebe a denominação de Sítio Vassouras (código 37410000) e disponibiliza dados de precipitação, nível da água e vazão diariamente.

Figura 9 - Localização do ponto de coleta no rio Piranhas.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 10 - Ponto de coleta de água bruta no rio Piranhas e régua limnimétrica para medição do nível de água.



Fonte: Autoria própria (2023)

O rio Piranhas é uma das principais fontes hídricas da região e possui vazão regularizada pelos reservatórios estratégicos Engenheiro Ávidos/São Gonçalo e Curema-Mãe-d'Água. As águas do rio Piranhas são responsáveis pelo abastecimento público de diversos núcleos habitacionais, urbanos e rurais, além de ser empregada em sistemas de agricultura irrigada, pecuária e abastecimento industrial (ANA, 2016). Nesta pesquisa, a água do rio Piranhas foi utilizada como a água bruta destinada ao sistema de tratamento e, para isso, foram coletados 100 L de água, em média, semanalmente. A AB coletada era conduzida ao local de instalação do sistema experimental (pátio ao lado do Laboratório de Análise de Água – Laag, da UFCG, *Campus Pombal*), onde era armazenada em um reservatório de 100 L, visando à alimentação dos filtros lentos por uma semana.

#### 4.1.2 Descrição dos filtros lentos

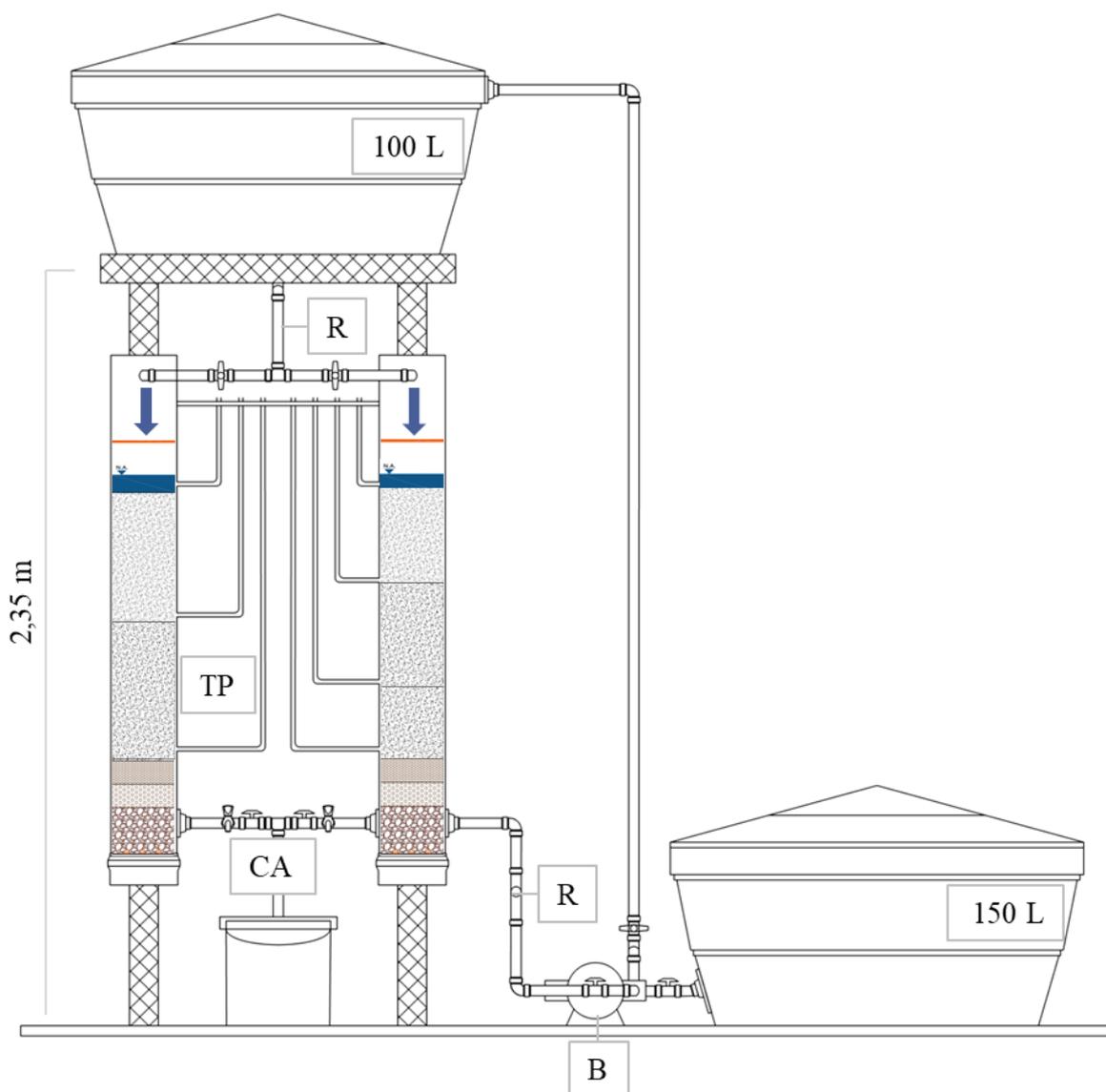
O sistema de filtração lenta foi montado em uma área externa, próxima ao Laag, UFCG, *Campus Pombal*, e foi composto por dois filtros (FL-D e FL-T) e um sistema de retrolavagem por bombeamento, em escala piloto. Um esquema ilustrativo apresenta a parte estrutural do sistema na Figura 11 e todos os componentes são apresentados no Apêndice A.

O sistema foi composto por um reservatório elevado de polietileno, com capacidade de armazenamento de 100 L, instalado em uma base de madeira a 2,35 m do solo, com o objetivo de armazenar a AB e alimentar os dois filtros lentos com operação em paralelo. A distribuição de AB aos filtros foi realizada por uma tubulação de PVC com diâmetro de 20 mm, onde foram instalados um registro, um ponto de saída de água e um rotâmetro para medição da vazão de entrada.

Em cada filtro lento foram instalados pontos de tomadas piezométricas para acompanhamento do nível de água e inferência acerca da perda de carga ao longo de cada camada filtrante. Para tanto, foram feitas perfurações no corpo dos filtros lentos para implantação de válvulas que foram conectadas com mangueiras flexíveis de silicone para medição do nível da água no interior de cada filtro. As mangueiras foram instaladas saindo de cada uma das tomadas piezométricas e indo até o topo de cada filtro lento, fixadas em um painel com escala milimetrada por meio de abraçadeiras de plástico transparente. Os pontos para tomadas piezométricas foram instalados no nível de água de cada filtro e ao final de cada camada filtrante, dessa forma, o filtro lento de camada dupla (FL-D)

apresentava 3 (três) tomadas piezométricas e o de camada tripla (FL-T), 4 (quatro) tomadas piezométricas, conforme mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Detalhes do sistema de filtração com retrolavagem.



**Nota:** R: rotâmetro; B: bomba; TP: tomadas piezométricas; CA: pontos de coleta de água; Capacidade de armazenamento dos reservatórios em litros; Altura da plataforma do reservatório elevado em metros.

Fonte: Autoria própria (2023)

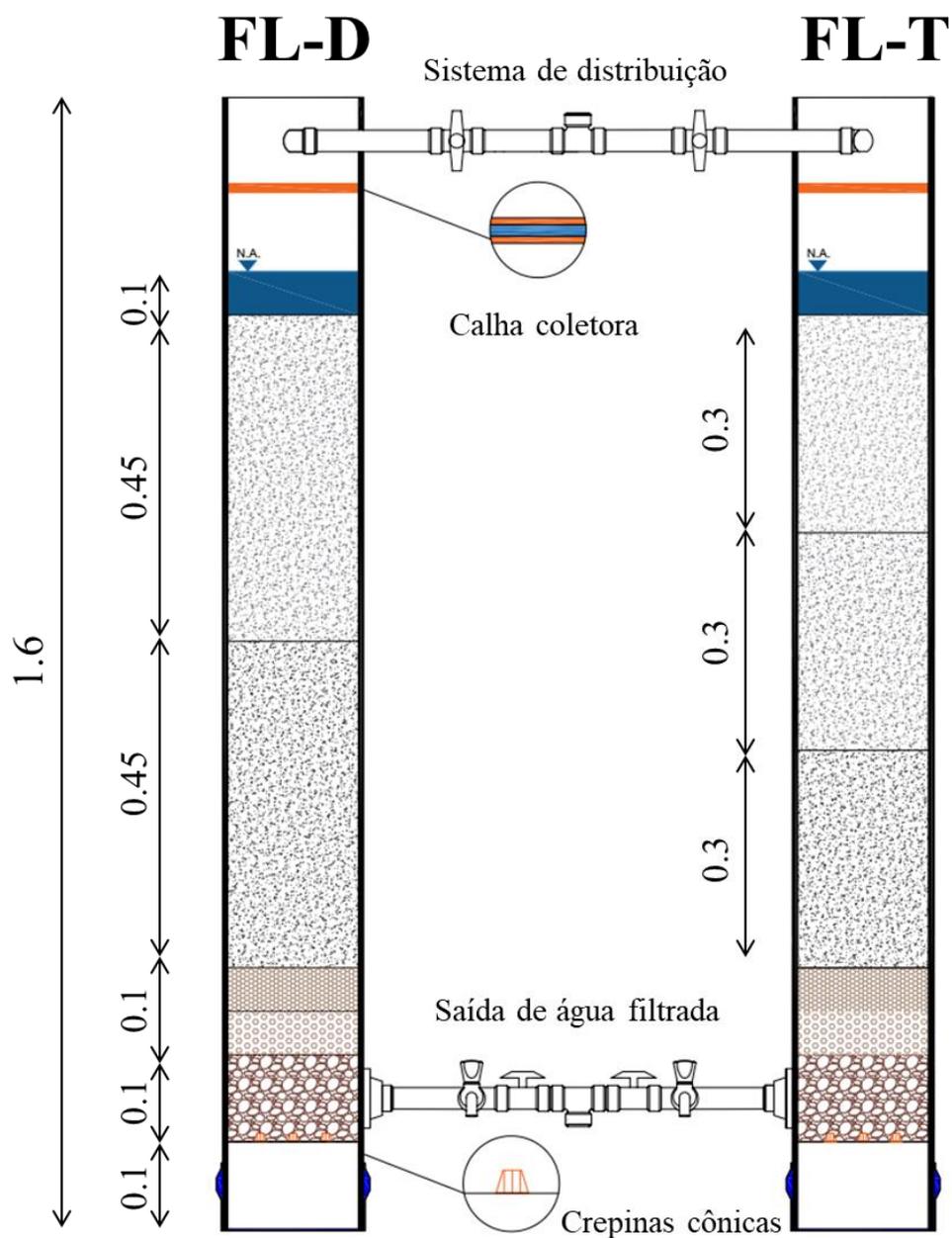
A filtração ocorreu em fluxo descendente e a coleta de água filtrada foi realizada por tubulações de saída instaladas no fundo de cada filtro lento. As tubulações e conexões

foram de PVC com diâmetro de 20 mm, contando com a instalação de torneiras para retirada de água filtrada. Além disso, foram instalados registros nas tubulações de saída, para situações em que fosse necessário interromper o fluxo de água nos filtros lentos. A água filtrada foi coletada por reservatórios posicionados à frente dos filtros.

O sistema de retrolavagem, por sua vez, foi composto por um reservatório apoiado ao solo, com capacidade para armazenamento de 150 L, que armazenava água limpa para lavagem dos filtros e uma bomba d'água periférica 1/2 CV (marca *Machine*), que era utilizada na retrolavagem e também no recalque de AB para o reservatório elevado, quando necessário. As tubulações e conexões do sistema de retrolavagem eram de PVC com diâmetro de 20 mm, e também foram instalados registros para interrupção do fluxo de água, quando necessário, além de um rotâmetro utilizado para aferição da vazão de água de lavagem.

Os dois modelos de filtros lentos foram compostos por tubulações de PVC com diâmetro de 150 mm, com 1,60 m de altura total, sendo 0,3 m de borda livre, onde foram instaladas as tubulações de entrada de água bruta e as calhas coletoras de água de lavagem, 0,1 m destinado para manutenção de uma lâmina líquida acima do meio filtrante (responsável pela carga hidráulica), 0,9 m de espessura total de meio filtrante, 0,2 m de espessura da camada suporte e 0,1 m de fundo falso (Figura 12).

Figura 12 - Detalhes do FL-D e FL-T.



**Nota:** FL-D: filtro lento de camada dupla; FL-T: filtro lento de camada tripla; Medidas dos filtros lentos, camadas filtrantes e camadas suportes em metros.

Fonte: Autoria própria (2023)

Uma calha coletora de água de lavagem foi instalada no interior de cada filtro lento, a 15 cm do topo e correspondeu a uma tubulação de PVC de 20 mm de diâmetro com a parte superior completamente aberta para captação da água durante o procedimento de

retrolavagem. A tubulação foi fechada em uma das suas extremidades e aberta com uma saída para fora do filtro lento (Figura 13).

Figura 13 - Detalhes da calha de coleta de água de lavagem.



Fonte: Autoria própria (2022)

Acerca do meio filtrante, os filtros lentos possuíam espessuras totais de 0,9 m, visando atender à recomendação da NBR 12216/1992 (ABNT, 1992) e se diferenciavam no número de camadas filtrantes. O FL-D teve o seu leito filtrante dividido em duas camadas de iguais espessuras, ou seja, cada camada tinha a espessura de 0,45 m de resíduo de caulim, e os diâmetros empregados foram de 0,8 mm e 1,18 mm, respectivamente. Enquanto o FL-T, teve o seu leito filtrante dividido em três camadas de iguais espessuras, cada camada apresentava 0,3 m de espessura e os diâmetros foram de 0,8 mm, 1,18 mm e 2 mm, respectivamente. Em ambos os filtros, o material filtrante foi inserido de modo que o de menor granulometria permanecesse na parte superior do leito filtrante. As camadas suportes dos filtros lentos apresentaram espessura de 0,2 m e foram formadas por resíduo de caulim com diâmetros entre 3 e 6 mm.

O sistema de drenagem de fundo foi formado por 2 crepinas cônicas com 70 mm de diâmetro cada, acopladas em uma circunferência de PVC e depois instaladas em cada filtro lento acima do fundo falso (Figura 14) e o sistema de filtração lenta instalado na área externa do Laag, UFCG, Campus Pombal, é mostrado na Figura 15.

Figura 14 - Detalhes da crepina cônica e da instalação em circunferência de PVC.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 15 – Sistema experimental de filtração lenta e retrolavagem.



Fonte: Autoria própria (2023)

#### 4.1.3 Coleta, caracterização e preparação do caulim como meio filtrante

Para montagem do sistema de filtração lenta e preenchimento dos filtros lentos, foram realizadas coletas de resíduo de caulim nas imediações de uma mineradora localizada no município de Junco do Seridó, Paraíba. O material estava disposto na estrada vicinal que leva à mineradora, às margens da BR 230, conforme pode ser verificado na Figura 16. No local pôde-se observar a disposição de um grande volume de resíduos da mineração de caulim em diferentes pilhas em toda a área.

Figura 16 - Resíduos da mineração de caulim dispostos em estrada vicinal às margens da BR- 230.



Fonte: Autoria própria (2023)

Após a coleta, o caulim foi encaminhado para o Laag, UFCG, *Campus Pombal*, onde parte do material coletado foi pesado, homogeneizado e quarteado para obtenção de amostras representativas que foram encaminhadas para os ensaios de caracterização, enquanto outra parte foi submetida ao processo de preparação descrito na subseção 4.1.3.2.

##### 4.1.3.1 Caracterização do meio filtrante

A composição química elementar do caulim foi determinada por Fluorescência de raio-X (EDX), com uso do aparelho *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer* (marca *Shimadzu*, modelo EDX-720) e a composição mineralógica por Difração de raios-X (DRX) com uso do aparelho marca *Shimadzu*, modelo XRD-6000, com radiação  $K\alpha$  do

cobre (40kV/30mA), modo de operação de tempo fixo e tempo de permanência de 0,60 segundos e passo de 0,020, no Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG, Campus Campina Grande.

Para a caracterização granulométrica e solubilidade em ácido, tomou-se como referência a norma NBR 11799 (ABNT, 2016), enquanto a massa específica e a porosidade do caulim foram determinadas de acordo com a metodologia especificada na NBR 6458 (ABNT, 2016), nos laboratórios de Solos e Análise de Água da UFCG, *Campus Pombal*. As principais características do caulim empregado nesta pesquisa estão resumidas na Tabela 3 e detalhadas no Apêndice B.

Tabela 3 - Características do caulim empregado como meio filtrante.

Composição química principal	Dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> ); Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
Composição mineralógica principal	Caulinita; quartzo; illita	
Caracterização granulométrica	D <sub>10</sub> (mm)	1
	CU	2
Massa específica da partícula (g cm <sup>-3</sup> )	Ø = 0,8 mm	2,63
	Ø = 1,2 mm	2,61
	Ø = 2 mm	2,61
Porosidade	Ø = 0,8 mm	0,72
	Ø = 1,2 mm	0,61
	Ø = 2 mm	0,59
Solubilidade em ácido (%)	Ø = 0,8 mm	0,31*
	Ø = 1,2 mm	0,51*
	Ø = 2 mm	0,30*

**Nota:** D10: Diâmetro efetivo; CU: Coeficiente de uniformidade; \* valores de solubilidade abaixo do limite de 5% estabelecido pela NBR 11799 (ABNT, 2016).

Fonte: Autoria própria (2023)

#### 4.1.3.2 Preparação do meio filtrante

O caulim passou pelo procedimento de separação granulométrica, visando à adequação e uniformização da granulometria dos grãos que pudessem garantir uma boa

condição para a filtração lenta. Nesse caso, buscou-se aproximar a granulometria dos minerais residuais do caulim aos valores das granulometrias comumente adotadas para a areia empregada em filtros lentos. Para tanto, o caulim foi separado em três granulometrias distintas, por meio da utilização das peneiras ABNT n° 20 (0,8 mm), 16 (1,2 mm) e 9 (2 mm) e de um agitador mecânico (Figura 17) As diferentes granulometrias retidas nas peneiras são mostradas na Figura 18.

Figura 17 - Amostra do caulim em peneiras e utilização de agitador mecânico para separação granulométrica da amostra.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 18 - Detalhes do caulim nas granulometrias utilizadas nos filtros lentos.



Ø = 0,8 mm

Ø = 1,2 mm

Ø = 2 mm

Fonte: Autoria própria (2023)

O caulim, resultante do processo de separação granulométrica, apresentou partículas indesejáveis que poderiam interferir no processo de filtração e alterar a qualidade da água submetida ao tratamento. Desse modo, foi realizada a lavagem do

material com o intuito de promover a remoção desses materiais, que correspondem, principalmente, ao material fino residual de caulinita e solo.

Para realização dessa etapa, amostras de caulim foram lavadas em água corrente com auxílio de uma peneira para suporte, o procedimento foi realizado até não ser mais observado material residual na água de lavagem. Durante o procedimento de lavagem foi realizada a desinfecção do meio filtrante com hipoclorito de sódio a 0,5% por 48 h, conforme descrito em Souza Freitas e Sabogal-Paz (2019).

Após as lavagens das amostras, o caulim foi exposto ao sol em bandejas individuais, em local seco e sem risco de contaminação próximo ao Laag, UFCG, *Campus Pombal*, até que estivesse completamente seco. O tempo de exposição ao sol foi variável, pois a eficiência da secagem estava sujeita às condições climáticas. Durante a noite e em ocasiões de chuva armazenavam-se os materiais no laboratório, até que pudessem ser expostos novamente para a secagem. Os materiais das camadas suportes dos filtros lentos também passaram por procedimentos de lavagem e desinfecção semelhantes aos descritos. Os materiais lavados e secos foram inseridos nos filtros lentos, buscando evitar a formação de bolsões de ar e caminhos preferenciais ao longo da espessura do meio filtrante, bem como a distribuição uniforme e adequada dos grãos em cada camada.

#### 4.1.4 Operação dos filtros lentos

O sistema de filtração lenta foi operado por 92 dias (de junho a setembro de 2022). Durante esse período, os filtros foram alimentados diariamente, exceto em feriados e fins de semana, com água coletada no rio Piranhas (Pombal, Paraíba, Brasil). A alimentação foi realizada uma vez ao dia, de modo intermitente, e cada filtro lento recebeu o volume de alimentação de 8 L (capacidade máxima de armazenamento no interior do filtro). A intermitência considerou o período de pausa de 6 horas para o tratamento da água, de modo que a alimentação com água bruta ocorria às 8 h e as coletas de água filtrada ocorriam às 14 h, corroborando com o estudo realizado por Napotnik *et al.* (2021).

O período de pausa adotado aproxima-se das condições operacionais reais de filtros lentos intermitentes, pois permite pelo menos três alimentações do sistema de filtração em um mesmo dia, totalizando 24 L de água tratada em cada filtro lento. Tomando como base o volume diário mínimo, estimado por Howard e Bartram (2003), de 7,5 L de água potável

por pessoa, a operação do sistema de filtração proposto pode suprir as necessidades mínimas de uma família de até seis pessoas.

Para a alimentação dos filtros, o registro instalado na saída do reservatório elevado era aberto e a AB armazenada era igualmente distribuída para os dois filtros por meio da tubulação de distribuição. Durante a alimentação, a taxa de filtração adotada de  $6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$  (ABNT, 1992) foi mantida pelo controle da vazão nos registros e pela aferição no rotômetro. As amostras de AB foram coletadas antes da abertura dos registros para alimentação dos filtros lentos e as amostras de água tratada, apenas após o período de pausa, conforme descrito no item 4.1.9.

O acompanhamento da perda de carga foi realizado após a alimentação dos filtros lentos, por meio da medição do nível da água em cada tomada piezométrica. O nível de água acima do leito filtrante foi variável e indicava a carga hidráulica disponível, visto que à medida que ocorre a colmatação do leito filtrante, a passagem da água torna-se mais lenta e difícil, e a altura da água acima do leito filtrante aumenta gradualmente do nível mínimo de 10 cm até o nível máximo de 15 cm (García-Ávila *et al.*, 2020), estabelecido para evitar o transbordamento da água pela calha coletora de água de lavagem. De modo que, a limpeza do filtro por retrolavagem deveria ser realizada ao verificar que a carga hidráulica máxima era atingida ou ao ser observada uma redução na eficiência da remoção de turbidez. Para fins comparativos, a perda de carga foi expressa como a diferença entre os níveis de água em cada tomada piezométrica.

Para as pausas do sistema (fins de semana e feriados), os registros dos filtros lentos eram fechados, de forma a manter a carga hidráulica mínima e o volume de vazios do meio filtrante totalmente preenchido com água, os filtros também eram cobertos com uma tela com fios de polietileno para evitar a entrada de possíveis vetores.

#### 4.1.5 Monitoramento da eficiência de tratamento

Para avaliação da eficiência de tratamento nos FL-D e FL-T, foram coletadas amostras em triplicata de água bruta e tratada em cada filtro para análise de indicadores físico-químicos e microbiológicos. As amostras eram encaminhadas para o Laag, UFCG, *Campus* Pombal, e analisadas em função dos indicadores expostas na Tabela 4, durante todo o período de operação do sistema. Todas as análises seguiram as recomendações de APHA, AWWA, e WEF (2017). Os indicadores de qualidade da água tratada foram

analisados com base nos limites estabelecidos pela Portaria GM/MS N° 888/2021 (BRASIL, 2021) e também pelas diretrizes da OMS (WHO, 2017), sempre que possível.

Tabela 4 - Análises físico-químicas e microbiológicas realizadas para a água bruta e tratada pelos filtros lentos, com descrição e frequência de monitoramento.

<b>Indicador</b>	<b>Descrição / Equipamento</b>	<b>Frequência</b>
pH	Medidor de pH digital MS TECNOPON (Modelo mPA-210)	Diária <sup>1</sup>
Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Condutivímetro digital Tecnal (Modelo Tec- 04-MP)	Diária <sup>1</sup>
Turbidez (NTU)	Turbidímetro Policontrol (Modelo AP2000 iR)	Diária <sup>1</sup>
Cor aparente (UH)	Colorímetro digital Lovibond (Modelo PCcheckit)	Diária <sup>1</sup>
Ferro total ( $\text{mgFe L}^{-1}$ )	Fotocolorímetro (AT 100P)	Semanal <sup>2</sup>
Alumínio ( $\text{mgAl}^{3+} \text{L}^{-1}$ )	Fotocolorímetro (AT 100P)	Semanal <sup>2</sup>
Nitrogênio amoniacal ( $\text{mgN-NH}_3 \text{L}^{-1}$ )	Fotocolorímetro (AT 100P)	Semanal <sup>2</sup>
Fósforo ( $\text{mgP L}^{-1}$ )	Fotocolorímetro (AT 100P)	Semanal <sup>2</sup>
Coliformes totais (UFC $100\text{mL}^{-1}$ )	Método de membrana filtrante com meio Levine Agar (E.M.B)	Semanal <sup>2</sup>
<i>Escherichia coli</i> (UFC $100\text{mL}^{-1}$ )	Método de membrana filtrante com meio Levine Agar (E.M.B)	Semanal <sup>2</sup>

**Nota:** <sup>1</sup> As análises diárias não foram realizadas em fins de semana e feriados. <sup>2</sup> As análises semanais foram realizadas no mesmo dia da coleta de água no rio Piranhas.

Fonte: Autoria própria (2023)

#### 4.1.6 Limpeza dos filtros lentos e avaliação da camada biológica

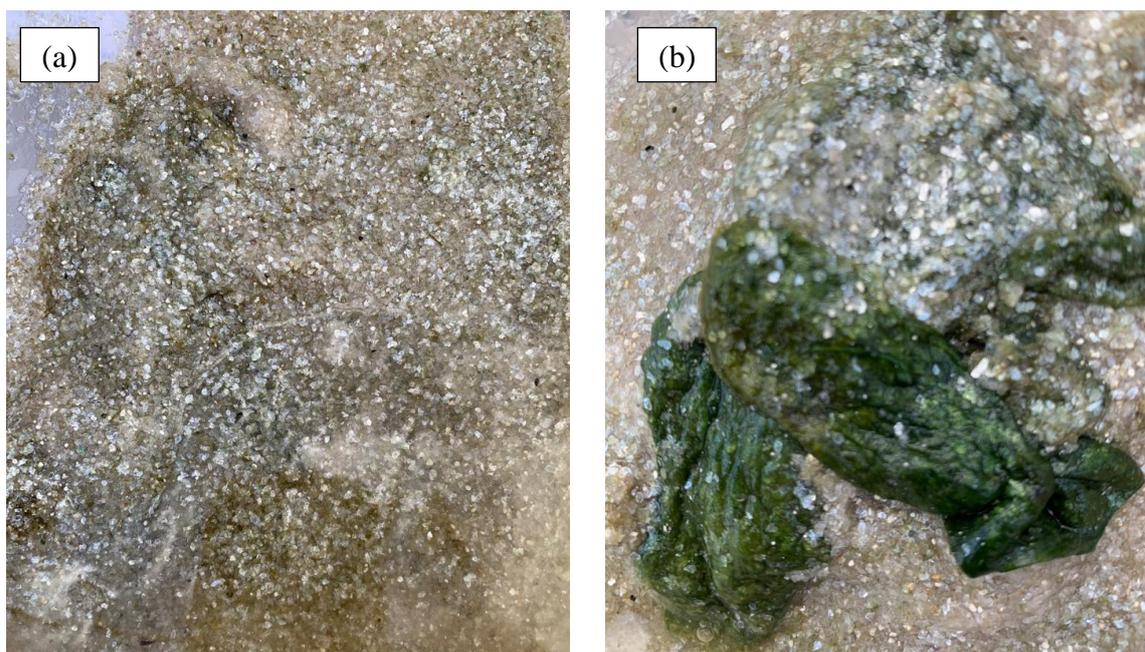
As manutenções consistiram em limpezas dos reservatórios e pontos de saída de água, semanalmente, bem como a lavagem do meio filtrante por retrolavagem, quando necessário. Para a retrolavagem, foi considerada uma expansão de leito filtrante teórica de 25% e estimadas as porosidades expandidas em 0,78, 0,69 e 0,67, para as camadas filtrantes de 0,8 mm, 1,2 mm e 2 mm, respectivamente, de acordo com o recomendado para filtros lentos retrolaváveis (Equação 1). Na execução da retrolavagem, foram empregadas a vazão de 283,3 L h<sup>-1</sup> e o tempo de lavagem de 10 min, sendo assim, o volume total de água gasto na lavagem foi de 47,2 L para cada filtro lento. Nesta pesquisa, não foi possível verificar experimentalmente se a porosidade expandida teórica foi atingida durante a fluidização do leito filtrante, uma vez que o material constituinte dos FL-D e FL-T não permitia a visualização interna.

Antes da execução da retrolavagem, foram coletadas amostras das camadas superficiais do meio filtrante de cada filtro lento (Figura 19), para avaliação da camada biológica que tinha se desenvolvido durante o período de operação. Inicialmente, parte da água do filtro foi drenada, para que fosse possível realizar a raspagem da camada superficial do meio filtrante (aproximadamente 5 cm) em cada filtro lento. As amostras de meio filtrante foram colocadas em frascos com tampa rosqueável, tendo o seu volume parcialmente completado com água deionizada.

Os frascos contendo a mistura de meio filtrante e água foram agitados, para que o material aderido aos grãos do resíduo de caulim se desprendesse. Posteriormente, a água sobrenadante foi transferida cuidadosamente para béqueres e submetida a agitação em um agitador magnético (Marca *Thelga*). Durante a agitação, alíquotas de 50 mL em triplicata foram retiradas com o auxílio de uma pipeta, transferidas para tubos Falcon e centrifugadas (Marca Centrífuga *Excelsa II*, Mod.206 BL) a 403,2 x G (1500 rpm) por 15 minutos, visando a obtenção de um concentrado de microrganismos (Nasser Fava *et al.*, 2020). Após a centrifugação, as amostras foram fixadas com Lugol e encaminhadas para análise no Laboratório de Ecologia Aquática – LEAq da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB.

Para a quantificação da comunidade fitoplanctônica, utilizou-se microscópio invertido com aumento de 400X. Os indivíduos foram enumerados em campos aleatórios e contados no mínimo 100 indivíduos da espécie mais frequente, a fim de se obter maior nível de confiabilidade. Os resultados foram expressos em densidade (ind. ml<sup>-1</sup>).

Figura 19 - Detalhes das amostras das camadas superficiais dos meios filtrantes coletadas nos FL-D e FL-T.



**Nota:** (a) Camada superficial de meio filtrante coletada para o FL-D; (b): Camada superficial de meio filtrante coletada para o FL-T.

Fonte: A autoria própria (2023)

#### 4.1.7 Análises estatísticas

Inicialmente, todos os dados foram testados quanto à normalidade da distribuição de probabilidades e homogeneidade de variâncias utilizando-se respectivamente os testes de *Shapiro-Wilk* e *Levene*. Como os dados não satisfizeram os pressupostos dos testes paramétricos, foram utilizados testes não-paramétricos (*Kruskal-Wallis* seguido do teste de *Wilcoxon* pareado) aos conjuntos de dados em pares dos indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T, bem como aos valores das perdas de carga de cada filtro lento, para compará-los e avaliar se houve diferença significativa entre eles. As análises estatísticas foram realizadas no programa Jamovi versão 2.3 (R Core Team, 2021). A Matriz de Correlações de *Spearman* foi aplicada para investigar a correlação entre os indicadores de qualidade das águas filtradas (FL-D e FL-T) e o tempo de operação dos filtros, buscando identificar alguma relação de causa e efeito entre eles. Os coeficientes de correlação de *Spearman* ( $r_s$ ) variaram, em termos de valor, de -1 a 1, de modo que quanto maior o valor absoluto do coeficiente, mais forte foi a influência do tempo de operação no indicador avaliado, especificamente, quanto mais próximo de 1,

mais forte foi a correlação diretamente proporcional e quanto mais próximo de -1, mais forte foi a correlação inversamente proporcional. Estas análises foram desenvolvidas no programa Past 4.09 (Hammer *et al.*, 2001). Em todas as análises utilizou-se o nível de significância 5%.

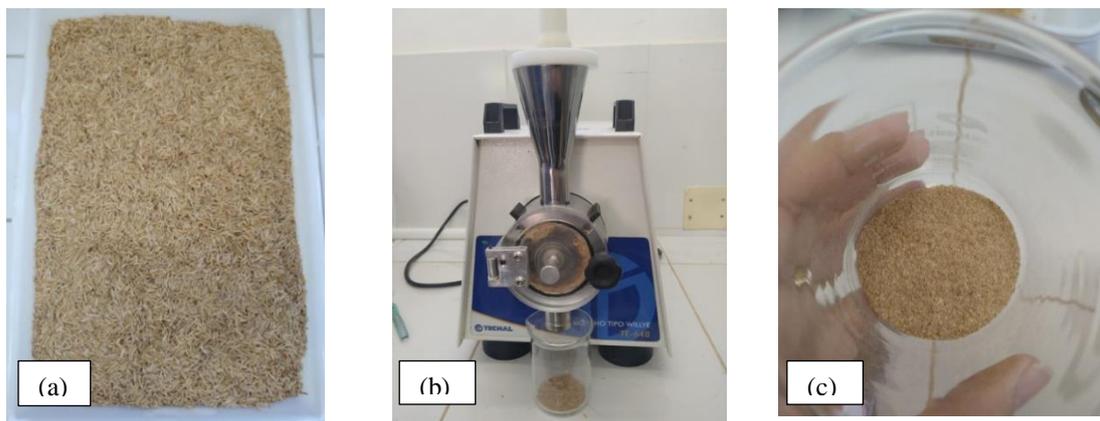
## 4.2 Etapa de adsorção

### 4.2.1 Coleta e preparação do material adsorvente

As cascas do arroz vermelho, de nome científico *Oryza Sativa L*, foram coletadas em agosto de 2022, em uma fábrica, localizada na cidade de Patos, Paraíba, que beneficia diversos produtos relacionados à agroindústria. O material coletado foi encaminhado para o Laag, UFCG, *Campus Pombal*, onde foi realizada a sua preparação.

Inicialmente, as cascas de arroz vermelho, na forma *in natura*, foram lavadas com auxílio de uma peneira para suporte e água destilada em abundância, até que fossem removidas todas as impurezas visíveis. Posteriormente, foram separadas em bandejas (Figura 20a) e secas em estufa por 24h numa temperatura de 100°C (Yanaka *et al.*, 2021; Sarkale; Jadhav, 2021). O material seco foi triturado em um moinho de facas do tipo *Willye* (modelo STAR FT – 50) (Figura 20b) e peneirado em peneiras ABNT n° 35 e 20, visando obter partículas de cascas de arroz com diâmetros médios entre 0,5 e 0,84 mm (Hummadi; Luo; He, 2022; Fernández-Andrade *et al.*, 2022) (Figura 20c). Após a preparação, as cascas de arroz foram armazenadas em recipientes plásticos herméticos e posteriormente empregadas nos ensaios de caracterização, nos ensaios de adsorção estática (cinética e isotermas) e nos ensaios de adsorção dinâmica nas colunas de leito fixo em escala de laboratório e piloto.

Figura 20 - Etapas de preparação da casca do arroz vermelho.



**Nota:** (a) Cascas de arroz coletadas separadas em bandejas; (b) trituração em moinho de facas; (c) cascas de arroz após peneiramento.

Fonte: Autoria própria (2023)

#### 4.2.2 Caracterização do material adsorvente

As cascas de arroz vermelho foram caracterizadas pelos ensaios de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), os quais foram realizados na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará – UFC, bem como, pela análise de Fluorescência de raio-X (EDX) e densidade aparente, realizadas na Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

A análise de IVTF foi utilizada para identificação dos grupos funcionais característicos presentes na superfície das cascas de arroz, para tanto, as amostras foram analisadas por meio de pastilhas de brometo de potássio (KBr), em espectrômetro de marca *Shimadzu*, modelo Tracer-100, na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A morfologia das cascas de arroz foi analisada qualitativamente por meio da análise MEV, com o Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Quanta 450-FEG – FEI, e a composição química elementar das cascas de arroz foi determinada por EDX, utilizando o *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer* (marca *Shimadzu*, modelo EDX-720). A densidade aparente das cascas de arroz, por sua vez, foi obtida pelo método descrito na norma D2854 da ASTM (*American Society for Testing and Materials*), completando-se uma proveta graduada de 100 mL com o material adsorvente e pesando-se a massa, foi possível obter uma relação massa/volume. A partir da densidade aparente foi possível

determinar a densidade de empacotamento e a porosidade do leito adsorvente na coluna de adsorção, segundo as Equações 19 e 20, descritas em Nascimento *et al.* (2020).

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (19)$$

Em que:

$M_L$ : é a massa total do leito de partículas dentro da coluna (g);

$V_L$ : é o volume total (interno) da coluna vazia (mL).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (20)$$

Em que:

$\rho_E$ : densidade de empacotamento ( $\text{g cm}^{-3}$  ou  $\text{g mL}^{-1}$ );

$\rho_{ap}$ : densidade aparente ( $\text{g cm}^{-3}$  ou  $\text{g mL}^{-1}$ );

$V_L$ : volume total interno da coluna vazia (mL);

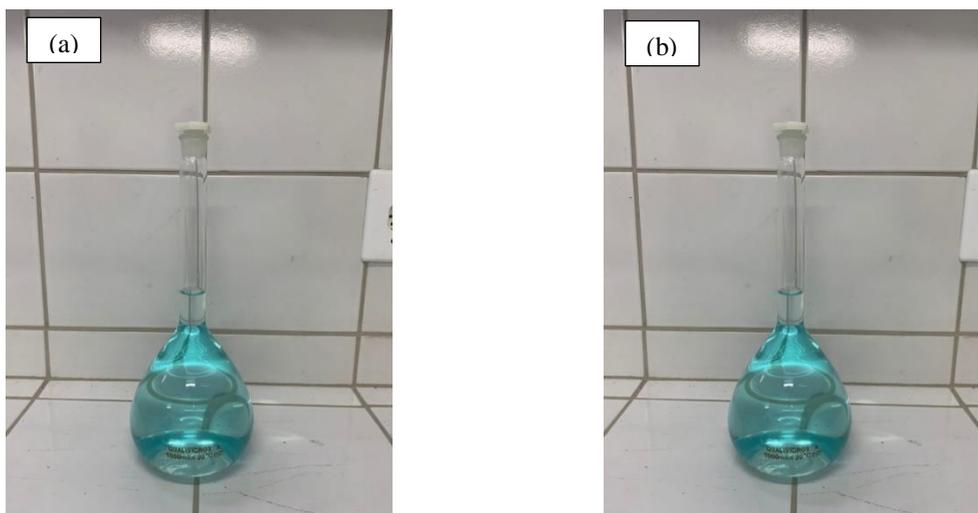
$V_{ap}$ : volume total de partículas do leito (volume aparente) (mL).

#### 4.2.3 Ensaios de adsorção estática

##### 4.2.3.1 Preparação de soluções sintéticas

Para a solução padrão contendo o íon metálico cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), foi utilizado o reagente químico cloreto de cobre II (ICO) P.A ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), marca Êxodo Científica. Inicialmente, foi preparada uma solução padrão contendo 1 g de  $\text{Cu}^{2+}$  em balão volumétrico de 1 L (Figura 21), a partir da dissolução de 2,74 g do reagente químico em água deionizada. Dessa solução, foram pipetados volumes pré-determinados por meio de cálculos estequiométricos, que foram transferidos e diluídos em água deionizada, em balões volumétricos de 0,25 L. Como resultado, obteve-se soluções com 8 concentrações diferentes (Figura 22) variando de 1 a 128  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ , que foram empregadas nos ensaios de adsorção estática (cinética e isotermas de adsorção) e dinâmica (colunas de leito fixo em escala de bancada e piloto).

Figura 21 - Soluções padrões utilizadas nos ensaios de cinética de adsorção.



**Nota:** (a) Solução padrão  $1 \text{ g L}^{-1}$ ; (b) Solução  $128 \text{ mg L}^{-1}$ .

Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 22 - Soluções utilizadas nos ensaios de isotermas de adsorção.



**Nota:** Soluções nas concentrações 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 e  $128 \text{ mg L}^{-1}$ .

Fonte: Autoria própria (2023)

Todas as soluções apresentaram pH abaixo de 6 (Apêndice D) e, por esse motivo, não houve necessidade de correção. Em pH superior a 6, o  $\text{Cu(OH)}_2$  pode ser formado e provavelmente precipitar, diminuindo assim a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  na solução (Hoslett *et al.*, 2019), interferindo na avaliação do processo adsorptivo. Além disso, com o objetivo de verificar se as concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  nas soluções estavam de acordo com os cálculos estequiométricos, foi realizada a aferição das concentrações em todas as soluções preparadas por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica por chama, marca *Agilent*, modelo 200, série AA), mostradas no Apêndice D.

#### 4.2.3.2 Cinética de adsorção

Para a avaliação das características cinéticas do processo de adsorção foram realizados ensaios em três repetições (triplicata), utilizando 2 g de adsorvente (cascas de arroz vermelho previamente preparadas, conforme seção 4.2.1) e 50 mL da solução de  $\text{Cu}^{2+}$  (Roha *et al.*, 2021), na concentração de  $128 \text{ mg L}^{-1}$ , em frascos *erlenmeyers* de 100 mL. Cada triplicata foi acompanhada de amostras em branco, que continha apenas 50 mL da solução de  $\text{Cu}^{2+}$ , sem adição de adsorvente, para investigar a possibilidade de redução na concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  por outros componentes do sistema (Apêndice D). As amostras foram agitadas em uma incubadora com agitação orbital (marca *Solab*, modelo *Shaker SL 222*) (Figura 23), sob agitação de 150 rpm (Priya *et al.*, 2022; Roha *et al.*, 2021), em intervalos de tempos de contato variando de 2 – 120 min (Konneh *et al.*, 2021; Mohammadpour *et al.*, 2021; Priya *et al.*, 2022), e temperatura constante ( $26 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Nos intervalos de tempo de 2, 4, 8, 10, 20, 40, 60 e 120 min, as amostras foram retiradas da incubadora, filtradas em papel filtro qualitativo (espessura de 0,205 mm, gramatura de  $80 \text{ g m}^2$  e diâmetro médio de 12,5 cm), encaminhadas para medição do pH (Marca MS TECNOPON, modelo Mpa-210) e preservadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para obter  $\text{pH} < 2$ . A determinação do  $\text{Cu}^{2+}$  residual nas amostras foi realizada por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica por chama, marca *Agilent*, modelo 200, série AA), no laboratório de Geotecnia Ambiental, UFCG, *Campus Campina Grande*.

Figura 23 - Mesa agitadora utilizada nos ensaios de cinética e isotermas de adsorção.



Fonte: Autoria própria (2023)

A eficiência de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  no processo de adsorção foi calculada pela Equação 21:

$$\text{Eficiência}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (21)$$

Onde:

$C_i$  : Concentração inicial do soluto ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_f$  : Concentração do soluto após o tempo de contato com o adsorvente ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

Para representar a ordem da cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados aos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme Equações apresentadas nas subseções 3.6.1 e 3.6.2, respectivamente. Os parâmetros dos modelos foram estimados com o uso do *software* STATISTICA.

#### 4.2.3.3 Isotermas de adsorção

Para determinação das isotermas de adsorção foram utilizadas as mesmas quantidades de material adsorvente e de solução dos ensaios cinéticos. Os ensaios foram realizados em três repetições (triplicata), em temperatura constante ( $26 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e sob agitação de 150 rpm em uma incubadora com agitação orbital (marca *Solab*, modelo *Shaker SL 222*) durante o tempo de contato de 24 h (Yanaka *et al.*, 2021; Sultana *et al.*, 2020). Cada ensaio foi acompanhado de amostras em branco, que continham apenas a solução de  $\text{Cu}^{2+}$ , sem adição de adsorvente (Apêndice D).

Foram adotadas oito concentrações distintas:  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $4 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $8 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $16 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $32 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $64 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $128 \text{ mg L}^{-1}$  e decorrido o tempo de contato (24 h), as amostras foram retiradas da incubadora, filtradas em papel filtro qualitativo, encaminhadas para a determinação do pH (Marca MS TECNOPON, modelo Mpa-210) e preservadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para obter  $\text{pH} < 2$ . O  $\text{Cu}^{2+}$  residual foi medido por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica por chama, marca *Agilent*, modelo 200, série AA), no laboratório de Geotecnia Ambiental, UFCG, *Campus* Campina Grande.

A quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvido foi determinada pela Equação 22:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (22)$$

Onde:

$q$  : capacidade adsortiva ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_o$  : concentração inicial do soluto ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_e$  : concentração de equilíbrio do soluto ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$M$  : massa de material adsorvente (g);

$V$  : volume da solução (L).

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos não lineares de *Langmuir* e *Freundlich*, conforme as equações descritas nas subseções 3.7.1 e 3.7.2, respectivamente, e os parâmetros dos modelos, por sua vez, foram estimados com o uso do *software* STATISTICA.

#### 4.2.4 Ensaio de adsorção dinâmica em escala de laboratório

Os ensaios de adsorção dinâmica foram realizados em uma coluna de adsorção em leito fixo em escala de bancada, montada com tubo de vidro borossilicato de diâmetro interno de 30 mm, diâmetro externo de 34 mm e 30 cm de comprimento (Iheanacho *et al.*, 2021; Nwabanne *et al.*, 2022). Nesta coluna, foi adicionado o leito adsorvente com altura de 5 cm (Nwabanne *et al.*, 2022; Yahya *et al.*, 2020), além de uma camada de 5 cm de esferas de vidro (Saha *et al.*, 2021) no início e no final do leito adsorvente para evitar flutuações e minimizar a perda de material adsorvente.

A coluna foi empacotada com  $11,4 \pm 0,4$  g de cascas de arroz, previamente preparadas conforme seção 4.2.1. A operação da coluna foi realizada em fluxo ascendente e com vazão de  $13 \text{ mL min}^{-1}$  (Nwabanne *et al.*, 2022; Iheanacho *et al.*, 2021), representando 10% da vazão real do sistema de filtração ( $8 \text{ L h}^{-1}$ ). Foi utilizada uma bomba peristáltica dosadora (Marca modelo OFA 20) para ajuste e regularização da vazão. A coluna foi fixada com auxílio de um suporte metálico, como mostrado na Figura 24. Os principais parâmetros da coluna estão apresentados na Tabela 5.

Figura 24 - Coluna de adsorção em escala de laboratório.



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 5 - Parâmetros físicos e de operação da coluna de adsorção em escala de bancada.

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Coluna escala de bancada</b>
Diâmetro da coluna	mm	30
Comprimento total da coluna	cm	30
Área total da coluna	cm <sup>2</sup>	296,73
Volume da coluna vazia	cm <sup>3</sup>	211,95
Comprimento do leito adsorvente	cm	5
Massa de adsorvente na coluna	g	11,4 ± 0,4
Volume do leito adsorvente	cm <sup>3</sup>	35,32
Densidade aparente do adsorvente	g cm <sup>-3</sup>	0,26
Densidade de empacotamento	g cm <sup>-3</sup>	0,053 ± 0,0005*
Porosidade do leito adsorvente	-	0,83*
Vazão	mL min <sup>-1</sup>	13

**Nota:** \* Estimados conforme as Equações 20 e 21.

Fonte: Autoria própria (2023)

Nos ensaios foram utilizadas uma solução sintética, preparada a partir da diluição da solução padrão contendo 1 g L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup> (descrita na subseção 4.2.3.1) em água deionizada, e uma solução real preparada com a água tratada pelo FL-T, ambas na concentração de 8 mg L<sup>-1</sup>. A solução real foi empregada com a finalidade de analisar a aplicabilidade das cascas de arroz vermelho na adsorção de Cu<sup>2+</sup> em amostras de águas reais, inferindo sobre possíveis interferências (competição por sítios ativos) de outros componentes no processo de adsorção, conforme indica a literatura (Dan *et al.*, 2021; Ferreira *et al.*, 2021).

Embora a concentração adotada nesta etapa da pesquisa seja maior que as relatadas na literatura para vários corpos hídricos em todo o mundo (Liu *et al.*, 2023), tal extrapolação foi necessária para a avaliação da adsorção dinâmica na coluna e para garantir que o residual de Cu<sup>2+</sup> nas amostras estivessem em níveis detectáveis por espectrometria de absorção atômica, levando em consideração que a água passaria por uma etapa de filtração lenta que poderia reduzir a concentração de Cu<sup>2+</sup>.

Os ensaios foram realizados em triplicata para cada solução empregada. O tempo total de cada ensaio foi de 360 min e amostras foram coletadas a cada 10 min (Hummadi; Luo; He, 2022). O pH foi aferido (Apêndice D) e, após a medição, as amostras foram preservadas com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para obter  $\text{pH} < 2$ , e analisadas por espectrometria de absorção atômica (espectrômetro de absorção atômica por chama, marca Agilent, modelo 200, série AA), no laboratório de Geotecnia Ambiental, UFCG, *Campus* Campina Grande.

Os pontos de ruptura (PR) e exaustão (PE) das colunas de adsorção foram obtidos a partir das curvas de ruptura. Nesta pesquisa, o ponto de ruptura foi definido quando as concentrações residuais de  $\text{Cu}^{2+}$  atingiram o valor máximo permitido ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) para  $\text{Cu}^{2+}$  em água potável (Brasil, 2021) e o ponto de exaustão quando as concentrações residuais atingiram 90% da concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  afluyente à coluna (Banza; Rutto, 2022; Bencheqroun *et al.*, 2023). Além disso, foram calculados o percentual de saturação e as capacidades de adsorção dinâmica da coluna com o auxílio do *software* Origin 8.5, o modelo linear de *Thomas*, por sua vez, foi aplicado com auxílio do Excel (Bar; Mitra; Das, 2021; Hummadi; Luo; He, 2022; Saha *et al.*, 2021; Saravanan *et al.*, 2022), conforme Equação 18.

#### 4.2.5 Descrição da coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto

A coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto foi conectada ao FL-T (Figura 25), selecionado ao final da primeira fase de trabalho desta pesquisa, de acordo com os resultados das eficiências de tratamento da água durante o período de operação dos filtros, com o objetivo de avaliar a adsorção dinâmica dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  no sistema piloto.

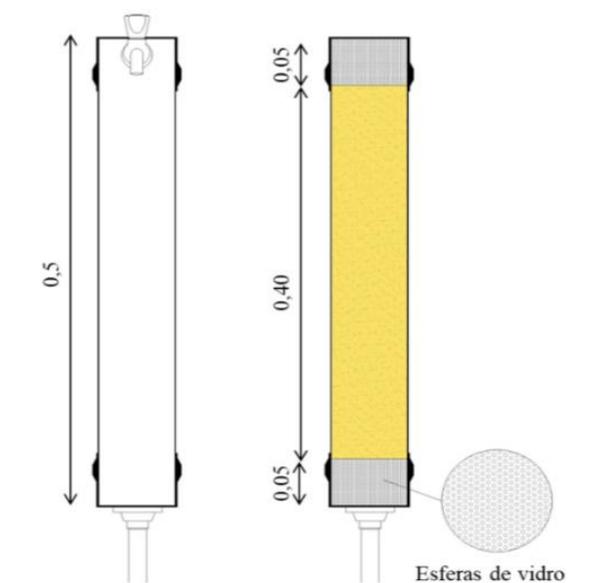
A coluna foi constituída por uma tubulação de PVC com 75 mm de diâmetro e 50 cm de comprimento, com as extremidades fechadas com caps de PVC e dotada de ponto de saída de água na parte superior (Figura 26). As dimensões adotadas nesta pesquisa estão de acordo com o recomendado para a relação entre a altura do leito adsorvente e o diâmetro da partícula ( $z/d_p$ ) e a relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro da partícula ( $D/d_p$ ), que devem ser superiores a 150 e 30, respectivamente (Edzwald, 2011; Ferreira *et al.*, 2021). A coluna de adsorção foi ligada ao FL-T por uma tubulação de 20 mm de diâmetro que contava com um registro para controle do fluxo de água.

Figura 25 - Sistema experimental de tratamento de água, contemplando as etapas de filtração lenta e adsorção.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 26 - Detalhes da coluna de adsorção em escala piloto.



**Nota:** Medidas da coluna de leito fixo em escala piloto em metros.

Fonte: Autoria própria (2023)

A quantidade de adsorvente necessária para o tratamento da AB enriquecida com  $\text{Cu}^{2+}$ , em escala piloto, foi estimada com base na capacidade de adsorção determinada nos ensaios de coluna em escala de laboratório empregando a solução real, conforme descrito

em Nascimento *et al.*, (2020), em 504 g. Desta forma, a coluna de adsorção em leito fixo foi preenchida com as cascas de arroz vermelho, previamente preparadas, conforme seção 4.2.3.1. Foi instalada uma tela de proteção na tubulação de 20 mm de diâmetro que alimentava a coluna de adsorção, para evitar perda do material adsorvente e obstrução da tubulação. No início e no fim do leito adsorvente foram adicionados 5 cm de esferas de vidro (Saha *et al.*, 2021) para evitar a flutuação do material e perda de adsorvente com o fluxo. O diâmetro médio do adsorvente tem grande importância na realização dos ensaios de adsorção, sendo assim, cabe ressaltar que o diâmetro médio das cascas de arroz empregadas na escala piloto foi o mesmo da escala de bancada. De acordo com Kennedy *et al.* (2015) e Ferreira *et al.* (2021), o mais preciso na determinação do desempenho da adsorção em escala real é a realização de testes com colunas em escala de bancada com o mesmo tamanho de partícula que será usado na escala real. Os ensaios de operação da coluna de leito fixo em escala piloto foram realizados em triplicata, cada ensaio foi encerrado ao ser identificado o ponto de ruptura da coluna. Os principais parâmetros da coluna de leito fixo em escala piloto estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros físicos e de operação da coluna de adsorção em escala piloto.

<b>Parâmetro</b>	<b>Unidade</b>	<b>Coluna escala de bancada</b>
Diâmetro da coluna	mm	75
Comprimento total da coluna	cm	50
Área total da coluna	cm <sup>2</sup>	1.177,5
Volume da coluna vazia	cm <sup>3</sup>	2.207,8
Comprimento do leito adsorvente	cm	40
Massa de adsorvente na coluna	g	504 ± 1,63
Volume do leito adsorvente	cm <sup>3</sup>	1.766,25
Densidade aparente do adsorvente	g cm <sup>-3</sup>	0,26
Densidade de empacotamento	g cm <sup>-3</sup>	0,228*
Porosidade do leito adsorvente	-	0,12*
Vazão	mL min <sup>-1</sup>	133,33

**Nota:** \* Estimados conforme as Equações 20 e 21.

Fonte: Autoria própria (2023)

#### 4.2.6 Operação do filtro lento seguido da coluna de adsorção em leito fixo

A coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto foi operada como unidade de pós-tratamento ao FL-T, portanto, seguiu as mesmas condições operacionais empregadas na etapa de filtração e descritas na seção 4.1.5. É importante destacar que, nesta fase, o FL-T já se encontrava biologicamente amadurecido, após ter sido operado com a água coletada no rio Piranhas por um período de amadurecimento de três semanas, conforme período de tempo identificado na primeira fase desta pesquisa e citado na literatura (De Souza *et al.*, 2021; Mohammed; Solumon, 2021).

A água coletada no rio Piranhas foi armazenada no reservatório superior do sistema de tratamento. Foram coletadas amostras para medição do pH da AB e, para evitar perdas de  $\text{Cu}^{2+}$  por precipitação e para melhor avaliação da adsorção dinâmica em escala piloto, o  $\text{pH} < 6$  foi mantido com a adição de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Após o ajuste do pH, foi adicionada uma quantidade de solução padrão contendo  $1 \text{ g L}^{-1}$  de cobre, conforme cálculos estequiométricos, na AB com o objetivo de atingir a mesma concentração empregada na coluna de adsorção em leito fixo em escala de bancada, ou seja,  $8 \text{ mg L}^{-1}$ .

O sistema de tratamento foi alimentado com a AB enriquecida com o  $\text{Cu}^{2+}$ , com o volume de alimentação de 8 L e em regime intermitente. Nesta fase da pesquisa, o sistema de tratamento foi operado com três bateladas diárias, com alimentações às 8 h, 14 h e 20 h, considerando o período de pausa de 6 h. Em cada alimentação, o FL-T recebia a AB enriquecida com  $\text{Cu}^{2+}$  e, apenas após o período de pausa, era aberto o registro que permitia a entrada da água na coluna de adsorção. As amostras foram coletadas a cada 30 min na saída do FL-T e da coluna de adsorção, durante o fluxo da água em cada alimentação, para a análise dos indicadores pH (Marca MS TECNOPON, modelo Mpa-210) (Apêndice D) e concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  (espectrômetro de absorção atômica por chama, marca *Agilent*, modelo 200, série AA). Após cada batelada, os registros eram fechados de modo a manter o FL-T e a coluna de adsorção em leito fixo preenchidos com água. Os ensaios de operação da coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto foram realizados em triplicata até que fosse identificado o ponto de ruptura da coluna.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Sistema de filtração lenta

#### 5.1.1 Considerações gerais sobre a água bruta

No período de estudo, a qualidade da água do rio Piranhas apresentou grande variabilidade em relação aos indicadores monitorados, isso foi importante para considerar variações reais nas condições de operação dos filtros lentos. Em especial, os valores de turbidez da água do rio Piranhas variaram de 0,99 NTU a 109,67 NTU, embora tenha sido observada uma alta flutuação de valor, a turbidez mediana foi de 6,8 NTU e 83,64% das amostras mantiveram valores abaixo de 15 NTU, atendendo, na maior parte do período, a recomendação do CAWST (2010) para tratamento de águas superficiais com turbidez máxima de 50 NTU em filtros lentos.

Os valores dos indicadores referentes à contaminação microbiana também variaram consideravelmente na AB, com valores mínimos de 1.067 UFC 100mL<sup>-1</sup> e máximos de 19.333 UFC 100mL<sup>-1</sup> para coliformes totais e 330 UFC 100mL<sup>-1</sup> e 11.667 UFC 100mL<sup>-1</sup> para *E. coli*, respectivamente.

As concentrações de fósforo total (P) e nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) na AB foram monitoradas, pois baixos níveis de nutrientes poderiam representar um desafio para o completo estabelecimento do *schmutzdecke* nos filtros lentos (LYNN et al., 2013), e variaram de 0,11 a 0,34 mg L<sup>-1</sup> e 0,02 a 1,22 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Íons como ferro total (Fe) e alumínio (Al<sup>3+</sup>) foram encontrados em concentrações variáveis na água do rio Piranhas, os valores de Fe variaram de 0,11 a 1,13 mg L<sup>-1</sup>. O Al<sup>3+</sup> foi detectado em apenas três medições da água bruta (concentração média de 0,06 mg L<sup>-1</sup>), todas no mês de junho de 2022, no restante do período de estudo o Al<sup>3+</sup> se manteve em concentrações indetectáveis. De acordo com a OMS (WHO, 2003), as concentrações de alumínio dissolvido em águas com valores de pH próximos à neutralidade geralmente são muito pequenas e variam de 0,001 a 0,05 mg L<sup>-1</sup>, quando são advindas de fontes naturais.

### 5.1.2 Desempenho dos FL-D e FL-T

Durante todo o período de operação, os filtros lentos (FL-D e FL-T) foram alimentados diariamente e os indicadores de qualidade da água monitorados. A estatística descritiva dos indicadores analisados para a água bruta (AB) e as águas tratadas pelos FL-D e FL-T é apresentada na Tabela 7, descrita pelos valores das medianas, máximos, mínimos e percentis. Na Tabela 8 são apresentados os p-valores resultantes da aplicação dos testes estatísticos de *Kruskal-Wallis* e *Wilcoxon* pareado, evidenciando a ocorrência de diferenças significativas entre a AB e as águas tratadas pelos FL-D e FL-T, e entre os filtros, respectivamente.

Os resultados dos indicadores pH, condutividade elétrica (CE), cor aparente, ferro total (Fe), nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>3</sub>) e fósforo total (P) foram discutidos de forma geral e, nas seções 5.2.1 e 5.2.2 são apresentadas as remoções de turbidez e de bactérias, detalhadamente, em virtude da relevância de tais indicadores para a análise do desempenho de filtros lentos.

Tabela 7 - Valores mínimos, medianos, máximos e quartis dos indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T.

<b>Indicador</b>	<b>AB</b>	<b>FL – D</b>	<b>FL – T</b>	<b>n</b>	
pH	Mínimo	6,42	6,49	6,61	60
	Percentil 25%	6,92	6,87	7,07	
	Mediana	7,34	7,20	7,23	
	Percentil 75%	7,72	7,51	7,46	
	Máximo	9,57	8,57	8,27	
CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Mínimo	208	198	214	60
	Percentil 25%	269	261	266	
	Mediana	278	272	274	
	Percentil 75%	292	290	291	
	Máximo	314	321	317	
Turbidez (NTU)	Mínimo	0,99	0,96	0,99	60
	Percentil 25%	3,83	1,42	1,34	
	Mediana	6,8	1,83	1,60	

Tabela 7 - Valores mínimos, medianos, máximos e quartis dos indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T (continuação).

<b>Indicador</b>		<b>AB</b>	<b>FL – D</b>	<b>FL – T</b>	<b>n</b>
Turbidez (NTU)	Percentil 75%	12,6	2,82	2,14	60
	Máximo	109,7	23,70	24,77	
	Mínimo	11	4,67	3	
Cor aparente (UH)	Percentil 25%	29	13	11,8	60
	Mediana	36,5	17	15	
	Percentil 75%	65,3	25	22	
	Máximo	449,33	126	127,33	
	Mínimo	0,00	0,00	0,00	
Alumínio (mgAl <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	Percentil 25%	0,00	0,00	0,00	12
	Mediana	0,00	0,00	0,00	
	Percentil 75%	0,01	0,00	0,01	
	Máximo	0,09	0,03	0,02	
	Mínimo	0,1	0,01	0,01	
Ferro total (mgFe L <sup>-1</sup> )	Percentil 25%	0,178	0,03	0,03	12
	Mediana	0,325	0,07	0,07	
	Percentil 75%	0,417	0,153	0,162	
	Máximo	1,13	0,48	0,48	
	Mínimo	0,02	0,00	0,00	
Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Percentil 25%	0,04	0,00	0,00	12
	Mediana	0,08	0,015	0,01	
	Percentil 75%	0,25	0,03	0,03	
	Máximo	1,22	0,43	0,53	
	Mínimo	0,1	0,06	0,08	
Fósforo total (mgP L <sup>-1</sup> )	Percentil 25%	0,13	0,09	0,12	12
	Mediana	0,165	0,13	0,13	
	Percentil 75%	0,217	0,180	0,180	
	Máximo	0,34	0,28	0,27	
	Mínimo	0,1	0,06	0,08	

Tabela 7 - Valores mínimos, medianos, máximos e quartis dos indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T (continuação).

Indicador		AB	FL - D	FL - T	n
Coliformes totais (UFC 100mL <sup>-1</sup> )	Mínimo	1.067	0,00	0,00	12
	Percentil 25%	2.575	40	20	
	Mediana	6.000	90	100	
	Percentil 75%	10.050	400	185	
	Máximo	19.333	5.300	2.400	
<i>Escherichia coli</i> (UFC 100mL <sup>-1</sup> )	Mínimo	330	0,00	0,00	12
	Percentil 25%	900	15	0,00	
	Mediana	1.350	40	30	
	Percentil 75%	3.675	120	85	
	Máximo	11.667	1.000	3.000	

**Nota:** Os valores de n se referem ao número de dados (médias dos resultantes das análises dos indicadores de qualidade da água realizadas em triplicata) submetidos à estatística para cada grupo água bruta (AB), água tratada pelo FL-D e tratada pelo FLT.

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 8 - Valores dos testes estatísticos de *Kruskal-Wallis* e *Wilcoxon* pareado para os indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T.

Indicador	K-W p-valor	Tratamentos		W-P
		AB	FL-D	p-valor
pH	<b>0,031</b>	AB	FL-D	<b>0,033</b>
		AB	FL-T	<b>0,019</b>
		FL-D	FL-T	0,508 <sup>ns</sup>
CE* ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	<b>0,016</b>	AB	FL-D	<b>0,013</b>
		AB	FL-T	<b>0,024</b>
		FL-D	FL-T	0,378 <sup>ns</sup>
Turbidez (NTU)	< <b>0,001</b>	AB	FL-D	< <b>0,001</b>
		AB	FL-T	< <b>0,001</b>
		FL-D	FL-T	<b>0,032</b>

Tabela 8 - Valores dos testes estatísticos de *Kruskal-Wallis* e *Wilcoxon* pareado para os indicadores de qualidade da água bruta (AB) e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T (continuação).

Indicador	K-W p-valor	Tratamentos		W-P p-valor
		AB	FL-D	
Cor aparente (UH)	< 0,001	FL-D	FL-D	< 0,001
		AB	FL-T	< 0,001
		FL-D	FL-T	0,087 <sup>ns</sup>
Alumínio (mgAl <sup>3+</sup> L <sup>-1</sup> )	0,688 <sup>ns</sup>	AB	FL-D	-
		AB	FL-T	-
		FL-D	FL-T	-
Ferro total (mgFe L <sup>-1</sup> )	< 0,001	AB	FL-D	< 0,001
		AB	FL-T	< 0,001
		FL-D	FL-T	1,00 <sup>ns</sup>
Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	< 0,001	AB	FL-D	< 0,001
		AB	FL-T	< 0,001
		FL-D	FL-T	0,988 <sup>ns</sup>
Fósforo total (mgP L <sup>-1</sup> )	0,003	AB	FL-D	0,003
		AB	FL-T	0,039
		FL-D	FL-T	0,644 <sup>ns</sup>
Coliformes totais (UFC 100mL <sup>-1</sup> )	< 0,001	AB	FL-D	< 0,001
		AB	FL-T	< 0,001
		FL-D	FL-T	0,046
<i>Escherichia coli</i> (UFC 100mL <sup>-1</sup> )	< 0,001	AB	FL-D	< 0,001
		AB	FL-T	< 0,001
		FL-D	FL-T	0,702 <sup>ns</sup>

**Nota:** Os K-W p-valores resultam do teste *Kruskal-Wallis*. Os W-P p-valores resultam do teste *Wilcoxon* pareado, ambos representam diferenças significativas a 95% de confiabilidade; Diferença significativa ( $p < 0,05$ ) em negrito, <sup>ns</sup> não significativo.

Fonte: Autoria própria (2023)

Pode-se constatar pelo teste estatístico de *Kruskal-Wallis* (Tabela 8) que houve tratamento da água nos dois filtros, FL-D e FL-T, para os diversos indicadores de

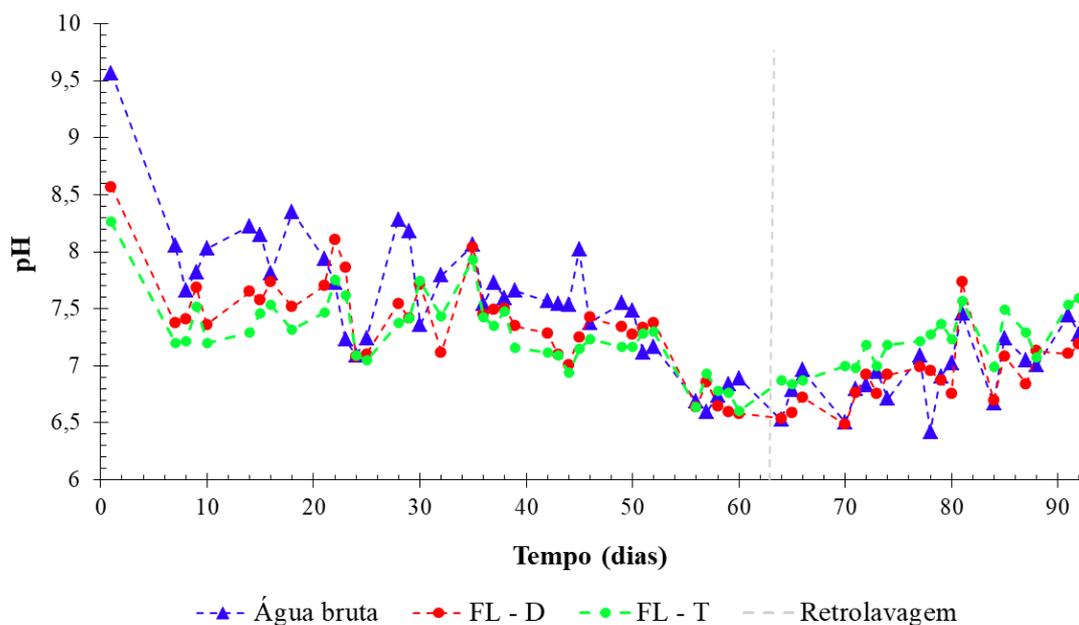
qualidade da água analisados ( $p < 0,05$ ; *Kruskal-Wallis*), com exceção do  $Al^{3+}$  que apresentou valores estatisticamente semelhantes entre a água bruta e os filtros lentos ( $p > 0,05$ ; *Kruskal-Wallis*; Tabela 8). Na mesma Tabela é possível identificar onde ocorreram as diferenças significativas entre os valores dos indicadores de qualidade da AB e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T por meio dos p-valores do teste estatístico de *Wilcoxon* pareado (Tabela 8).

Em relação ao pH, os valores variaram de 6,42 a 9,57 na água bruta e de 6,49 a 8,57 na água tratada pelo FL-D e 6,61 a 8,27 no FL-T (Tabela 7). O pH da água bruta foi significativamente diferente das águas tratadas pelos filtros lentos ( $p < 0,05$ ; *Kruskal-Wallis*; Tabela 8), embora não tenham sido identificadas diferenças significativas entre os valores de pH medidos nas amostras do FL-D e FL-T ( $p > 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8). Em termos medianos, foi observada uma redução nos valores de pH das águas tratadas pelos FL-D e FL-T, quando comparado aos valores da água bruta (Tabela 7). O decréscimo do pH das águas filtradas foi mais acentuado no início do período de operação e pode ser atribuído aos ácidos formados em reações que ocorrem no meio filtrante (Romero *et al.*, 2020). Outros estudos, a exemplo de Young-Rojanschi e Madramootoo (2015), Calixto *et al.* (2020) e Souza Freitas e Sabogal-Paz (2021) encontraram elevações de pH e condutividade elétrica (CE) nas águas tratadas por filtros lentos e atribuíram os resultados à lixiviação da areia empregada como meio filtrante.

Em ambos os filtros, o pH das águas filtradas permaneceu entre 6,0 e 9,0, em conformidade com o estabelecido pelo padrão de potabilidade brasileiro (Brasil, 2021). Ao observar a variação do pH da água bruta e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T durante todo o período de operação (Figura 27), pode-se perceber uma tendência de elevação do pH das águas tratadas com o decorrer dos dias de operação, chegando a valores superiores aos da água bruta, especialmente, a partir dos 50 dias de operação, sugerindo uma relação com o desenvolvimento do *schmutzdecke*.

Para De Souza *et al.* (2021), as alterações de pH podem sugerir a atuação de mecanismos bioquímicos relacionados com atividades fotossintetizantes e respiratórias de organismos autótrofos presentes na camada biológica de filtros lentos. Portanto, o maior desenvolvimento de biomassa e densidade de algas no FL-T, apresentada e discutida na seção 5.6 deste trabalho, pode estar relacionado à elevação dos valores de pH em 45,45% das amostras deste filtro, em detrimento de 25,45% das amostras do FL-D.

Figura 27 - Variação do pH nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.

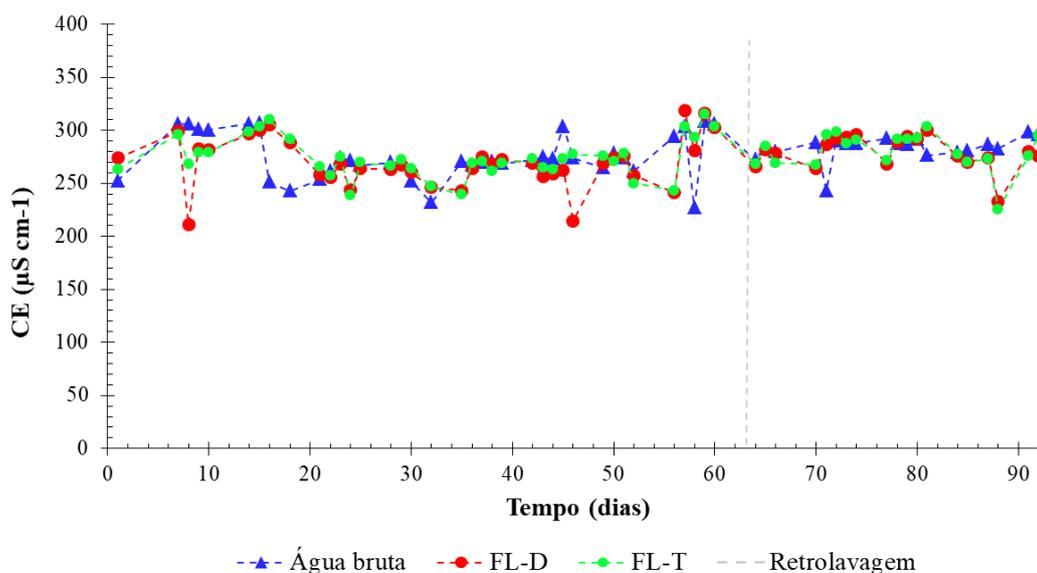


Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores de CE da água bruta e tratadas pelos filtros lentos foram significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ; *Kruskal-Wallis*; Tabela 8). A CE mediana da água bruta foi de  $278 \mu\text{S cm}^{-1}$ , enquanto que no FL-D se manteve em  $272 \mu\text{S cm}^{-1}$  e  $274 \mu\text{S cm}^{-1}$  no FL-T (Tabela 7), sugerindo uma pequena remoção de compostos iônicos e sólidos dissolvidos no processo de filtração com meio filtrante de resíduo de caulim. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de CE do FL-D e FL-T, pelo teste estatístico de *Wilcoxon* pareado ( $p > 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8).

Ao longo do período de operação, os valores de CE das águas filtradas acompanharam, aproximadamente, a variação dos valores da água bruta e parece não ter apresentado qualquer relação com o tempo de operação e o desenvolvimento do *schmutzdecke* (Figura 28). Young-Rojanschi e Madramootoo (2015) atribuíram a elevação da CE à lixiviação do meio filtrante e ao tempo de detenção da água em um filtro lento de areia. Enquanto que outros autores não observaram variação na CE da água após a filtração (Lamon *et al.*, 2020; Maciel; Sabogal-Paz, 2020; Terin *et al.*, 2021).

Figura 28 - Variação da CE nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



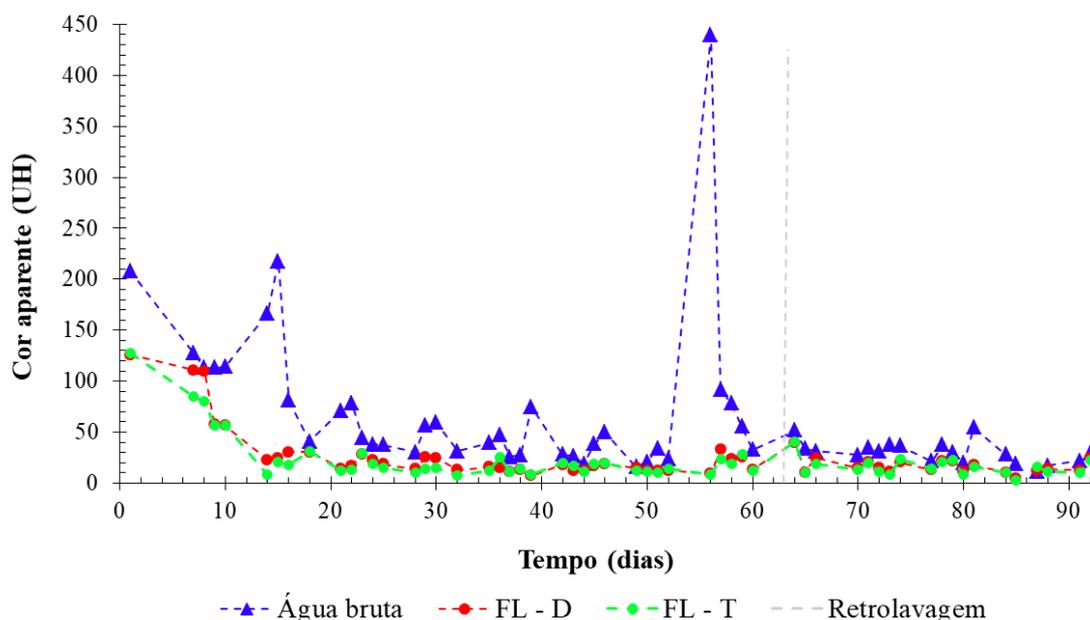
Fonte: Autoria própria (2023)

A cor aparente das águas filtradas variou de 4,67 a 126 UH para o FL-D e de 3 a 127,33 UH para o FL-T (Tabela 7), faixas de valores que não diferiram significativamente entre si ( $p > 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8). A água bruta apresentou valores entre 11 e 449,33 UH, que foram significativamente diferentes daqueles das águas tratadas ( $p < 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8). O FL-D e o FL-T alcançaram remoções medianas de 51,77% e 51,79% de cor aparente e eficiências máximas de 97,88% e 98,10%, respectivamente, enquanto que aproximadamente 50% das amostras das águas filtradas mantiveram os valores abaixo de 15 UH, limite máximo recomendado pela legislação brasileira (Brasil, 2021) e pela OMS (WHO, 2017) para água potável, em ambos os filtros. Os resultados encontrados podem estar relacionados a compostos orgânicos e à presença de substâncias húmicas, que não são eficientemente removidos por filtros lentos (ELLIS; WOOD, 1985).

Estudos realizados por Souza Freitas e Sabogal-Paz (2019), Souza Freitas *et al.*, 2021 e Terin *et al.* (2021), utilizando filtros lentos de areia, também, não alcançaram altas eficiências na remoção de cor aparente. Por outro lado, Lubarsky *et al.* (2022) encontraram uma remoção de 77% de cor aparente, usando filtração lenta com areia em regime intermitente, porém, a água bruta, antes de chegar ao filtro lento, passava por uma etapa de sedimentação (24 h) seguida de uma filtração em manta tipo feltro, o que pode ter favorecido a redução desse indicador no estudo em questão. A variação da cor aparente na

água bruta e nas águas tratadas pelos FL-D e FL-T durante todo o período de operação pode ser observada na Figura 29.

Figura 29 - Variação da cor aparente nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



Fonte: Autoria própria (2023)

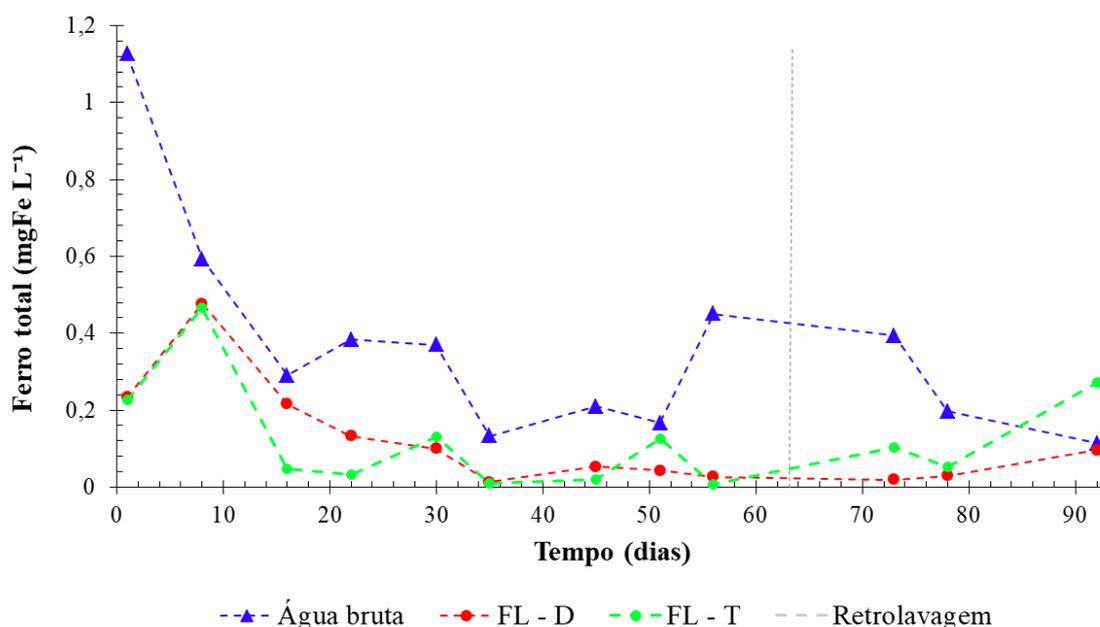
Os filtros lentos conseguiram reduzir significativamente as concentrações P, N-NH<sub>3</sub> e Fe ( $p < 0,05$ ; *Kruskal-Wallis*; Tabela 8). Em relação ao Fe, as concentrações nas águas filtradas foram significativamente semelhantes entre o FL-D e FL-T ( $p > 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8), e variaram de 0,01 a 0,48 mg L<sup>-1</sup>, com concentrações medianas de 0,07 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 7). Em ambos os filtros lentos, o limite de 0,3 mg L<sup>-1</sup> (Brasil, 2021) foi atendido em 92% das amostras de águas filtradas.

No início da operação, os filtros lentos apresentaram aproximadamente 80% de eficiência na remoção de Fe, fato que sugere fortemente que o mecanismo de remoção era predominantemente físico-químico, a partir da oxidação do ferro ferroso solúvel (Fe<sup>2+</sup>) a ferro férrico insolúvel (Fe<sup>3+</sup>) na presença de oxigênio, que por hidrólise e aglomeração forma flocos que são filtrados (Sharma *et al.*, 2005). As variações das concentrações de Fe nas águas filtradas corroboram com Marsidi *et al.* (2018) ao afirmarem que a remoção físico-química de Fe pode ser complementada e melhorada pela atuação de bactérias oxidantes de ferro (*Gallionella*, *Leptothrix*) que geralmente se desenvolvem na camada

biológica dos filtros lentos, uma vez que as eficiências de remoção dos FL-D e FL-T aumentaram e apresentaram certa estabilidade a partir do 14º dia de operação, indicando algum grau de relação com o melhor desenvolvimento do *schmutzdecke* (Figura 30).

Os filtros alcançaram eficiências máximas de 94,9% (FL-D) e 98,5% (FL-T) na remoção de Fe, enquanto as eficiências medianas se mantiveram abaixo de 80% e, portanto, compatíveis com os valores encontrados em outros estudos (Annaduzzaman *et al.*, 2021; Yusuf *et al.*, 2021). No final do período de operação, foi verificado um acréscimo de 0,16 mg L<sup>-1</sup> de Fe na água filtrada pelo FL-T, sugerindo o desprendimento e arraste de precipitados formados ao longo do tempo no filtro, conforme descrito por Pacini *et al.* (2005), nesses casos ocorre a elevação da concentração de Fe na água filtrada.

Figura 30 - Variação da concentração de ferro total nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



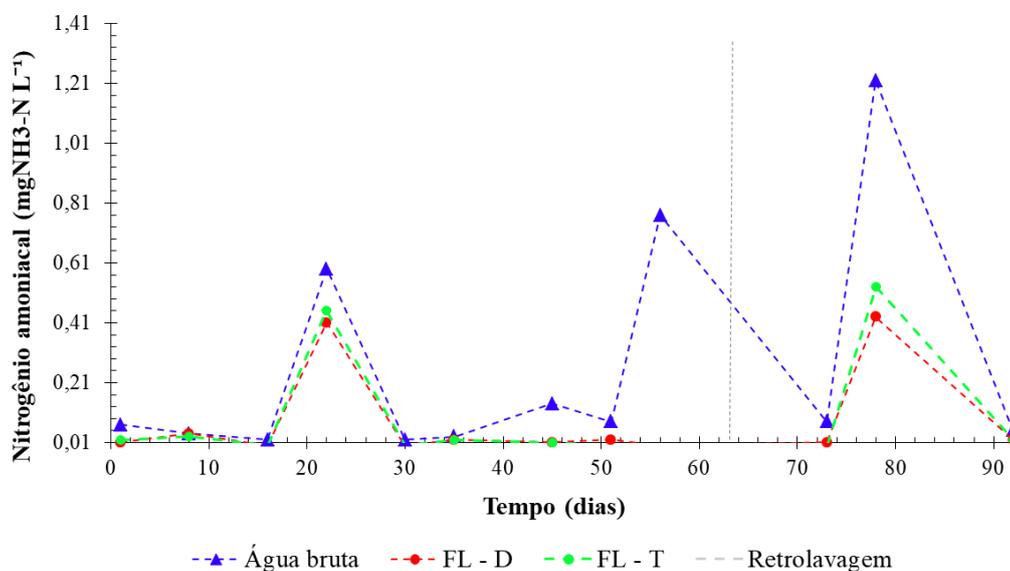
Fonte: Autoria própria (2023)

As concentrações mínimas e máximas de N-NH<sub>3</sub> foram de 0,00 a 0,43 mgL<sup>-1</sup> no FL-D e de 0,00 a 0,53 mgL<sup>-1</sup> na água tratada pelo FL-T (Tabela 7), respectivamente, e não diferiram significativamente entre si ( $p > 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8). As eficiências de remoção variaram de 8,3% (FL-D) e 23,6% (FL-T) até a completa remoção de nitrogênio amoniacal em ambos os filtros, com eficiências medianas entre 80 e 70%, condizente com o encontrado por Ji *et al.* (2022) e inferior à eficiência apontada por Faskol

*et al.* (2021) ao analisarem a nitrificação em filtros lentos de areia. Para Etcheberry *et al.* (2022), a presença de oxigênio dissolvido especialmente na parte superior do filtro lento permite a nitrificação biológica completa, e a conversão de toda a amônia a nitrito é esperada. Neste estudo, a completa remoção de N-NH<sub>3</sub> foi alcançada em aproximadamente 50% das amostras de água filtrada, e nas demais amostras, residuais de N-NH<sub>3</sub> foram encontrados em concentrações médias de 0,04 mg L<sup>-1</sup>, bem abaixo do valor estabelecido (1,2 mg L<sup>-1</sup>) em normas nacionais e internacionais para água potável.

As remoções de N-NH<sub>3</sub> apresentaram certa instabilidade, especialmente nas primeiras semanas de operação (Figura 31), comportamento semelhante aos filtros lentos de areia estudados por Ji *et al.* (2022). Foram verificadas eficiências máximas de remoção aos 16 e 30 dias de operação, que podem ser explicadas pelas baixas concentrações de N-NH<sub>3</sub> na água bruta (0,02 mg L<sup>-1</sup>). As remoções apresentaram maior estabilidade e máximas eficiências entre os dias 45 e 73 de operação, sugerindo alguma relação com o completo desenvolvimento da camada biológica. Para Subari *et al.* (2022), outros fatores estão relacionados com a eficiência da remoção de N-NH<sub>3</sub> em filtros lentos, como o fluxo hidráulico, o tempo de pausa e as altas taxas de filtração que favorecem o processo de nitrificação pela maior disponibilidade de oxigênio.

Figura 31 - Variação da concentração de nitrogênio amoniacal nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



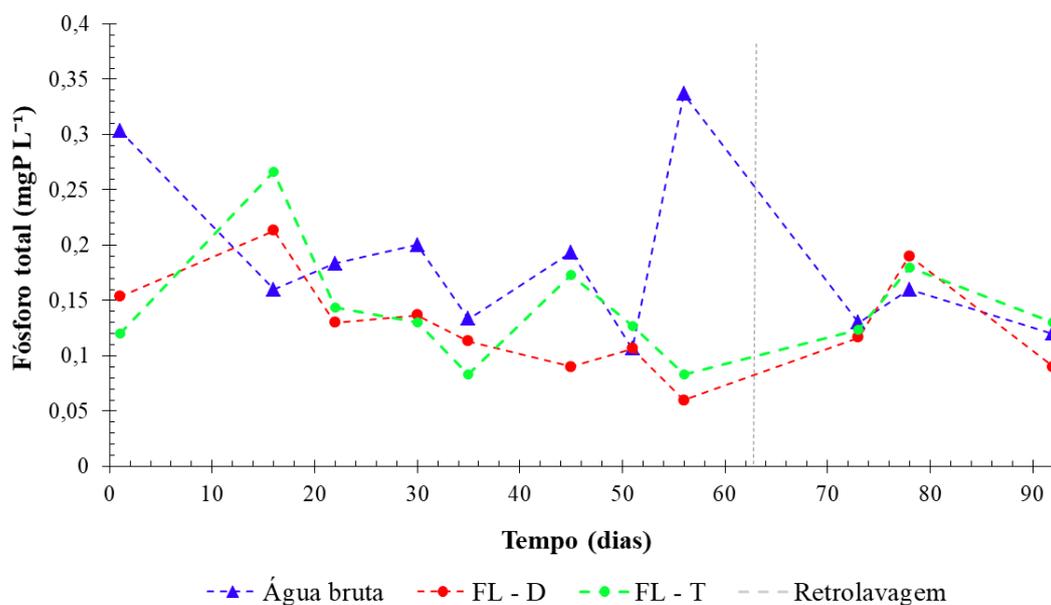
Fonte: Autoria própria (2023)

As concentrações mínimas e máximas de P na água filtrada pelo FL-D foram de 0,06 e 0,28 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que o FL-T apresentou as concentrações de 0,08 e 0,27 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 7), respectivamente, não sendo observadas diferenças significativas entre os filtros lentos ( $p > 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8). As concentrações de P da água bruta e das águas tratadas pelos FL-D e FL-T foram significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8).

Durante a operação, as eficiências de remoção de ambos os filtros foram bastante variáveis, com eficiências máximas de 82,2% (FL-D) e 75,3% (FL-T) e medianas de 20% (FL-D) e 8% (FL-T). Nos primeiros dias de operação, os filtros apresentaram eficiência média de remoção de P de aproximadamente 55%, sugerindo que a adsorção nos grãos do meio filtrante e a precipitação com outros íons (cálcio, alumínio e ferro) podem ter sido os principais mecanismos de remoção (Hamisi *et al.*, 2022; Jaeel; Abdulkathum, 2018) e, portanto, não dependeram do tempo de amadurecimento para o desenvolvimento do *schmutzdecke*.

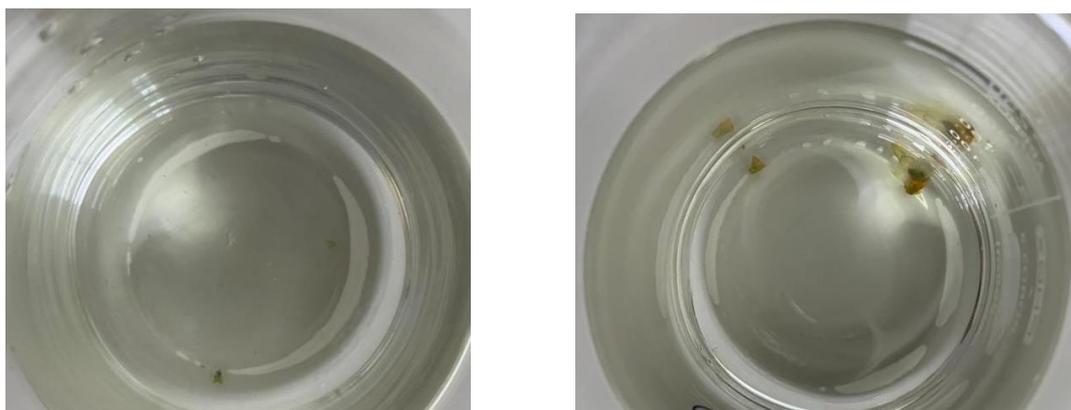
Em algumas amostragens, ocorreram elevações nas concentrações de P da água filtrada pelos FL-D e FL-T, notadamente nos dias 16, 78 e 92 de operação (Figura 32). Esse comportamento pode ser atribuído ao desprendimento e transpasse de pequenos fragmentos de biofilme identificados na água filtrada, como mostrado na Figura 33. Para Rout *et al.* (2021), a incorporação de fósforo, polifosfato e ortofosfato à biomassa celular do *schmutzdecke* pode ocorrer e, subsequentemente, o P armazenado pode ser removido do sistema juntamente com uma parcela da biomassa. Neste estudo, o acréscimo máximo foi de 0,11 mg L<sup>-1</sup> de P na água filtrada do FL-T, porém Papp *et al.* (2022) relataram um aumento de até 4 mg L<sup>-1</sup> de P na água filtrada ao analisarem um filtro lento de areia.

Figura 32 - Variação da concentração de fósforo total nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 33 - Fragmentos de biofilme identificados na água filtrada.



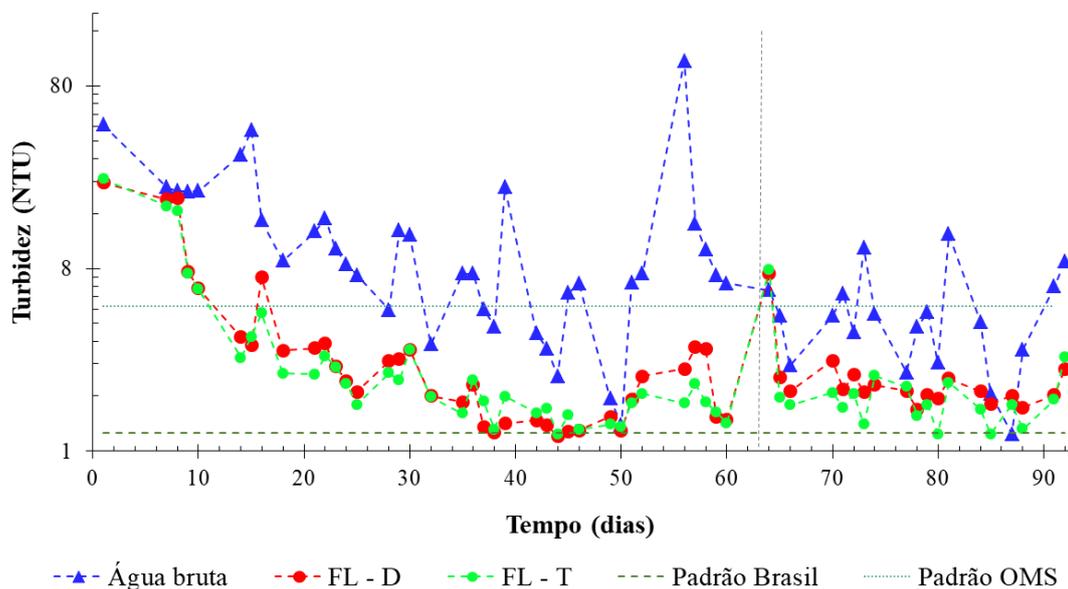
Fonte: Autoria própria (2023)

#### 5.1.2.1 Remoção de turbidez

No período de operação, a turbidez mediana da água tratada pelo FL-D se manteve em 1,83 NTU, enquanto que no FL-T foi alcançado o valor de 1,60 NTU, os valores foram significativamente diferentes entre os filtros ( $p < 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8) e também quando comparado com a água bruta ( $p < 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8). Os

valores mínimos e máximos de turbidez na água filtrada foram de 0,96 e 23,70 NTU para o FL-D e 0,99 a 24,77 NTU para o FL-T, ambos registrados no 1° e 44° dia de operação, respectivamente (Figura 34).

Figura 34 - Variação da turbidez nas águas bruta e tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



Fonte: Autoria própria (2023)

Os valores de turbidez das águas filtradas atenderam ao valor máximo de 1 NTU, estabelecido pela Portaria GM/MS nº 888/2021 (Brasil, 2021), em 1,8% das amostras do FL-D e em 5,5% do FL-T. Enquanto que 87,3% (FL-D) e 90,9% (FL-T) das amostras de água filtradas estiveram abaixo de 5 NTU, recomendado internacionalmente (WHO, 2017) para filtros lentos. Os resultados sugerem que o FL-T apresentou maior capacidade de atender limites mais restritivos em relação à turbidez. Ao que parece, os resultados do FL-T podem estar relacionados ao desenvolvimento de uma camada mais densa de algas filamentosas no *schmutzdecke* (apresentada na seção 5.6), que pode ter favorecido a remoção de turbidez e bactérias (Pompei *et al.*, 2022; Sugimoto, 2014).

As eficiências máximas de remoção foram de 97,9% para o FL-D e 98,7% para o FL-T, enquanto que as eficiências medianas foram de 69,79% (FL-D) e 69,51% (FL-T), portanto, inferiores às encontradas em outros estudos que avaliaram filtros lentos de areia, onde os valores variaram de 78% a 96% (Jenkins *et al.*, 2011; Maciel; Sabogal-Paz, 2020;

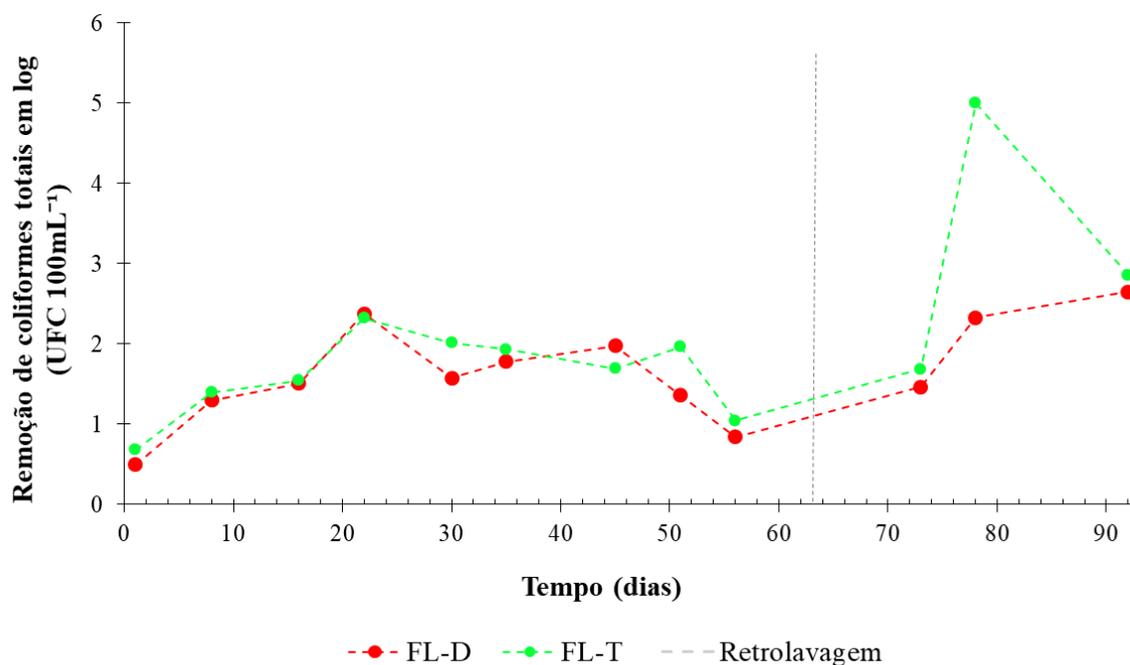
Madramootoo, 2014; Young-Rojanschi), no entanto, bem semelhantes ao encontrado por Medeiros *et al.* (2020). Tais resultados podem ser atribuídos ao tamanho dos grãos do resíduo de caulim, pois grãos menores dos que os empregados neste estudo tendem a aumentar a retenção de sólidos nos poros do meio filtrante e o tempo de detenção hidráulica melhorando o desempenho da filtração (Mohammed; Solumon, 2022). A utilização de uma manta não tecida acima do meio filtrante poderia ser uma alternativa a ser testada em futuros estudos, buscando a melhoria da retenção de impurezas e evitando o acúmulo de sólidos no meio filtrante (Garcia *et al.*, 2022; Lubarsky *et al.*, 2022; Souza Freitas *et al.* 2022).

A turbidez da água filtrada foi maior que a turbidez da água bruta em três amostragens, para ambos os filtros (Figura 34). Em dois momentos, a turbidez da água bruta foi muito baixa (1,11 NTU aos 50 dias de operação e 0,99 aos 87 dias de operação), ocorrendo um acréscimo de turbidez de 0,48 e 0,62 NTU para o FL-D e 0,64 e 0,45 NTU para o FL-T, respectivamente. A mesma condição foi encontrada por Sabogal-Paz *et al.* (2020) que, ao avaliarem o emprego de filtros lentos para tratamento de águas de chuva encontraram elevação da turbidez nas águas filtradas em virtude da baixa turbidez afluente. Também foram identificadas elevações de turbidez na água filtrada após o procedimento de retrolavagem (aos 64 dias de operação), para ambos os filtros, em virtude da liberação de materiais e sólidos residuais não completamente removidos na lavagem, bem como pela falta de coleta adicional proporcionada pelo acúmulo de partículas e *schmutzdecke* (Cescon; Jiang, 2020).

#### 5.1.2.2 Remoção de bactérias

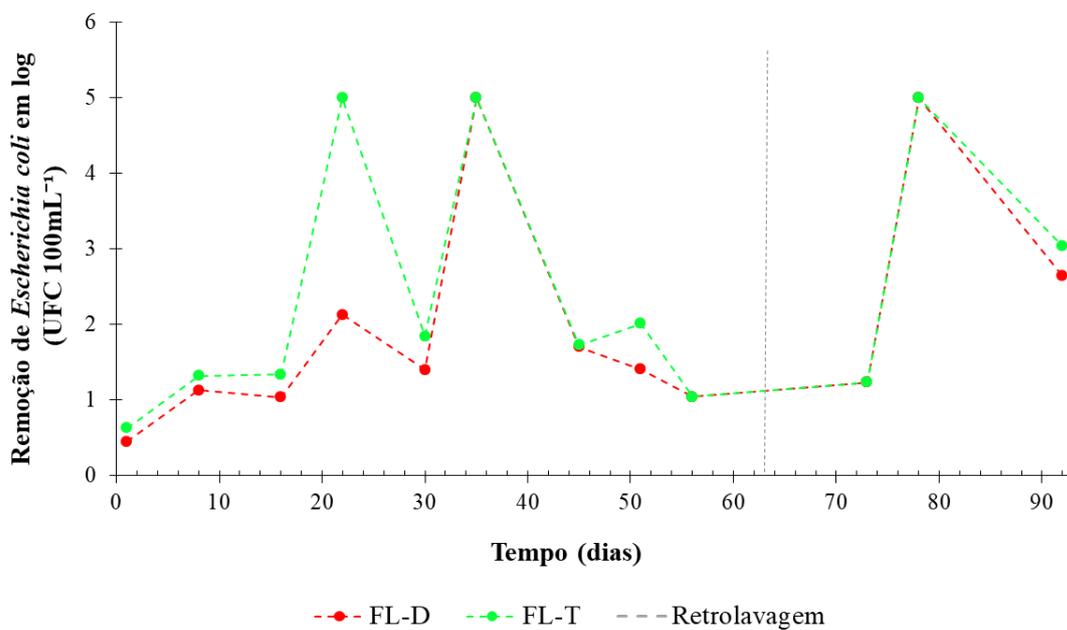
Os filtros lentos apresentaram reduções medianas de coliformes totais e *E. coli* de 1,54 log e 1,41 log para o FL-D e 1,69 log e 1,79 log para o FL-T, respectivamente. Ambos os filtros foram capazes de reduzir significativamente o número de bactérias identificado na água bruta ( $p < 0,05$ ; *Kruskal-Wallis*; Tabela 8). Ao passo que, apenas as remoções de coliformes totais foram significativamente diferentes entre os filtros lentos ( $p < 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8). As reduções mínimas e máximas de coliformes totais e *E. coli* foram de 0,5 log e 2,65 log e 0,45 log e 5 log para o FL-D, enquanto que o FL-T apresentou os valores de 0,68 log e 2,86 log para coliformes totais e 0,55 log e 5 log para *E. coli* (Figura 35 e Figura 36).

Figura 35 - Variação da remoção de coliformes totais nas águas tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 36 - Variação da remoção de *E. coli* nas águas tratadas pelos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação.



Fonte: Autoria própria (2023)

Para ambos os filtros estudados, durante todo o período de operação, as eficiências de remoção de *E. coli* se enquadraram no intervalo de 1 a 3 log de remoção recomendado pela OMS (WHO, 2017), com exceção do 1º dia de operação (Figura 36). As eficiências dos FL-D e FL-T foram superiores às encontradas em outros estudos que avaliaram filtros lentos de areia (Andreoli; Sabogal-Paz, 2020; De Souza *et al.*, 2020; Terin *et al.*, 2021) e podem estar relacionadas ao período de pausa da água no filtro lento (6 h) que permite e favorece a predação de bactérias por outros organismos e a morte natural (Freitas *et al.*, 2022).

As remoções de bactérias parecem ter sido afetadas pelo período inicial de operação e após a retrolavagem, momentos que são caracterizados pela ausência ou comprometimento do *schmutzdecke*. Naturalmente, a eficiência foi retomada e, na amostragem seguinte à retrolavagem, os FL-D e FL-T alcançaram 1,24 log de redução de *E. coli*. Para Manav Demir (2016), a formação de um novo *schmutzdecke* começa imediatamente após lavagem do filtro e a camada se forma dentro de um ou dois dias. No intervalo de 15 dias após a retrolavagem, ambos os filtros lentos alcançaram eficiência máxima (5 log de remoção de *E. coli*).

O desempenho de ambos os filtros na remoção de *E. coli* foi melhorado após um tempo de amadurecimento de 22 dias, estima-se que esse tenha sido o tempo necessário para o completo desenvolvimento do *schmutzdecke*, alcançando a remoção de 2 log. Napotnik *et al.* (2021) encontraram 30 dias como tempo necessário para o amadurecimento de um filtro lento de areia com período de pausa de 6 horas, como utilizado neste estudo. Outros estudos apontaram tempos de amadurecimento entre 14 e 35 dias (Duran Romero *et al.*, 2020; Mohammed; Solumon, 2022).

A ausência de bactérias foi identificada em 17% das amostras do FL-D e 25% do FL-T, reforçando a necessidade de desinfecção da água filtrada em ambos os filtros para maior segurança sanitária, independentemente do meio filtrante empregado (Garcia *et al.*, 2022; Rosa; Silva *et al.*, 2021). De acordo com os resultados, sugere-se que a estratificação do leito filtrante em mais camadas (FL-T) não impactou diretamente o desempenho da remoção de *E. coli*, já que as reduções em ambos os filtros foram estatisticamente semelhantes ( $p > 0,05$ ; *Wilcoxon* pareado; Tabela 8).

### 5.1.2.3 Influência do tempo de operação nos indicadores de qualidade da água

A influência do tempo de operação nos indicadores físico-químicos e microbiológicos monitorados para as águas tratadas pelos FL-D e FL-T foi avaliada pela matriz de correlações de *Spearman*, apresentada na Tabela 9 e detalhada no Apêndice C.

Tabela 9 - Índices de correlação de *Spearman* e valores de p entre os indicadores de qualidade das águas tratadas pelos FL-D e FL-T e os dias de operação.

Indicador	Tempo de operação (d)			
	FL-D		FL-T	
	$r_s$	p-valor	$r_s$	p-valor
Condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	0,18871	< <b>0,05</b>	0,18412	< <b>0,05</b>
Turbidez (NTU)	- 0,43969	< <b>0,05</b>	- 0,54977	< <b>0,05</b>
Cor aparente (UH)	- 0,45067	< <b>0,05</b>	- 0,30423	< <b>0,05</b>
Ferro total ( $\text{mgFe L}^{-1}$ )	- 0,70135	< <b>0,05</b>	- 0,16736	> 0,05
Nitrogênio amoniacal ( $\text{mgN-NH}_3 \text{ L}^{-1}$ )	- 0,15607	> 0,05	- 0,056884	> 0,05
Fósforo total ( $\text{mgP L}^{-1}$ )	- 0,57347	< <b>0,05</b>	- 0,20946	> 0,05
Coliformes totais (UFC 100 $\text{mL}^{-1}$ )	- 0,31836	> 0,05	- 0,10758	> 0,05
<i>Escherichia coli</i> (UFC 100 $\text{mL}^{-1}$ )	- 0,17323	> 0,05	- 0,031756	> 0,05

**Nota:** Tempo de operação: 92 dias,  $r_s$ : coeficiente de correlação de *Spearman*, correlação significativa ( $p < 0,05$ ) em negrito.

Fonte: Autoria própria (2023)

Os resultados demonstraram que o tempo de operação se correlacionou de forma significativa com diversos indicadores de qualidade das águas filtradas ( $p < 0,05$ ; *Spearman*; Tabela 9). Para o FL-D, a turbidez, a cor aparente, o ferro total e o fósforo total apresentaram correlações negativas e significativas com o tempo de operação do filtro, sugerindo que as remoções desses indicadores aumentaram à medida que o tempo de operação aumentou. De modo semelhante, a turbidez e a cor aparente foram os indicadores que apresentaram correlações negativas e significativas com o tempo de operação para o FL- T. Apenas a CE apresentou correlação positiva e significativa com o tempo de operação para ambos os filtros, indicando que a CE das águas filtradas aumentou com o decorrer do tempo de operação.

A turbidez das águas filtradas foi o indicador que apresentou a correlação negativa mais forte com o tempo de operação para ambos os filtros (FL – D:  $r_s = - 0,43969$  e  $p =$

$2,48.10^{-09}$ ; FL – T :  $rs = -0,54977$  e  $p = 1,18.10^{-14}$ ), confirmando que a remoção de turbidez foi melhorada ao longo do tempo de operação, como consequência do processo de amadurecimento e desenvolvimento do *schmutzdecke*, que reduz os poros do meio filtrante, aumentando a retenção de partículas e diminuindo a taxa de filtração (Mwabi *et al.*, 2012).

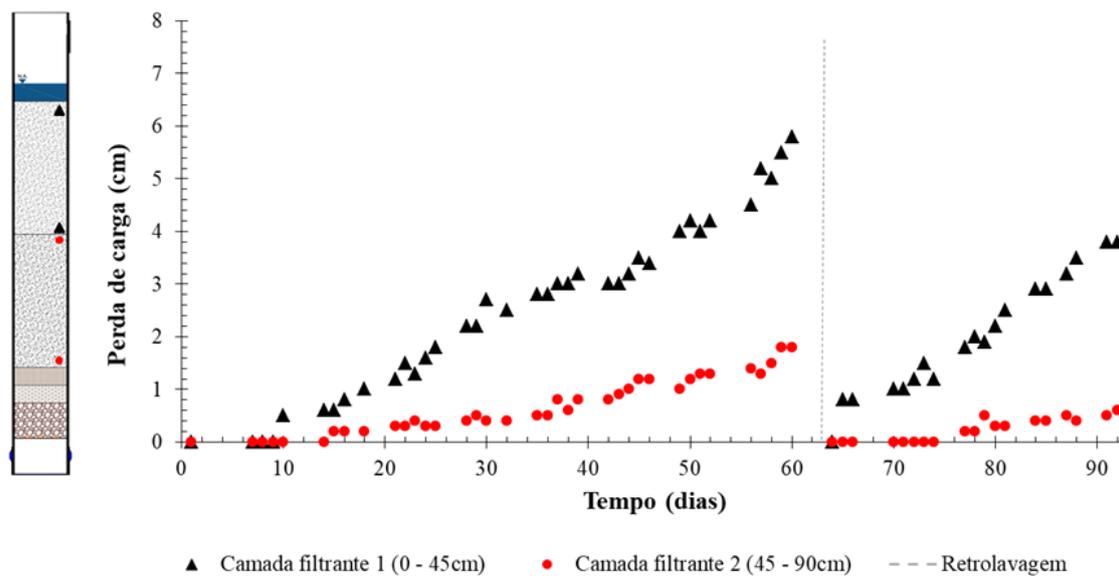
A forte correlação negativa entre a turbidez e o tempo de operação encontrada neste estudo corrobora com o apontado na literatura para filtros lentos de areia (Lubarsky *et al.*, 2022; Maciel; Sabogal-Paz, 2020; Terin *et al.*, 2021). Por outro lado, não foi observada correlação significativa entre a remoção de bactérias (coliformes totais e *E. coli*) e o tempo de operação em ambos os filtros, diferentemente do encontrado em Souza Freitas *et al.* (2021) e Medeiros *et al.* (2020). Embora, a correlação entre essas variáveis não tenha sido significativa, os valores negativos dos *rs* indicaram um aumento na eficiência da remoção de bactérias com o maior tempo de operação dos filtros.

#### 5.4 Avaliação da perda de carga

O acompanhamento do nível de água nos pontos de tomadas piezométricas instaladas entre as camadas filtrantes de cada filtro lento foi realizado para medição e monitoramento da perda de carga, sendo possível inferir sobre as camadas com maior retenção de impurezas e a necessidade de retrolavagem. Durante todo o período de operação do sistema de filtração, a carga hidráulica máxima estabelecida (15 cm) não foi verificada pelo acompanhamento e monitoramento do nível de água nas tomadas piezométricas. Apesar disso, a retrolavagem foi realizada após 63 dias do início da operação, devido à observação de uma redução na eficiência da remoção de turbidez em ambos os filtros, sendo essa a duração da carreira de filtração dos FL-D e FL-T.

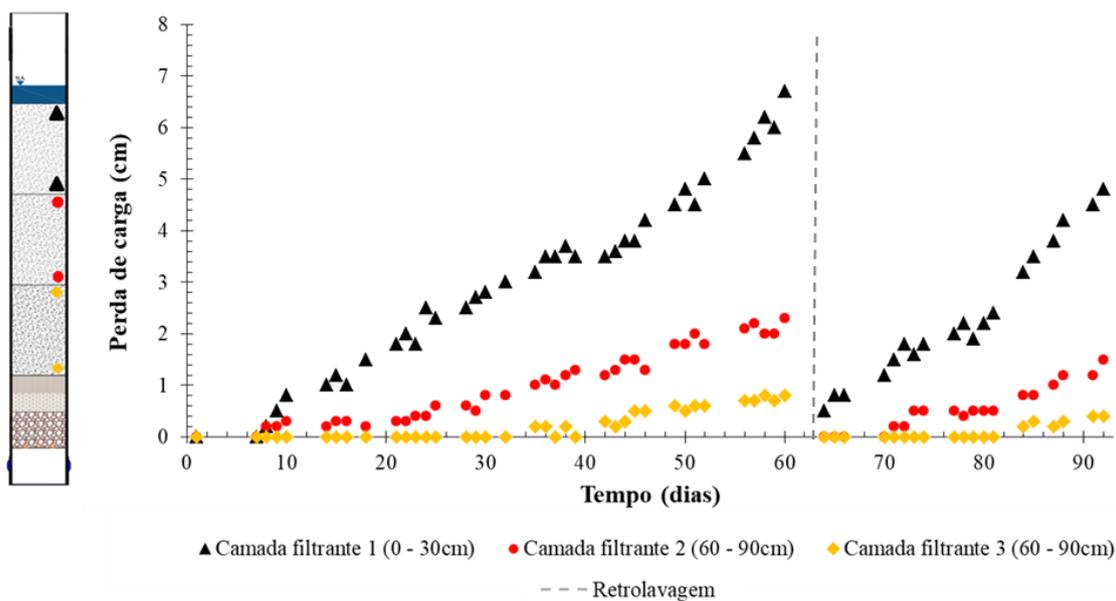
As carreiras de filtração dos FL-D e FL-T foram semelhantes às encontradas em outros estudos, com intervalos entre 40 e 60 dias, em média (Garcia *et al.*, 2022; Medeiros *et al.*, 2020; Terin *et al.*, 2021). As carreiras de filtração mais longas são desejáveis, pois as atividades de limpeza e manutenção frequentes podem afetar a estabilidade do *schmutzdecke* e a eficiência geral do filtro (Ji *et al.*, 2021). Os valores das perdas de cargas em cada camada filtrante dos FL-D e FL-T ao longo do tempo de operação são apresentados nas Figura 37 e Figura 38.

Figura 37 - Perda de carga no FL-D.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 38 - Perda de carga no FL-T.



Fonte: Autoria própria (2023)

O FL-D e o FL-T apresentaram comportamentos semelhantes em relação às perdas de carga ao longo do tempo de operação (Figura 37 e Figura 38), não sendo observadas diferenças estatisticamente significativas entre os filtros ( $p = 0,063$ ; *Wilcoxon* pareado). Observou-se o aumento das perdas de carga de forma gradativa, sendo os maiores valores

verificados nas camadas mais superficiais dos meios filtrantes, em ambos os filtros (0 – 45 cm no FL-D e 0 – 30 cm no FL-T). A maior perda de carga na camada superficial pode ser atribuída ao mecanismo de filtração por ação de superfície e ao desenvolvimento mais intenso do *schmutzdecke* (Ranjan; Prem, 2018; Souza Freitas *et al.*, 2022), o que era esperado, visto que esta camada possui uma condutividade hidráulica muito inferior à do meio filtrante, o que limita a sua capacidade de carga (Vollertsen *et al.*, 2008).

O menor diâmetro dos grãos utilizados nas camadas superiores dos FL-D e FL-T também pode estar relacionado com as perdas de carga mais acentuadas nas camadas superiores dos leitos filtrantes, pois quanto menores os grãos, menor será a penetração de impurezas ao longo do leito, e mais rápida será a colmatação da superfície do leito filtrante, reduzindo a porosidade, e conseqüentemente as carreiras de filtração (Lunardi *et al.*, 2022). Nesta pesquisa, a perda de carga na camada mais superficial de cada filtro lento (L = 45 cm para FL-D e L = 30 cm para FL-T) chegou a corresponder a 76,31% e 68,36% da perda de carga total no FL-D e FL-T, respectivamente.

As perdas de carga observadas nas camadas inferiores dos FL-D ( $45 < L \leq 90$  cm) e FL-T ( $30 < L < 60$  cm e  $60 < L \leq 90$ ) indicam a ocorrência de deslocamento e deposição de sólidos, impurezas e biomassa ao longo do leito filtrante, que diminuem a porosidade e aumentam a perda de carga. Com o passar do tempo de operação e a retenção de mais materiais, o filtro tende a colmatar e, ao atingir velocidades elevadas, pode haver desprendimento do material retido, resultando em transpasse. Com a execução da retrolavagem, a condutividade hidráulica do meio filtrante foi recuperada, pela remoção de impurezas e biomassa durante a fluidização, ocasionando a redução da perda de carga a valores próximos de zero nos FL-D e FL-T (Figura 37 e Figura 38). Posteriormente, os valores de perda de carga foram rapidamente recuperados, e podem estar relacionados à insuficiência da retrolavagem em remover a totalidade da biomassa aderida ao meio filtrante, que se desenvolve em poucos dias (De Souza *et al.*, 2021). Além disso, a fluidização pode ocasionar a compactação e o acomodamento de partículas ao término do processo que podem afetar consideravelmente a porosidade inicial do meio filtrante (Clements; Haarhoff, 2006).

Os valores das perdas de carga dos FL-D e FL-T foram menores que as perdas de carga relatadas na literatura para a operação de filtros lentos de areia (Andreoli; Sabogal-Paz, 2020; Maciel; Sabogal-Paz, 2020; Terin *et al.*, 2021), e podem ser atribuídos ao formato dos grãos do resíduo de caulim que apresentam diâmetros maiores e mais

heterogêneos, quando comparados à areia, induzindo maiores porosidades, menores densidades de empacotamento e acomodação de partículas não esféricas no leito, influenciando na perda de carga (Xie; Wang; Shen, 2022). De modo geral, os resultados sugerem o potencial do resíduo de caulim como meio filtrante visando a operação de filtros lentos com carreiras de filtração mais longas.

### 5.5 Avaliação do *Schmutzdecke*

O desenvolvimento do *schmutzdecke* foi avaliado e a microscopia de campo claro permitiu identificar as principais espécies que se desenvolveram em cada filtro lento. Os organismos relacionados ao fitoplâncton foram analisados quantitativamente em nível de espécie, apenas nos casos em que não foi possível identificar a espécie, foi indicado o gênero seguido de sp. (Tabela 10), enquanto os demais foram avaliados de modo qualitativo. As algas formaram o grupo mais significativo no *schmutzdecke*, tanto em número, quanto em diversidade de espécies em ambos os filtros, semelhante aos resultados encontrados em outros estudos (Andreoli; Sabogal-Paz, 2020; Lubarsky *et al.*, 2022; Medeiros *et al.*, 2020; Nasser Fava *et al.*, 2020; Souza Freitas *et al.*, 2021; Terin *et al.*, 2021).

Tabela 10 - Composição e densidade da comunidade fitoplanctônica dos filtros lentos em  $\text{cél ml}^{-1}$  e em porcentagem.

<b>Microrganismo</b>	<b>FL - D</b> ( $\text{cél ml}^{-1}$ )	<b>FL - D</b> (%)	<b>FL - T</b> ( $\text{cél ml}^{-1}$ )	<b>FL - T</b> (%)
<b>Cyanophyceae</b>				
<i>Gleitlerinema splendidum</i>	2291	21,50	7446	22,01
<i>Oscillatoria</i> sp.	N/I	-	19589	57,91
<i>Pseudanabaena galeata</i>	N/I	-	200	0,59
<b>Euglenophyceae</b>				
<i>Trachelomonas volvocina</i>	29	0,27	N/I	-
<b>Bacillariophyceae</b>				
<i>Amphora</i> sp.	N/I	-	29	0,09

Tabela 10 - Composição e densidade da comunidade fitoplanctônica dos filtros lentos em  $\text{cél ml}^{-1}$  e em porcentagem (continuação).

<b>Microrganismo</b>	<b>FL - D</b> ( $\text{cél ml}^{-1}$ )	<b>FL - D</b> (%)	<b>FL - T</b> ( $\text{cél ml}^{-1}$ )	<b>FL - T</b> (%)
<i>Cyclotella</i> sp.	29	0,27	N/I	-
<i>Cymbella</i> sp.	172	1,61	200	0,59
<i>Euptemia</i> sp.	N/I	-	29	0,09
<i>Gomphonema</i> sp.	1146	10,75	458	1,35
<i>Melosira</i> sp.	687	6,45	1375	4,07
<i>Navicula</i> sp.	4497	42,19	1947	5,76
<i>Nitzschia</i> sp.	29	0,27	29	0,09
<i>Pinnularia</i> sp.	29	0,27	29	0,09
<i>Stauroneis</i> sp.	172	1,61	115	0,34
<b>Chlorophyceae</b>				
<i>Chlamydomonas</i> sp.	N/I	-	143	0,42
<i>Chlorella vulgares</i>	1117	10,48	2005	5,93
<i>Eudorina</i> sp.	115	1,08	115	0,34
<i>Desmodesmus opoliensis</i>	115	1,08	115	0,34
<i>Desmodesmus brasilienses</i>	115	1,08	N/I	-
<i>Oocystis</i> sp.	115	1,08	N/I	-
<b>Total</b>	<b>10854</b>	<b>100</b>	<b>33822</b>	<b>100</b>

Nota: N/I: não identificado.

Fonte: Autoria própria (2023)

As algas desempenham um papel importante no desenvolvimento do *schmutzdecke*, pois são consideradas colonizadores primários e, ao se desenvolverem, formam uma malha na camada superior do meio filtrante que ajuda a reter as impurezas (Pompei *et al.*, 2022), melhorando a eficiência de tratamento em filtros lentos. Nakamoto (2014) destaca que as algas são responsáveis por absorver dióxido de carbono, nitratos e fosfatos e produzir oxigênio, durante o processo fotossintético, proporcionando as condições ideais para o desenvolvimento de microrganismos aeróbios. Adicionalmente, algumas espécies de algas

são apontadas na literatura como produtoras de substâncias tóxicas que ajudam a reduzir o número de bactérias na água (Delgado-Gardea *et al.*, 2019).

As cianobactérias (*Cyanophyceae*) foram abundantes nos *schmutzdeckes* dos FL-D e FL-T, sobretudo do gênero *Oscillatoria* sp., corroborando com o estudo de Pompei *et al.* (2022) que identificaram a predominância de *Chlorophyceae* e *Cyanobacteria* ao caracterizarem a comunidade de fitoplâncton presentes nos *schmutzdeckes* de 22 filtros lentos em escala de laboratório, instalados no sudeste do Brasil. Pereira *et al.* (2012) e Terin e Sabogal-Paz (2019) apresentaram resultados promissores ao avaliarem a capacidade de filtros lentos em removerem cianotoxinas da água, indicando que a maior parte das cianobactérias e toxinas presentes no *schmutzdecke*, são, portanto, removidas pelo próprio filtro lento, não causando danos à saúde.

Além das algas e cianobactérias, foram identificados outros microrganismos como microcrustáceos, rotíferos e algumas espécies de protozoários ciliados (*Vorticella* sp.), apresentados na Figura 39. A presença de rotíferos e protozoários no *schmutzdecke* é benéfica, dado que algumas espécies podem melhorar a remoção de bactérias pela interceptação e predação de organismos menores. Naha *et al.* (2022) apontam que a *Vorticella* sp. e *Epistylis* sp. são protozoários tipicamente encontrados em filtros lentos e associados à redução bacteriana. Outros grupos importantes formados pelas bactérias, por exemplo, as bactérias nitrificantes, também são frequentemente encontrados em filtros lentos, porém não são passíveis de identificação por microscopia (Pompei *et al.*, 2017).

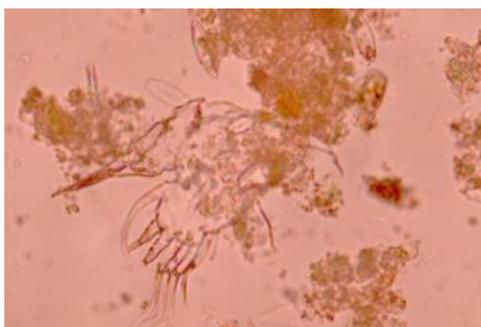
Figura 39 - Exemplos de microrganismos visualizados nas amostras dos *schmutzdeckes* dos filtros lentos.



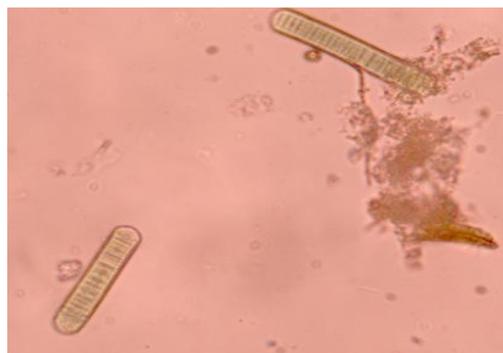
*Navicula* sp.



*Synedra*



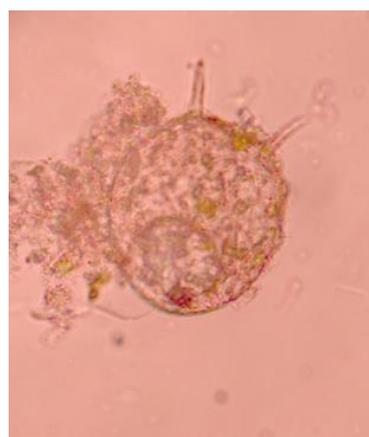
Microcrustáceo



*Oscillatoria* sp.



*Cymbella* sp.



*Chlamydomonas* sp.



*Melosira* sp.



*Stauroneis* sp.

Fonte: Autoria própria (2023)

As espécies identificadas em ambos os filtros lentos (FL-D e FL-T) foram semelhantes em diversidade, porém o FL-T apresentou um número maior de algas filamentosas, especialmente das classes *Cyanophyceae* e *Chlorophyceae*. A semelhança

entre as comunidades microbianas formadas em filtros lentos que recebem a mesma água afluyente também foi identificada por Chen *et al.* (2021). A caracterização do *schmutzdecke* evidenciou o desenvolvimento de uma diversidade de microrganismos e algum grau de relação com a eficiência do tratamento de água nos filtros lentos estudados.

## 5.6 Caracterização do material adsorvente

### 5.6.1 Análise da composição química elementar

A composição química elementar das cascas de arroz vermelho comprovou que o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e o óxido sulfúrico ( $\text{SO}_3$ ) foram os principais componentes encontrados, com percentuais de 79,56 e 10,26, respectivamente (Tabela 11). Outros estudos, a exemplo de Lukman *et al.* (2022), Mohammadpour *et al.* (2021) e Bakdash *et al.* (2020) também relataram elevados teores de  $\text{SiO}_2$  em amostras de casca de arroz utilizadas como adsorventes. Os elevados teores de  $\text{SiO}_2$  tornam as cascas de arroz um bom adsorvente para a remoção de íons metálicos (Kaur *et al.*, 2021). Outros óxidos, como óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) e pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) foram encontrados em menores porcentagens neste estudo.

Tabela 11 - Composição química elementar da casca de arroz vermelho.

<b>Óxidos</b>	<b>Percentual (%)</b>
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	79,56
<b><math>\text{SO}_3</math></b>	10,26
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	2,79
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	2,28
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	2,13
<b><math>\text{P}_2\text{O}_5</math></b>	2,01
<b><math>\text{CaO}</math></b>	0,88
<b><math>\text{CuO}</math></b>	0,10

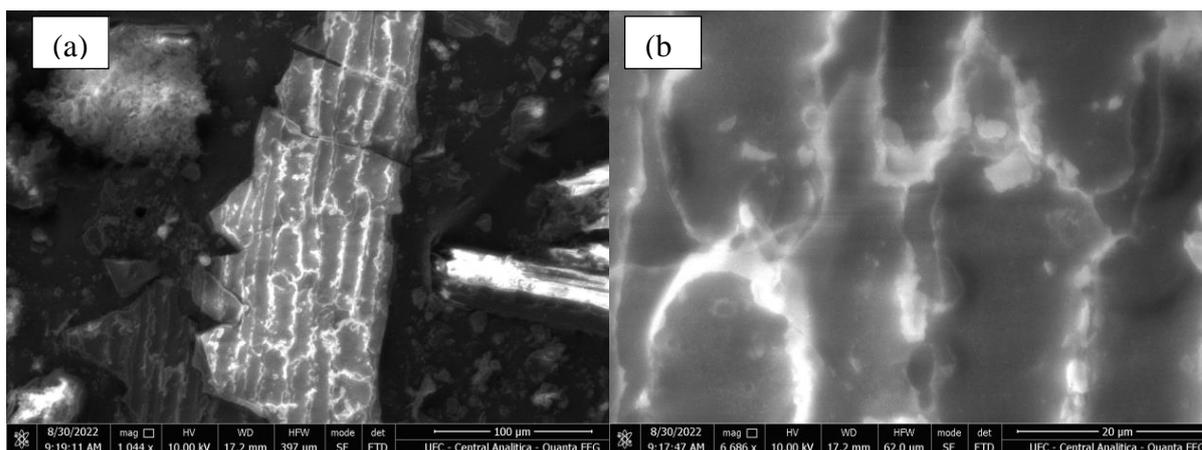
Fonte: Autoria própria (2023)

Em Konneh *et al.* (2021), os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram encontrados em maiores proporções nas cascas de arroz, demonstrando que as propriedades físicas e composições químicas elementares podem ser modificadas em virtude da espécie e da posição geográfica onde a cultura de arroz foi cultivada, corroborando com Sultana *et al.* (2020) e Montalvo-Andía *et al.* (2022). Para Nguyen *et al.* (2019), os adsorventes ricos em  $\text{SiO}_2$  são promissores devido às propriedades peculiares como estrutura porosa e elevada área de contato, desta forma, o elevado teor de  $\text{SiO}_2$  identificado nas cascas de arroz vermelho (Tabela 11) demonstra o seu potencial na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 5.6.2 Análise morfológica

A morfologia da superfície e as características microestruturais das cascas de arroz foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura e as imagens resultantes são mostradas na Figura 40, em micrografias que representam um aumento de 1044x e 6686x.

Figura 40 - Microscopia eletrônica de varredura das cascas de arroz vermelho.



**Nota:** (a) imagem das cascas de arroz vermelho com 1044x de aumento; (b) imagem das cascas de arroz vermelho com 6686x de aumento.

Fonte: Autoria própria (2023).

As micrografias evidenciaram grande heterogeneidade, com partículas de diferentes dimensões e texturas, e uma superfície irregular e rugosa característica da estrutura morfológica das cascas de arroz, conforme literatura (Antil *et al.*, 2022; Daffalla *et al.*, 2022; Yahyaa *et al.*, 2020). Os diferentes tipos de rugosidade e porosidade são distribuídos

em toda a superfície das cascas de arroz e ressaltados nas micrografias pelo contraste de tons claros e escuros, com destaque para as linhas longitudinais identificadas na Figura 40(b). As áreas escuras nas superfícies das cascas de arroz correspondem às aberturas e cavidades dos poros e sulcos, que afetam a capacidade de adsorção (Konneh *et al.*, 2021).

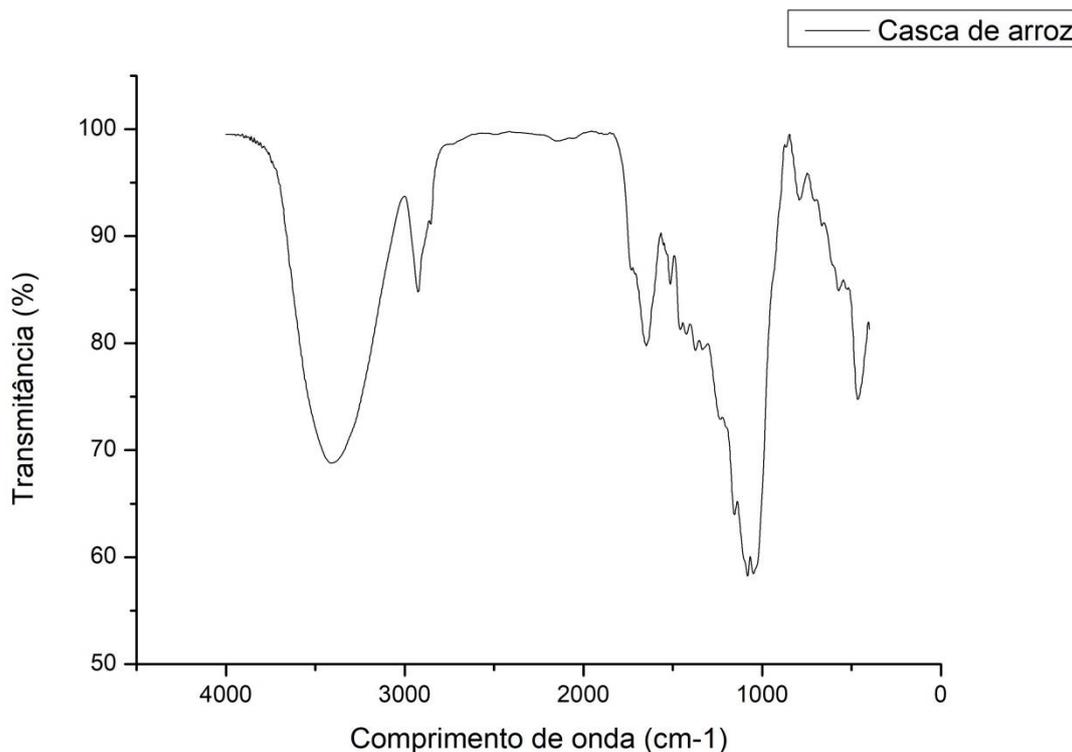
As superfícies porosas e rugosas das cascas de arroz são preenchidas por íons metálicos e outros poluentes orgânicos durante a adsorção e, de acordo com Dan *et al.* (2021), quanto mais rugosa e porosa a casca do arroz, mais cargas negativas estão disponíveis na superfície para os íons metálicos carregados positivamente reagirem e mais eficiente se torna o processo de adsorção. Por este motivo, os resultados encontrados neste estudo sugerem que as cascas de arroz vermelho apresentam morfologia e distribuição dos sulcos e rugosidades adequadas para a adsorção de íons metálicos e corroboram com Azeez *et al.* (2020) e Sultana *et al.* (2020), reforçando o potencial de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  no adsorvente estudado.

### 5.6.3 Espectroscopia no infravermelho

Os grupos funcionais presentes na superfície das cascas de arroz vermelho foram investigados por meio da análise Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e os espectros no infravermelho (IV) médio são apresentados na Figura 41. A análise evidenciou a complexidade dos grupos funcionais presentes na superfície das cascas de arroz vermelho em virtude da presença de vários picos de absorção, destacando-se as absorções nos comprimentos de onda 3414, 2920, 1654, 1080, 1047 e 464  $\text{cm}^{-1}$ .

A absorção na região de 3400-3500  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída por diversos autores aos grupos hidroxilas ( $-\text{OH}$ ) presentes nas cascas de arroz, portanto, neste estudo, o pico amplo identificado em 3414  $\text{cm}^{-1}$  próximo a esta região, é associado a esse grupo e corrobora com Nabieh *et al.* (2021), Konneh *et al.* (2021), Sa Ad *et al.* (2022), Nata *et al.* (2022) e Bai *et al.* (2021). A identificação do grupo hidroxila é importante, pois o mesmo atua como um doador de prótons e é um dos principais responsáveis pela adsorção de íons de metais pesados (Yahyaa *et al.*, 2020), inclusive o  $\text{Cu}^{2+}$  (Saleh *et al.*, 2020).

Figura 41 - Espectro de Infravermelho das cascas de arroz vermelho.



Fonte: Autoria própria (2023).

A presença de grupos metilas ( $-\text{CH}_3$ ) e metilenos ( $-\text{CH}_2-$ ), a partir das vibrações da ligação C-H presentes nesses grupos, pode ser evidenciada pelo pico identificado em  $2920 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 41). Conforme a literatura, os picos identificados entre  $2890\text{-}2950 \text{ cm}^{-1}$  estão associados à celulose, hemicelulose e lignina contidas nas cascas de arroz (Sa Ad *et al.*, 2022; Fernandez-Andrade *et al.*, 2022; Antil *et al.*, 2022).

Por sua vez, os picos identificados em  $1080$  e  $1047 \text{ cm}^{-1}$  referem-se à absorção da vibração de alongamento assimétrico de Si-O, que de acordo com Hummadi *et al.* (2022), Konneh *et al.* (2021), Bai *et al.* (2021) e Olusegun e Mohallem (2019) ocorre tipicamente entre  $830$  e  $1110 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que os picos entre  $1226$  e  $1737 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos grupos carboxila ( $-\text{COOH}$ ) e carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), conforme Collivignarelli *et al.* (2022) e Zafar *et al.* (2022). A identificação dos picos e dos principais grupos funcionais presentes nas superfícies das cascas de arroz vermelho foi importante, pois comprova a presença de grupos funcionais de alta afinidade com o  $\text{Cu}^{2+}$ , sugerindo que a adsorção é tecnicamente viável e que esses grupos funcionais podem estar envolvidos no processo de adsorção.

### 5.7 Isotermas de adsorção

Os valores médios de pH para as soluções e para as amostras resultantes do ensaio de isotermas de adsorção são apresentados na Tabela 12. O pH da solução é um fator importante no processo de adsorção de íons metálicos bivalentes, como o  $\text{Cu}^{2+}$ , pois influencia na precipitação e na ligação do metal à superfície do adsorvente (Almanassra *et al.*, 2022; Roha *et al.*, 2021).

Tabela 12 - pH antes e após os ensaios de isotermas de adsorção.

<b>Solução</b>	<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
1 mg L <sup>-1</sup>	4,57 ± 0,02	6,34 ± 0,24
2 mg L <sup>-1</sup>	4,27 ± 0,17	6,34 ± 0,19
4 mg L <sup>-1</sup>	4,25 ± 0,12	6,36 ± 0,12
8 mg L <sup>-1</sup>	4,29 ± 0,04	6,24 ± 0,01
16 mg L <sup>-1</sup>	4,24 ± 0,02	6,17 ± 0,04
32 mg L <sup>-1</sup>	4,16 ± 0,01	6,07 ± 0,04
64 mg L <sup>-1</sup>	4,07 ± 0,01	5,93 ± 0,01
128 mg L <sup>-1</sup>	4,08 ± 0,08	4,90 ± 0,04

**Nota:** Os valores de pH são apresentados em média ± desvio padrão dos ensaios realizados em triplicata.

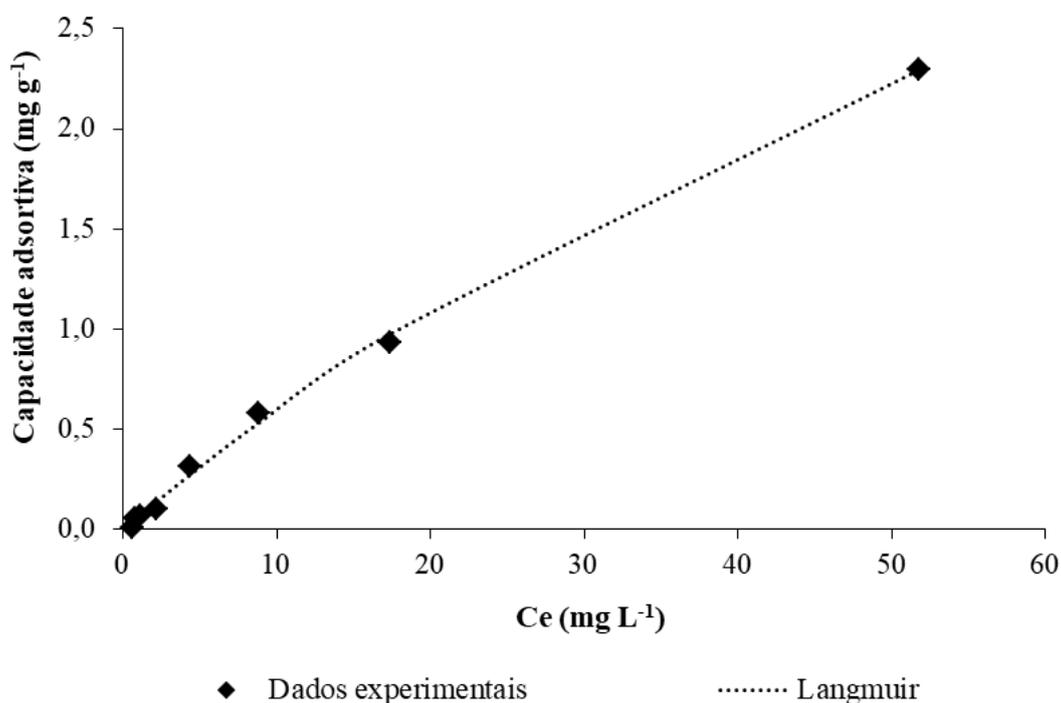
Fonte: Autoria própria (2023)

Para Bar, Mitra e Das (2021), a precipitação de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  pode ocorrer em pH maior que 6, tornando o processo uma espécie de combinação de precipitação e adsorção, reduzindo assim a eficiência de remoção e comprometendo a avaliação do adsorvente. Por outro lado, em pH entre 4 e 5, como empregado nesta pesquisa, têm sido encontradas máximas eficiências de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  nos estudos de Nata *et al.* (2022) e Roha *et al.* (2021). Percebe-se que ocorreu uma elevação nos valores de pH após os ensaios de adsorção e o tempo de agitação, que pode ser atribuído às propriedades das cascas de arroz vermelho que apresentam pH básico (Minami, 1995).

Nas Figura 42 e Figura 43 são apresentados os dados experimentais ajustados às isotermas de *Langmuir* e *Freundlich*, respectivamente, bem como as eficiências de remoção para as concentrações de 1 mg L<sup>-1</sup>; 2 mg L<sup>-1</sup>; 4 mg L<sup>-1</sup>; 8 mg L<sup>-1</sup>; 16 mg L<sup>-1</sup>; 32

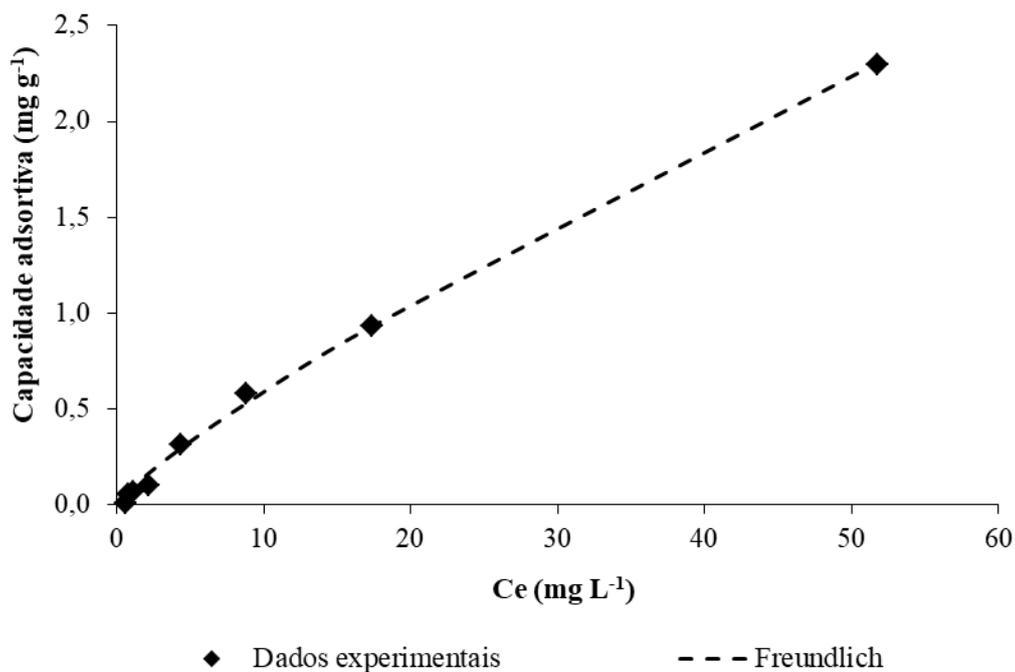
mg L<sup>-1</sup>; 64 mg L<sup>-1</sup>; 128 mg L<sup>-1</sup> na Figura 44. De acordo com as Figura 42 e Figura 43, a capacidade adsortiva máxima obtida experimentalmente foi de 2,30 mg g<sup>-1</sup>, semelhante ao estudo de Subramaniam, Khan e Ibrahim (2006) que também empregaram as cascas de arroz *in natura* em processos adsortivos. Atta *et al.* (2022) encontraram a capacidade máxima adsortiva de 3,985 mg g<sup>-1</sup> ao avaliarem o potencial das cascas de arroz *in natura* para a adsorção de ciprofloxacina, após submeter 100 mL de solução de ciprofloxacina, com concentrações iniciais de 5 a 100 mg L<sup>-1</sup>, a uma agitação de 150 rpm por tempo máximo de 180 min. Em outro estudo, Roha *et al.* (2021) avaliaram a eficiência de uma mistura de adsorventes compostos por carvões ativados à base de cascas de arroz, em detrimento da adsorção com cascas de arroz *in natura*, para a remoção dos metais Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>. Os autores relataram que as cascas de arroz *in natura* apresentaram a capacidade de adsorção máxima de 0,27 mg g<sup>-1</sup> para o Cu<sup>2+</sup>.

Figura 42 - Dados experimentais ajustados à isoterma de *Langmuir*.



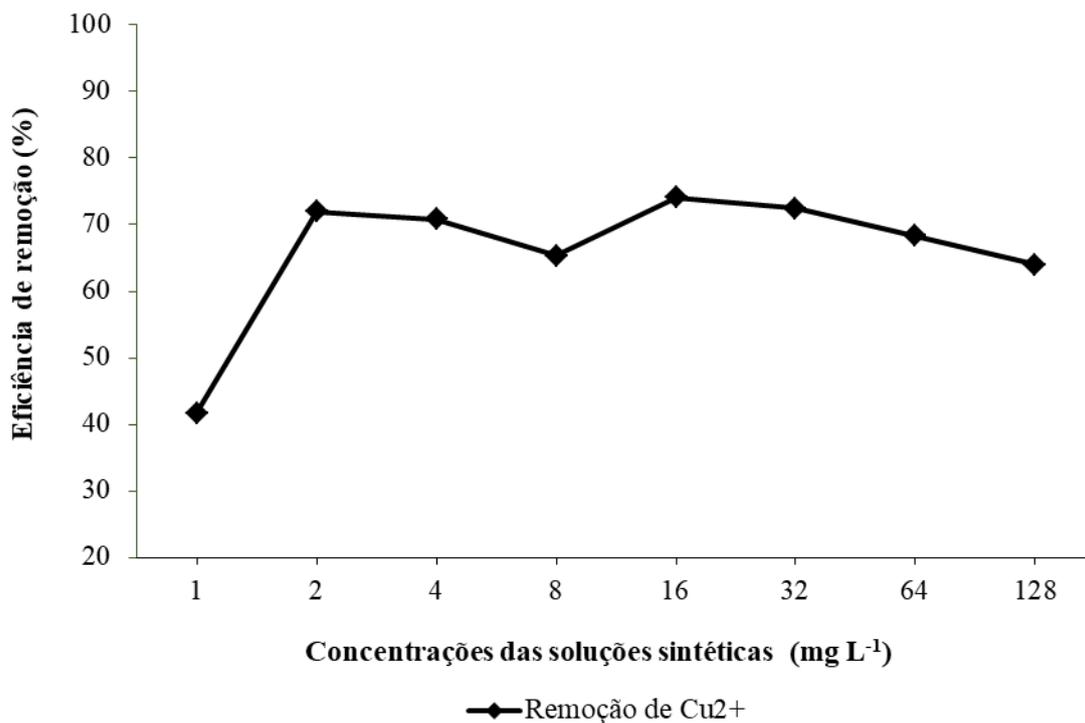
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 43 - Dados experimentais ajustados à isoterma de *Freundlich*.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 44 - Eficiências de remoção nas diferentes concentrações.



Fonte: Autoria própria (2023)

As eficiências de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  variaram de 41,74%, na concentração de 1 mg  $\text{L}^{-1}$ , a 74,08%, obtida na concentração de 16 mg  $\text{L}^{-1}$ . Na Figura 44, percebe-se que as eficiências de remoção apresentaram uma tendência de crescimento entre os pontos experimentais iniciais, seguidas por um decréscimo nas concentrações seguintes, com exceção da concentração de 16 mg  $\text{L}^{-1}$ . O decréscimo na eficiência de remoção identificado nas concentrações mais elevadas pode ser atribuído à redução no número de sítios ativos gradativamente ocupados pelo  $\text{Cu}^{2+}$  até o equilíbrio (Singh *et al.*, 2023), uma vez que o equilíbrio é atingido, a remoção diminui devido à falta de sítios ativos disponíveis (Zafar *et al.*, 2022; Montalvo-Andía *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2022).

Neste estudo, a eficiência na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  reduziu de 74,08% para 63,98%, quando a concentração da solução aumentou de 16 mg  $\text{L}^{-1}$  para 128 mg  $\text{L}^{-1}$ . Uma redução mais acentuada foi encontrada no estudo de Mohammadpour *et al.* (2021) que utilizaram as cascas de arroz *in natura* para remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , os autores relataram que as eficiências diminuíram de 88% e 81,6% para 20% e 18%, respectivamente, quando as concentrações aumentaram de 10 mg  $\text{L}^{-1}$  para 50 mg  $\text{L}^{-1}$ .

Outros estudos realizaram tratamentos térmicos e químicos nas cascas de arroz e obtiveram eficiências mais altas de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e outros íons metálicos (Babazad *et al.*, 2021; Nata *et al.*, 2022; Priya *et al.*, 2021; Tsai; Lin; Huang, 2021), porém os tratamentos térmicos e químicos elevam os custos do adsorvente (Atta *et al.*, 2022).

Os coeficientes e os critérios de ajustes para os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* são mostrados nas Tabela 13 e Tabela 14. Conforme os dados apresentados, percebe-se que ambos os modelos, *Langmuir* e *Freundlich*, adequaram-se bem aos resultados experimentais, pois os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram superiores a 0,99 e o teste F ( $F_{\text{cal}} > F_{\text{tab}}$ ) indica que os modelos foram estatisticamente significativos e preditivos ao intervalo de confiança de 95%. No entanto, sugere-se que os dados experimentais apresentaram melhor ajuste ao modelo de *Langmuir*, com valor de  $R^2$  de 0,999. De acordo com esse modelo, a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  ocorreu na camada externa das cascas de arroz vermelho, com a formação de uma monocamada de íons na superfície homogênea do adsorvente (Liu *et al.*, 2022; Syauqiah *et al.*, 2022; Ndekei *et al.*, 2021).

Tabela 13 - Coeficientes e os critérios de ajustes para os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cascas de arroz vermelho.

Modelo	Coeficientes	Valores estimados	p-valor	R <sup>2</sup>
<i>Langmuir</i>	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0090	0,0373	0,999
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,1935		
<i>Freundlich</i>	$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0871	0,0373	0,998
	$N$	0,8300		

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 14 - Análise de variância dos modelos de *Langmuir* e *Freundlich* para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cascas de arroz vermelho.

Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	Teste F (F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub> )	p - valor
<i>Langmuir</i>	Regressão	6,5966	2	3,2983	496,97	0,0000
	Residual	0,0077	6	0,0013		
	Total	6,6043	8			
<i>Freundlich</i>	Regressão	6,5941	2	3,2971	376,74	0,0000
	Residual	0,0102	6	0,0017		
	Total	6,6043	8			

Fonte: Autoria própria (2023)

A capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ), estimada pelo modelo de *Langmuir*, descreve a saturação da monocamada em condições de equilíbrio e foi estimada em 7,19 mg g<sup>-1</sup>. Yanaka *et al.* (2021) avaliaram a utilização de cascas de arroz *in natura* na remoção dos metais  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , encontrados em efluentes e em corpos hídricos próximos às áreas de drenagem de uma mina, e obtiveram um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de *Langmuir*, com  $R^2 = 0,9878$ , para o  $\text{Cu}^{2+}$ . Lv *et al.* (2023) empregaram as cascas de arroz como material de suporte para sintetizar polímeros adsorventes com alto potencial para a eliminação de  $\text{Cu}^{2+}$  da água de um lago e encontraram  $q_{max}$  de 87,8 mg g<sup>-1</sup>, com ajuste dos dados experimentais ao modelo de *Langmuir*. Outros autores usaram as cascas de arroz em processos adsorptivos e obtiveram bons ajustes dos dados experimentais ao modelo de *Langmuir* (Liu *et al.*, 2023; Lv *et al.*,

2020; Malik *et al.*, 2020; Montalvo-Andía *et al.*, 2022; Ndekei *et al.*, 2021; Tan; Nguyen, 2021).

O  $KL$  é a constante isotérmica de *Langmuir* e está ligada à área superficial e à porosidade do adsorvente, também indica o grau de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, refletindo a energia de adsorção. Para Nandiyanto *et al.* (2023), um valor alto de  $KL$  sugere uma ligação forte entre o adsorvato e o adsorvente, enquanto um valor baixo indica uma ligação fraca. Em seu estudo, foram obtidos valores negativos para  $KL$  (-0,138, -0,04 e -0,213), ao avaliarem cascas de arroz *in natura* de diferentes tamanhos (74, 177 e 500  $\mu\text{m}$ ) na adsorção de cúrcuma, sugerindo uma ligação fraca entre o adsorvente e o adsorvato.

Em outros estudos foram relatados valores de  $KL$  superiores ao desta pesquisa, em Singh *et al.* (2023) o  $KL$  foi de 0,3303 para as cascas de arroz tratadas com HCl na remoção de arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ), e Montalvo-Andía *et al.* (2022) encontraram os valores de 0,237 e 0,393 ao utilizarem as cascas de arroz *in natura* e modificadas quimicamente com NaOH na adsorção de cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Liu *et al.* (2022) ressaltaram que o tamanho e a porosidade do adsorvente estão relacionados com a constante  $KL$ , indicando que maior área superficial e volume de poros podem produzir maiores valores de coeficientes e capacidades de adsorção.

A partir dos parâmetros obtidos pelo modelo de *Langmuir*, apresentados na Tabela 13, foram determinados os fatores de separação ( $RL$ ) para as diferentes concentrações iniciais de  $\text{Cu}^{2+}$  adotadas neste estudo (1  $\text{mg L}^{-1}$ , 2  $\text{mg L}^{-1}$ , 4  $\text{mg L}^{-1}$ , 8  $\text{mg L}^{-1}$ , 16  $\text{mg L}^{-1}$ , 32  $\text{mg L}^{-1}$ , 64  $\text{mg L}^{-1}$ , 128  $\text{mg L}^{-1}$ ). Os resultados foram resumidos na Tabela 15 e confirmam que o processo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz *in natura* foi favorável (Almanassra *et al.*, 2022; Zafar *et al.*, 2022), conforme indicam os valores de  $RL$  entre  $0 < RL < 1$ , embora os valores tenham reduzido com a elevação da concentração da solução.

Tabela 15 - Fatores de separação ( $RL$ ).

Concentração	$RL$
1 $\text{mg L}^{-1}$	0,99
2 $\text{mg L}^{-1}$	0,97
4 $\text{mg L}^{-1}$	0,97

Tabela 15 - Fatores de separação (*RL*) (continuação).

<b>Concentração</b>	<b><i>RL</i></b>
8 mg L <sup>-1</sup>	0,95
16 mg L <sup>-1</sup>	0,87
32 mg L <sup>-1</sup>	0,78
64 mg L <sup>-1</sup>	0,67
128 mg L <sup>-1</sup>	0,44

Fonte: Autoria própria (2023)

Em seus estudos, Zafara *et al.* (2022) e Roha *et al.* (2021) obtiveram dados experimentais que melhor se ajustaram ao modelo de isoterma de *Freundlich*, indicando que o adsorvente possui uma superfície heterogênea composta por vários tipos de locais de adsorção. De acordo com este ponto de vista, a quantidade adsorvida é a soma da adsorção em todos os locais até que a energia de adsorção diminua exponencialmente no final do processo de adsorção, podendo ser aplicado à adsorção em multicamadas (Chen *et al.*, 2022).

O *K<sub>f</sub>* é a constante de *Freundlich* e indica a capacidade de adsorção, enquanto o parâmetro *n* indica as condições de adsorção, como intensidade ou heterogeneidade da superfície do adsorvente. A análise do *n* para a adsorção de Cu<sup>2+</sup> nas cascas de arroz vermelho sugeriu que a adsorção teria sido um processo desfavorável. Ndekei *et al.* (2021) e Atta *et al.* (2022) encontraram valores de *n* entre 1 e 10, ao utilizarem o biocarvão de cascas de arroz e as cascas de arroz *in natura* na remoção de metais pesados e ciprofloxacina, respectivamente, indicando que os processos foram favoráveis.

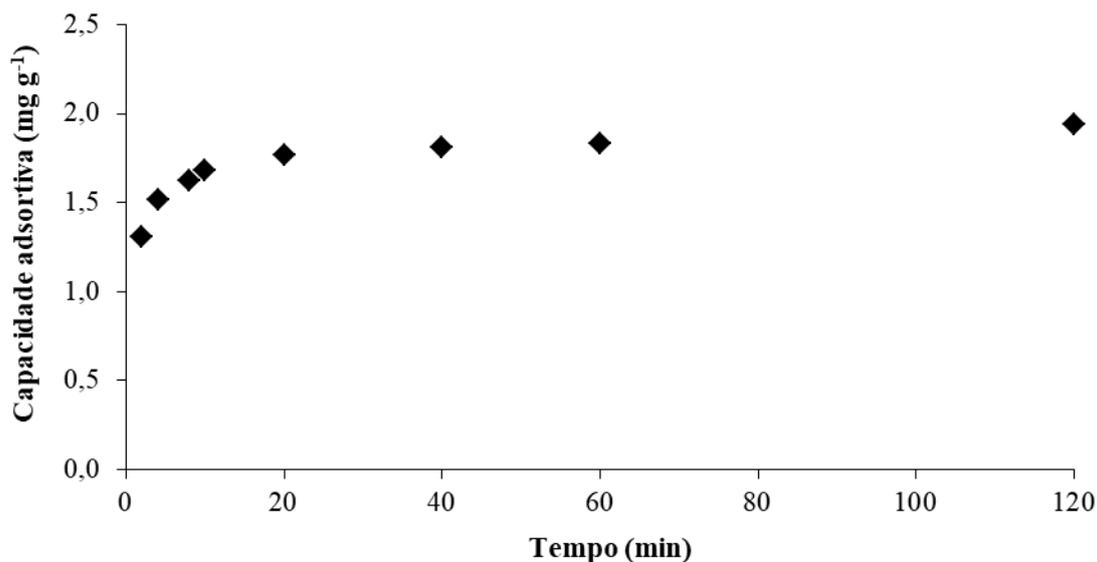
Com base na análise das isotermas de adsorção, pôde-se verificar que as cascas de arroz vermelho *in natura* são potenciais adsorventes para a remoção de Cu<sup>2+</sup>, visto que a capacidade de adsorção foi superior às capacidades de outros biossorventes não modificados relatados na literatura, a exemplo das sementes de *moringa* e *okara* (0,450 e 0,800 mg g<sup>-1</sup>) (Honorato *et al.*, 2022), o mesocarpo do coco babaçu (0,59 mg g<sup>-1</sup>) (Do Nascimento; De Oliveira; Leite, 2019) e as cascas de milho (1,21 mg g<sup>-1</sup>) (Duru; Nnabuchi; Duru, 2019), além disso, o processo de adsorção foi favorável, especialmente em concentrações mais baixas, tipicamente encontradas em corpos hídricos. Portanto, as cascas de arroz vermelho podem ser úteis na remoção do Cu<sup>2+</sup> em água potável, reduzindo

o risco de contaminação e doenças relacionadas ao consumo prolongado de água contendo o metal.

### 5.8 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho, em solução sintética de concentração inicial igual a  $128 \text{ mg L}^{-1}$ , é mostrada na Figura 45. O pH inicial da solução e o pH das amostras foram menores que 6, semelhante ao apresentado na subseção 5.8, acerca da análise de isotermas de adsorção e são especificados no Apêndice D. Na Figura 45, é possível verificar que a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta rapidamente durante os minutos iniciais do processo de adsorção até atingir  $1,69 \text{ mg g}^{-1}$  aos 10 min, o equilíbrio é então alcançado aos 20 min, quando a curva dos pontos experimentais atinge um platô ou fase estacionária. Posteriormente, a capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  aumenta lentamente e torna-se constante até o final de  $1,94 \text{ mg g}^{-1}$  alcançado após 120 min.

Figura 45 - Quantidade de  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvido da solução sintética em função do tempo.



Fonte: Autoria própria (2023)

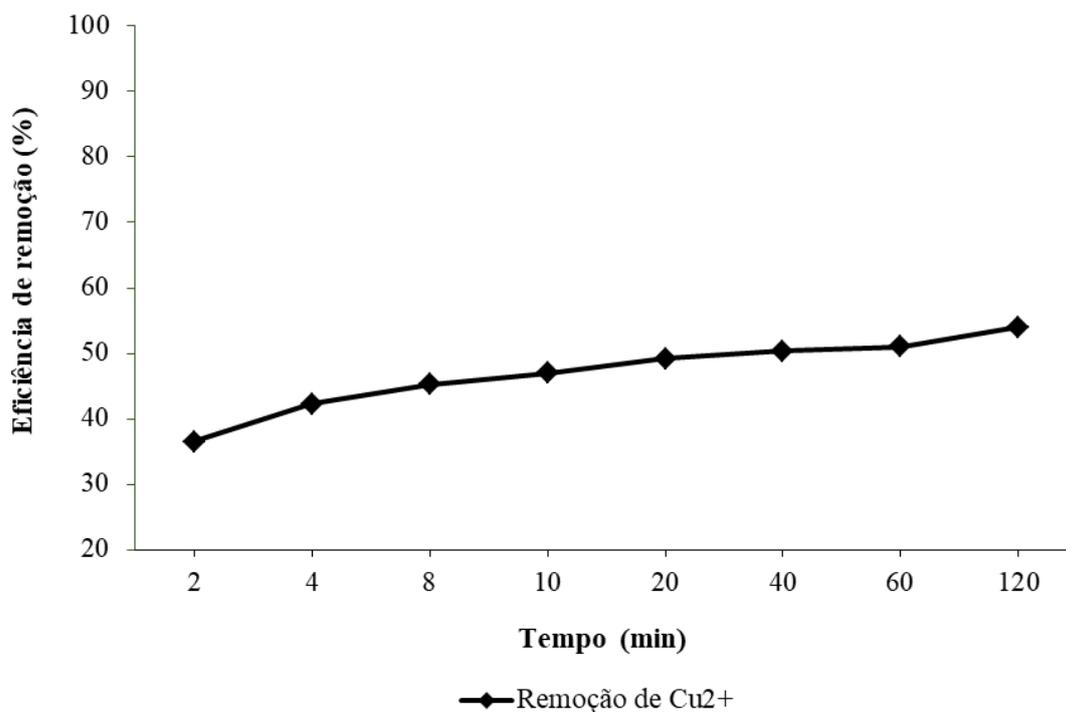
A rápida adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ , observada nos minutos iniciais, pode ser explicada pelo grande número de sítios ativos disponíveis nas cascas de arroz vermelho, que foram sendo

continuamente ocupados pelos íons de  $\text{Cu}^{2+}$  presentes na solução. Em certo ponto, o equilíbrio foi atingido e nenhuma variação significativa na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  foi observada com o decorrer do tempo de contato. Zafar *et al.* (2020) sugerem que a adsorção ocorre lentamente após o equilíbrio, pois os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  movem-se para os poros internos presentes nas cascas de arroz, uma vez que os sítios ativos de superfície foram ocupados. A rápida adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho e o menor tempo de equilíbrio são características favoráveis para a aplicação em sistemas reais de tratamento, indicando que uma maior quantidade de água pode ser tratada em cada intervalo de tempo, reduzindo eventualmente o custo operacional e o tempo de operação dos sistemas (Gupta *et al.*, 2021).

A Figura 46 indica que nos primeiros 2 min, a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  alcançou 37%, aproximadamente. Em 20 min, a remoção passou a ser em torno de 50%, correspondendo a um incremento de 13% em relação aos 2 min iniciais. Em 20 min, a cinética de adsorção atinge o equilíbrio, e entre 20 e 120 min foi observado um aumento menor que 4% na remoção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  da solução. Corroborando com os dados apresentados, Zafar *et al.* (2022) relataram remoções variando de 33 a 62% no intervalo de 16 min de tempo de contato, entre as cascas de arroz *in natura* e uma solução de água residuária sintética contendo íons de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Roha *et al.* (2021) empregaram as cascas de arroz *in natura*, com diâmetro médio de 2 mm, na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em uma solução multielementar. Após submeter 2 g de adsorvente e 50 mL da solução multielementar a uma agitação de 150 rpm, durante 120 min, os autores identificaram uma rápida remoção dos metais e o tempo de equilíbrio foi atingido em 20 min. Nesse ponto, 51% do  $\text{Cu}^{2+}$ , 43% do  $\text{Cd}^{2+}$  e 53% do  $\text{Pb}^{2+}$  tinham sido removidos da solução.

A adsorção física ou fisiossorção pode ser o mecanismo predominante para a rápida remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  no início da adsorção, nesse mecanismo, os íons são adsorvidos na superfície do adsorvente devido à disponibilidade de sítios ativos. Em contrapartida, a remoção lenta de íons metálicos provavelmente está relacionada à quimissorção, na qual os íons são adsorvidos por difusão intrapartícula em microporos e na superfície interior do adsorvente (Ahmad *et al.*, 2018; Montalvo-Andía *et al.*, 2022).

Figura 46 - Eficiência de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  em função do tempo.

Fonte: Autoria própria (2023)

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram aplicados e os coeficientes e critérios de ajustes são mostrados nas Tabelas 16 e 17, os dados ajustados são mostrados nas Figuras 47 e 48. De acordo com os dados apresentados, ambos os modelos foram estatisticamente significativos e preditivos ao intervalo de confiança de 95%, pelo teste F ( $F_{cal} > F_{tab}$ ). No entanto, sugere-se que a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, visto o maior valor de  $R^2$  (0,9784) e a maior proximidade entre os valores de  $q_e$  estimado pelo modelo e o  $q_{exp}$ , obtido experimentalmente ( $q_e = 1,87 \text{ mg g}^{-1}$  e  $q_{exp} = 1,94 \text{ mg g}^{-1}$ ).

Tabela 16 - Coeficientes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cascas de arroz vermelho.

Modelo	Coefficientes	Valores estimados	$R^2$
Pseudo primeira ordem	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	1,7388	0,9028
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,6347	

Tabela 16 - Coeficientes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cascas de arroz vermelho (continuação).

Modelo	Coefficientes	Valores estimados	R <sup>2</sup>
Pseudo segunda ordem	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,8672	0,9784
	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,5783	

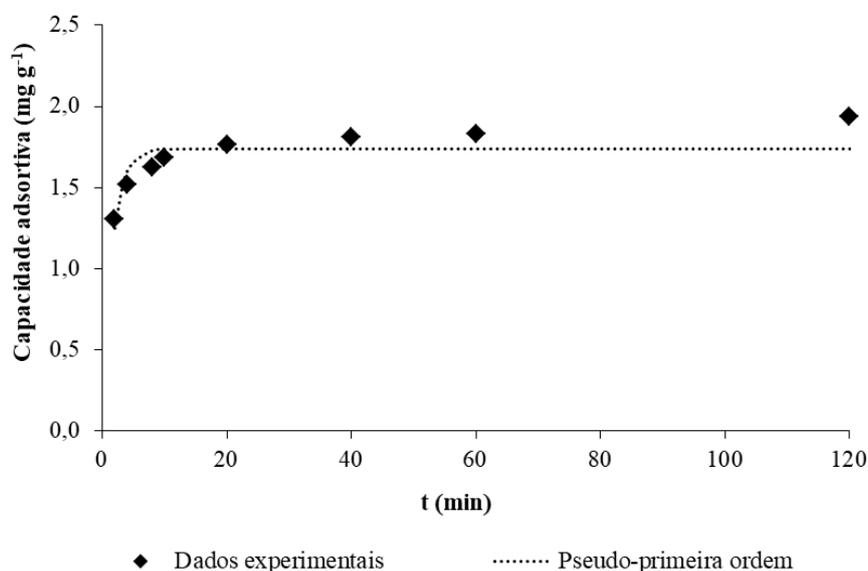
Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 17 - Análise de variância dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cascas de arroz vermelho.

Modelo	Fonte de variação	Soma dos quadrados	GL	Média quadrática	Teste F (Fcal/Ftab)	p - valor
Pseudo-primeira ordem	Regressão	19,1973	2	9,5986	215,71	0,00
	Residual	0,0384	5	0,0077		
	Total	19,2357	7			
Pseudo-segunda ordem	Regressão	22,9796	2	11,4898	1119,71	0,00
	Residual	0,01198	6	0,0020		
	Total	22,9916	8			

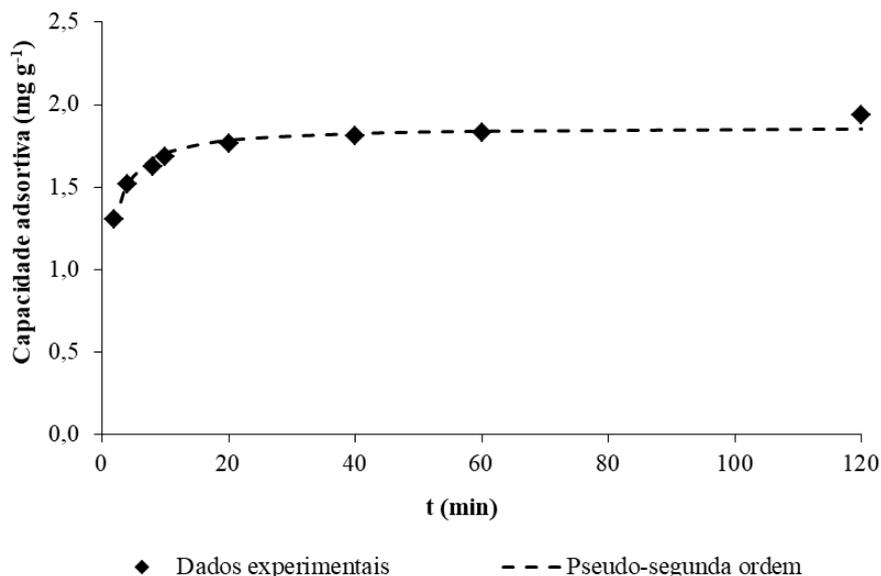
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 47 - Dados experimentais ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 48 - Dados experimentais ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem.



Fonte: Autoria própria (2023)

O modelo de pseudo-segunda ordem pressupõe que a etapa limitante da velocidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho pode ter sido a adsorção química ou quimiossorção. De acordo com esse modelo, os íons metálicos aderem à superfície do adsorvente formando uma ligação química, geralmente covalente (Montalvo-Andía *et al.*, 2022), envolvendo o compartilhamento ou troca de elétrons (Hu; Pang; Wang, 2021), ademais, o processo de adsorção depende diretamente da capacidade de adsorção do adsorvente (Zhao; Sun; Ray, 2022).

Autores como Liu *et al.* (2023), Lv *et al.* (2023), Singh *et al.* (2023), Almanassra *et al.* (2022) e Ndekei *et al.* (2021) também observaram bons ajustes dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem, ao aplicarem as cascas de arroz na remoção de íons metálicos, indicando a formação da ligação química entre o adsorvente e os íons em estudo. Enquanto que Nata *et al.* (2022) e Quansah *et al.* (2020) tiveram os dados experimentais melhor ajustados ao modelo de pseudo-primeira ordem, sugerindo que a adsorção em cascas de arroz modificadas termicamente envolveu o mecanismo de difusão externa ou intrapartícula.

A constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) foi estimada em  $0,5783 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . O  $k_2$  está diretamente relacionado à taxa de adsorção e sua avaliação é especialmente importante na comparação de processos adsorptivos envolvendo

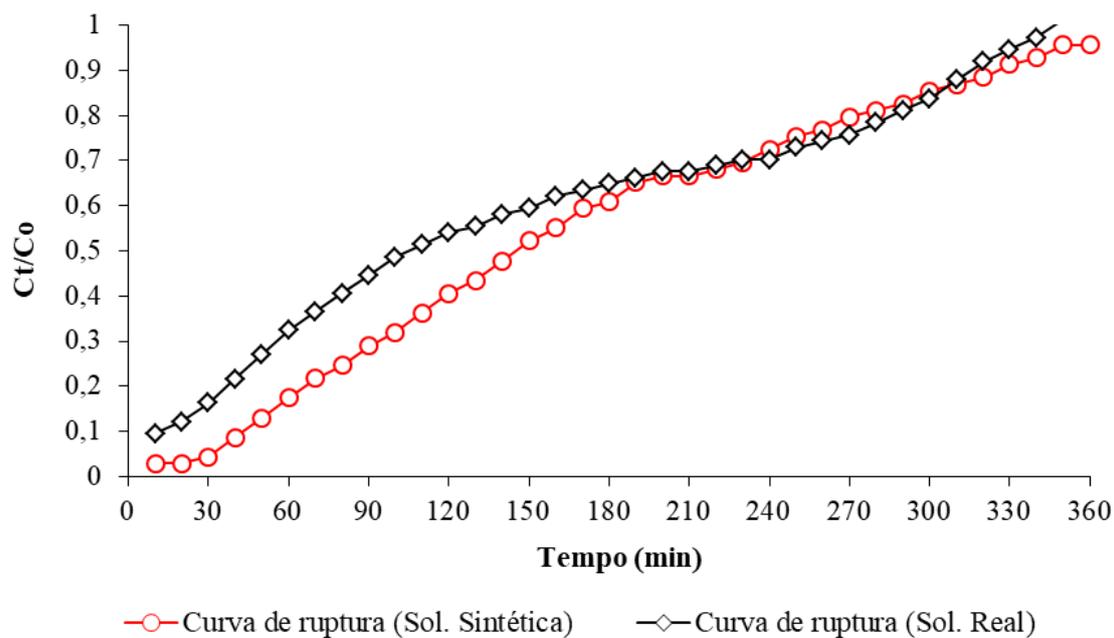
diferentes adsorvatos ou adsorventes, pois quanto maior for a constante cinética  $k_2$ , mais rápida será a reação entre adsorvato e adsorvente (Raulino, 2016). Valores superiores para o  $k_2$  foram relatados nos trabalhos de Atta *et al.* (2022) e Montalvo-Andia *et al.* (2022) ao empregarem cascas de arroz *in natura* na adsorção de ciprofloxacina e cádmio, respectivamente. Zafar *et al.* (2022) avaliaram a remoção de íons de  $\text{Cu}^{2+}$ , de uma solução de concentração inicial mais baixa que a utilizada nesta pesquisa, empregando como adsorvente as cascas de arroz *in natura*, em seu tamanho natural, sem qualquer etapa de trituração ou peneiramento, e obtiveram bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem com  $k_2$  estimado em  $2,45 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

A análise da cinética de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho forneceu informações relevantes acerca do desempenho do adsorvente estudado e indicou que o equilíbrio foi atingido em um intervalo de tempo relativamente curto e, com o ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-segunda ordem, pode-se inferir que a quimiossorção é o principal mecanismo que controla a velocidade do processo de adsorção.

### 5.9 Coluna de adsorção em leito fixo em escala de laboratório

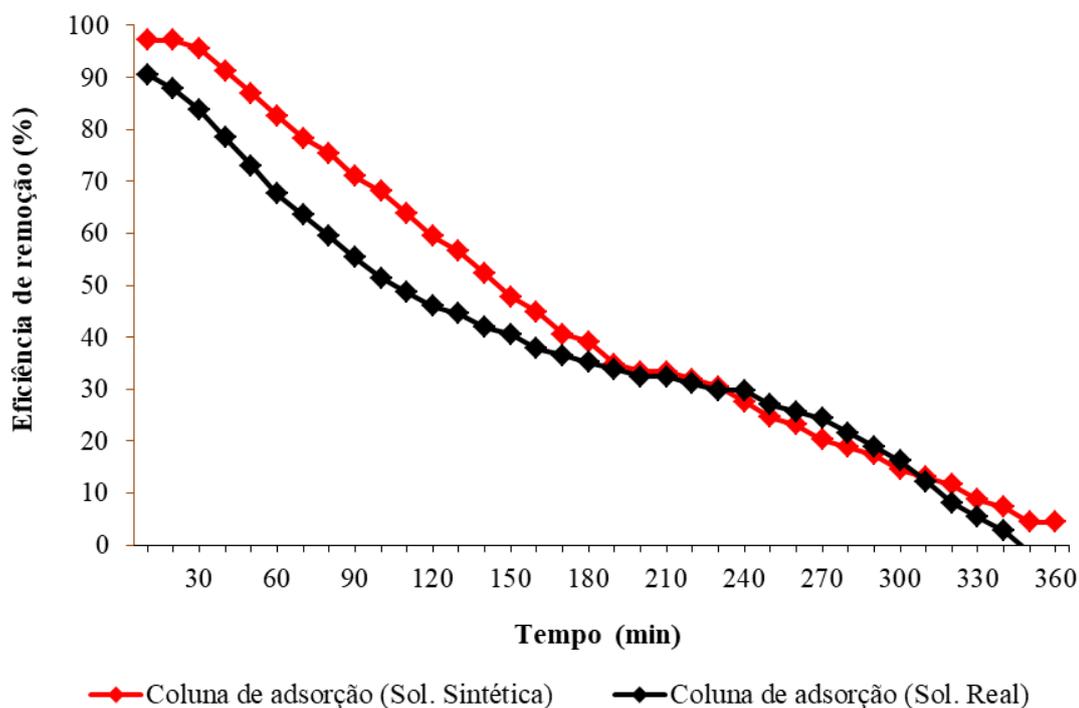
A coluna de adsorção em leito fixo em escala de laboratório foi avaliada pelas curvas de ruptura elaboradas para a solução sintética e para a solução real, como mostrado na Figura 49. A aplicação da solução sintética foi importante, pois alguns dos aspectos físico-químicos e fundamentais da adsorção só podem ser elucidados em condições controladas. Por outro lado, é importante aplicar a solução real, pois um adsorvente pode ser excelente em estudos de laboratório com soluções sintéticas, mas muitas vezes ineficiente em casos reais (Dotto; Mckay, 2020).

Figura 49 - Curvas de ruptura para as soluções sintética e real na concentração de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 50 - Eficiência de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  na coluna de adsorção em leito fixo em escala de bancada para as soluções sintética e real na concentração de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ .



Fonte: Autoria própria (2023)

Como pode ser observado na Figura 50, a eficiência de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  começa em 97% e 90% para as soluções sintética e real, respectivamente, nos primeiros 10 minutos de operação da coluna de adsorção em leito fixo em escala de laboratório, reduzindo lentamente para 47% e 40 % aos 150 minutos e para 14% e 16% aos 300 minutos, em direção à saturação do leito de cascas de arroz vermelho *in natura* com os íons de  $\text{Cu}^{2+}$ , aos 320 e 310 minutos quando a eficiência de remoção atinge 10%. Cabe ressaltar que a concentração inicial de ambas as soluções foi de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  e que já foi relatado na literatura que a eficiência de remoção reduz lentamente em colunas de adsorção operadas com soluções de baixas concentrações iniciais, pois a razão dos sítios ativos na superfície do adsorvente para os íons metálicos totais na solução é alta (Daghbandan; Souraki; Zadeh, 2021).

As curvas de ruptura (Figura 49) não apresentaram o formato clássico em ‘S’, para ambas as soluções empregadas. O formato mais alongado das curvas pode ser atribuído à baixa concentração inicial com a qual a coluna de leito fixo em escala de laboratório foi alimentada, pois em gradientes de concentração mais baixos, o transporte de íons de  $\text{Cu}^{2+}$  na superfície e nos poros das cascas de arroz vermelho ocorre lentamente devido a reduções nos coeficientes de difusão e/ou transferência de massa (Dong *et al.*, 2019; Saha *et al.*, 2021; Saravanan *et al.*, 2022; Yahya *et al.*, 2020;). Para Sazali, Harunet e Sazali (2020), quanto maior a concentração inicial de íons, mais acentuado será o formato da curva de ruptura, devido à diminuição do fluxo de transferência de massa da solução para a superfície adsorvente à medida que a força motriz se torna mais fraca.

A partir das curvas de ruptura foram determinados os valores dos volumes e tempos de ruptura e exaustão e estimados os parâmetros  $t_x$  (tempo para o estabelecimento da ZTM),  $t_f$  (tempo necessário para formação inicial da ZTM),  $t_\delta$  (tempo necessário para mover a ZTM na coluna), capacidade de remoção no ponto de ruptura ( $q_b$ ), capacidade de remoção no equilíbrio ( $q_e$ ), o percentual de saturação da coluna ( $\%S$ ) e a taxa de uso do adsorvente ( $UR$ ), mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 - Parâmetros  $t_x$ ,  $t_f$ ,  $t\delta$ ,  $q_b$ ,  $q_e$ ,  $\%S$  e  $UR$  da coluna de leito fixo em escala de laboratório.

Parâmetro	Unidade	Sintética	Real
Tempo de ruptura ( $t_b$ )	min	90	50
Volume de ruptura ( $V_b$ )	ml	1.170	650
Tempo de exaustão ( $t_x$ )	min	320	310
Volume de exaustão ( $V_x$ )	mL	4.160	4.030
TDH	min	2,71	2,71
Tempo para estabelecimento da ZAP ( $t_x$ )	min	320	310
Tempo necessário para mover a ZAP ( $t\delta$ )	min	230	260
Capacidade de remoção no ponto de ruptura ( $q_b$ )	mg g <sup>-1</sup>	0,62	0,28
Capacidade de remoção no equilíbrio ( $q_e$ )	mg g <sup>-1</sup>	1,28	1,12
Percentual de saturação ( $\%S$ )	%	83	79
Taxa de uso do adsorvente ( $UR$ )	g L <sup>-1</sup>	9,74	17,53

**Nota:** Sintética e real se referem às soluções preparadas com água deionizada e água tratada pelo FL-T, respectivamente, conforme subseção 4.2.4.

Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com os valores da Tabela 18, ao empregar a solução real houve uma redução no tempo e no volume de ruptura. Importante enfatizar que o tempo de ruptura se refere ao tempo necessário para ser verificada a concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup> na solução efluente da coluna de adsorção de leito fixo em escala de laboratório, representando o limite máximo estabelecido para água potável (Brasil, 2021). De modo semelhante, a solução real tende a atingir o ponto de saturação do leito adsorvente de cascas de arroz vermelho mais rapidamente, quando comparado à solução sintética, já que nas águas naturais podem coexistir íons e sais dissolvidos que podem competir com o Cu<sup>2+</sup> pelos sítios ativos das cascas de arroz vermelho e ter uma forte influência na capacidade de adsorção (Dong *et al.*, 2019; Katiyar *et al.*, 2021).

A análise do desempenho da coluna de adsorção está bastante relacionada com os parâmetros da zona de transferência de massa (ZTM), apresentados na Tabela 18. Pode-se observar que o tempo total para estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi de 320 e 310 min para as soluções sintética e real, respectivamente. O tempo necessário para

movimentar a zona de adsorção primária ao longo da coluna ( $t\delta$ ) foi maior ao utilizar a solução real, totalizando 260 min. As capacidades de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  no ponto de ruptura ( $qb$ ) e no equilíbrio ( $qe$ ) foram menores quando utilizada a solução real, isso pode ser atribuído à presença de substâncias coexistentes na água natural, como íons, sais dissolvidos e matéria orgânica dissolvida, que podem afetar as interações entre o  $\text{Cu}^{2+}$  e o leito adsorvente de cascas de arroz vermelho *in natura* (Zhang *et al.*, 2021). A taxa de uso do adsorvente ( $UR$ ) foi aproximadamente duas vezes maior quando utilizada a solução real, evidenciando a necessidade da realização de estudos de adsorventes com soluções reais, pois apenas o uso de soluções sintéticas pode induzir a estimativas e projetos inadequados de adsorção em escala real.

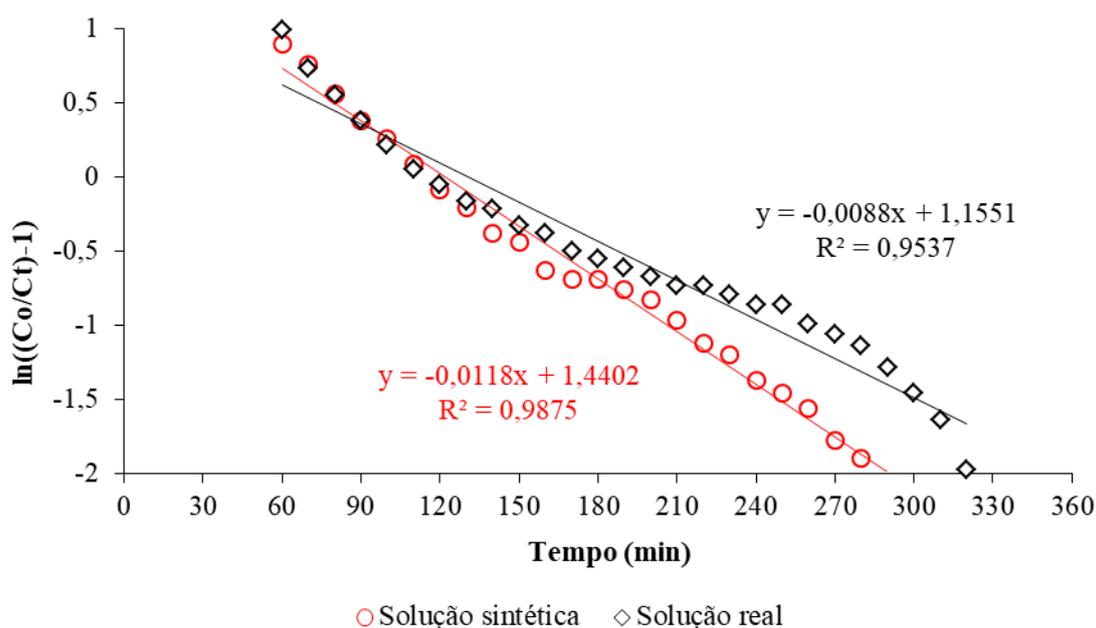
Antil *et al.* (2022) realizaram um estudo para otimização das variáveis operacionais de uma coluna de adsorção preenchida com cascas de arroz *in natura* para a remoção de arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ). Na condição experimental considerada ótima (vazão de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , concentração de alimentação de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e leito adsorvente de 6 cm), o  $t\delta$  foi de 19 min e a capacidade de adsorção ( $qe$ ) foi de  $4,5 \text{ mg g}^{-1}$  para íons arsenito. Em outro estudo, uma coluna de leito fixo empacotada com carvão ativado de cascas de arroz foi avaliada para a remoção de fenol, com concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , vazão de solução de  $9 \text{ mL min}^{-1}$ , altura de leito adsorvente de 10 cm e tamanho de partícula de  $300 \mu\text{m}$ , as capacidades,  $qb$  e  $qe$ , de 2,61 e  $14,57 \text{ mg g}^{-1}$  foram obtidas, e uma taxa de uso de adsorvente de  $0,103 \text{ g mL}^{-1}$  foi estimada (Nwabanne *et al.*, 2022).

As capacidades de adsorção no equilíbrio das soluções sintética e real ( $1,28$  e  $1,12 \text{ mg g}^{-1}$ ) obtidas nos ensaios de colunas de adsorção em escala de laboratório (sistema contínuo) foram diferentes da capacidade de adsorção obtida nos ensaios em batelada (sistema estático) de isotermas de adsorção ( $2,30 \text{ mg g}^{-1}$ ), tendência também verificada em Ferreira *et al.* (2021). Os diferentes valores encontrados entre as capacidades de adsorção em ensaios dos sistemas contínuos e estáticos podem ser atribuídos às diferentes condições de equilíbrio. Em sistemas descontínuos, os íons liberados pelo adsorvente permanecem em solução, enquanto em sistemas contínuos os íons liberados são continuamente removidos pelo fluxo de solução (Barquilha, *et al.*, 2019). Para Chatterjee, Mondal e De (2018), a capacidade de adsorção do adsorvente em leito contínuo é sempre menor que a capacidade de adsorção em modo descontínuo.

Os dados extraídos das curvas de ruptura das soluções sintética e real, entre o ponto de ruptura e o ponto de exaustão, foram linearizados usando o modelo de Thomas. Os

valores de  $k_{th}$  (constante de taxa de *Thomas*) e  $q_0$  (capacidade teórica de adsorção) foram estimados a partir da inclinação e interceptação do gráfico linear de  $\ln((C_0/C_t)-1)$  vs.  $t$ , respectivamente, mostrado na Figura 51. Na Tabela 19 estão resumidos os valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ),  $k_{th}$  e  $q_0$  obtidos por ajuste do modelo linear de Thomas para as soluções sintética e real.

Figura 51 - Curvas de ruptura das soluções sintética e real na concentração de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  ajustadas ao modelo de Thomas.



Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 19 - Coeficientes do modelo de Thomas para as soluções sintética e real na concentração de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ .

Parâmetro	Unidade	Sintética	Real
$K_{Th}$	$\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$	0,0017	0,0012
$q_{Th}$	$\text{mg g}^{-1}$	0,97	1,09
$R^2$	-	0,9875	0,9537
$q_e$ experimental	$\text{mg g}^{-1}$	1,3	1,14

**Nota:** Sintética e real se referem às soluções preparadas com água deionizada e água tratada pelo FL-T, respectivamente, conforme subseção 4.2.4.

Fonte: Autoria própria (2023)

Como mostrado na Tabela 19, os resultados obtidos para a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em um leito adsorvente de cascas de arroz vermelho *in natura* mostraram que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de *Thomas*, corroborado pelos elevados coeficientes de determinação ( $R^2 > 0,95$ ) e pelas proximidades das capacidades de adsorção máxima teórica e experimental, para ambas as soluções sintética e real. Este modelo corrobora com os resultados apresentados nas subseções 5.7 e 5.8 e indica que o equilíbrio de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho seguiu a isoterma do tipo *Langmuir* e o processo de adsorção obedeceu à cinética de reação reversível de pseudo-segunda ordem, na qual as resistências difusivas externas e internas são mínimas (Thirunavukkarasu; Nithya; Sivashankar, 2021; Yakouta *et al.*, 2019).

O coeficiente cinético de *Thomas* ( $K_{th}$ ) diminuiu com o emprego da solução real, enquanto que o  $q_0$  teórico ( $q_{Th}$ ) aumentou, quando comparado aos valores da solução sintética. A diminuição do  $K_{th}$  sugere que o sistema é controlado pela transferência de massa externa na parte inicial da coluna (Yahya *et al.*, 2020). Por outro lado, o  $q_0$  experimental foi menor ao utilizar a solução real, possivelmente pela presença de competição com outros íons presentes na água natural que pode levar à diminuição da capacidade de adsorção, observações semelhantes foram relatadas em Cantoni *et al.* (2021). Outros estudos que avaliaram a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  e outros íons metálicos em colunas de leito fixo em escala de bancada utilizando pó de cascas de arroz revestido com nanopartículas de óxido de ferro (Saravanan *et al.*, 2022), carvão ativado de cascas de arroz (Nwabanne *et al.*, 2022), folhas de chá e cascas de arroz (Daghandan; Souraki; Zadeh, 2022), cascas de arroz *in natura* (Bar; Mitra; Das, 2021) e algas verdes (*Spirogyra*) impregnadas em cascas de arroz (Yahyaa *et al.*, 2020), também encontraram bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de *Thomas*.

### 5.10 Mecanismo de remoção

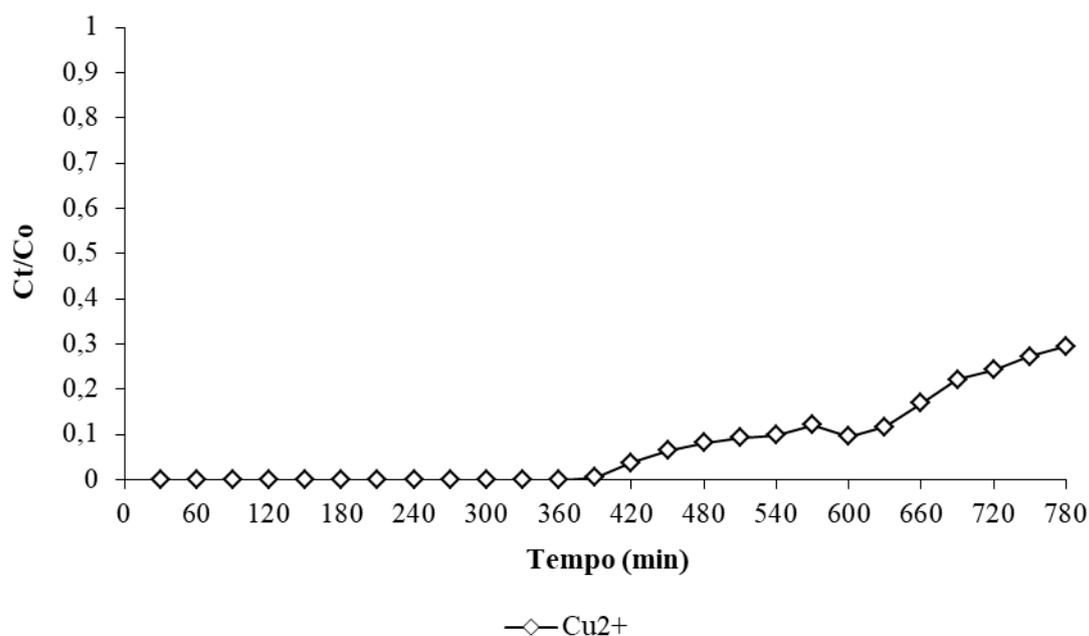
A adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho pode ter incluído os mecanismos de difusão dos íons da solução em direção à superfície das cascas de arroz e a penetração nos poros, onde a adsorção pode ser atribuída, principalmente, ao mecanismo de troca iônica, no qual um papel importante é desempenhado pela presença de grupos funcionais de alta afinidade na superfície do adsorvente estudado, envolvendo a interação eletrostática entre íons de  $\text{Cu}^{2+}$  carregados positivamente e os grupos funcionais carregados

negativamente presentes na estrutura da celulose e da lignina, a exemplo do grupo hidroxila ( $-\text{OH}$ ) (Banerjee; Bar; Das, 2021; Nag *et al.*, 2020), carboxila ( $-\text{COOH}$ ) e carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) (Liu *et al.*, 2023). Portanto, os resultados experimentais confirmam que as cascas de arroz vermelho *in natura* apresentam uma capacidade de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  em colunas de adsorção em leito fixo, mostrando-se um potencial adsorvente para o tratamento de águas contaminadas em sistemas contínuos.

### 5.11 Coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto

Os resultados produzidos nos experimentos em escala de laboratório permitiram a ampliação da coluna de adsorção para a escala piloto, instalada como unidade de pós-tratamento ao FL-T. A curva de ruptura (Figura 52) mostra o desempenho da coluna de adsorção no tratamento de água do rio Piranhas enriquecida com  $\text{Cu}^{2+}$ , na concentração de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ .

Figura 52 - Curva de ruptura da coluna de adsorção em escala piloto.



Fonte: Autoria própria (2023)

A curva de ruptura da coluna de leito fixo em escala piloto (Figura 52) retrata o comportamento da adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  no leito adsorvente de cascas de arroz vermelho, pode-se observar que nenhum teor de  $\text{Cu}^{2+}$  foi observado na água efluente da coluna até os 360 min (6 h) de operação do sistema de tratamento, após esse período, com a continuidade do fluxo, a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  no efluente aumentou gradativamente, mas a saturação não foi atingida no tempo de monitoramento desta pesquisa.

O formato da curva de ruptura da coluna de adsorção em escala piloto corroborou com o formato da curva de ruptura em escala de bancada e deve-se, possivelmente, ao pequeno gradiente de concentração e às menores taxas de transferência de massa entre os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  e o leito adsorvente de cascas de arroz vermelho, que produzem uma curva mais plana (Chatterjee; Mondal; De, 2018), visto que parte do  $\text{Cu}^{2+}$  ficou retida no FL-T, sobretudo no início da operação do sistema. Esta condição diminui a força motriz da transferência de massa e aumenta a resistência à difusão do filme, conforme observado por Kleinübing *et al.* (2011) e Ferreira *et al.* (2021).

Com base na curva de ruptura (Figura 52), foram determinados o volume ( $V_b$ ) e o tempo de ruptura ( $t_b$ ), bem como o TDH e a capacidade de remoção no ponto de ruptura ( $q_b$ ) (Tabela 20). Os parâmetros  $t_x$ ,  $t_f$ ,  $t_d$ , capacidade de remoção no equilíbrio ( $q_e$ ) e o percentual de saturação da coluna não foram estimados, uma vez que a saturação da coluna de adsorção em escala piloto não foi alcançada no tempo de monitoramento desta pesquisa.

Tabela 20 - Parâmetros  $t_b$ ,  $V_b$ , TDH e  $q_b$  para a coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto.

Parâmetro	Unidade	CLFp
Tempo de ruptura ( $t_b$ )	min	780
Volume de ruptura ( $V_b$ )	L	104
Tempo de detenção hidráulico (TDH)	min	16,56
Capacidade de remoção no ponto de ruptura ( $q_b$ )	$\text{mg g}^{-1}$	1,27

**Nota:** CLFp se refere à coluna de leito fixo em escala piloto.

Fonte: Autoria própria (2023)

Os dados revelaram que a coluna de adsorção em escala piloto foi capaz de tratar adequadamente 104 L de água antes de atingir o ponto de ruptura, após 780 min (13 h) do início da operação do sistema, nesse ponto foi verificada a concentração de  $2,05 \text{ mg L}^{-1}$  de

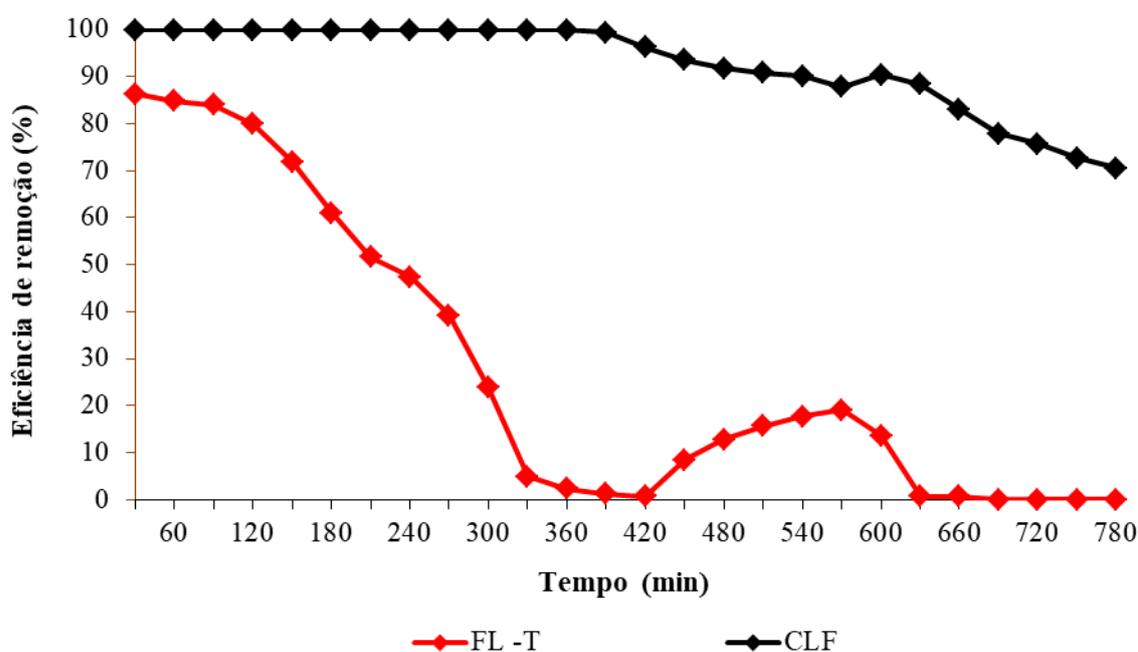
$\text{Cu}^{2+}$  na água efluente da coluna de adsorção, ou seja, acima do VMP pela Portaria GM/MS nº 888/2021 (Brasil, 2021). Portanto, considerando a produção diária máxima de 24 L de água potável pelo FL-T, a coluna de adsorção apresentou o tempo de serviço de 5 dias, aproximadamente.

Nos projetos de ampliação de colunas em escala de laboratório para as escalas piloto e industrial, alguns parâmetros são alterados, entre eles o *TDH*. De acordo com os resultados, o maior tempo de detenção hidráulica foi alcançado na coluna em escala piloto (16,56 min > 2,71 min), conseqüentemente os tempos de ruptura e exaustão são maiores, quando comparados aos tempos da escala de laboratório (Kannan *et al.*, 2020; Juela *et al.*, 2022). Neste estudo, o *TDH* estimado na escala piloto esteve em conformidade com o intervalo de 15 a 30 min recomendado para operações em sistemas reais de tratamento (Nascimento *et al.*, 2020). O aumento do *TDH* e do tempo de saturação em colunas em escala piloto, ampliadas a partir de experimentos com colunas em escala de laboratório, foi corroborado por Vera *et al.* (2023) ao estudarem a ampliação de uma coluna em escala de laboratório para as escalas piloto e semi-industrial empregando bagaço de cana-de-açúcar *in natura* como adsorvente para a remoção de  $\text{Mn}^{2+}$  em água potável.

A capacidade de adsorção no ponto de ruptura (*qb*) em escala piloto (1,27 mg g<sup>-1</sup>) foi superior à *qb* encontrada nos ensaios com a coluna de adsorção em escala de laboratório empregando a solução real (0,28 mg g<sup>-1</sup>), considerando a mesma concentração de alimentação de 8 mg L<sup>-1</sup>. A capacidade de adsorção e a taxa de transferência do  $\text{Cu}^{2+}$  para o leito adsorvente de cascas de arroz vermelho podem estar relacionadas ao aumento da massa de adsorvente, ao *TDH* e à redução da porosidade do leito adsorvente na coluna de adsorção em escala piloto, considerando que quanto maior a porosidade do leito, maior será o volume vazio e menor o número de sítios adsorventes (Cruz-Olivares *et al.*, 2022; Nascimento *et al.*, 2020).

Na Figura 53 são apresentadas as eficiências de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  pelo FL-T e pela coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto ao longo do tempo de operação do sistema. De acordo com essa Figura, o FL-T apresentou eficiência na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  variando de 86% a 51% nos primeiros 210 minutos de operação, logo após, rapidamente, a eficiência reduziu para menos de 5% aos 330 minutos, até gradualmente atingir a saturação e a elevação na concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  no efluente.

Figura 53 - Eficiências de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  no FL-T e na coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto.



Fonte: Autoria própria (2023)

A remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  observada no FL-T pode ser atribuída à presença do *schmutzdecke*, formado durante o período de amadurecimento do filtro, pois a matéria orgânica e os ácidos fúlvicos atuam como adsorventes na remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  (Faisal *et al.*, 2021; Al-Ameri *et al.*, 2018). De modo adicional, pode ter ocorrido a remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  no meio filtrante de resíduo de caulim, devido à interação de íons metálicos com as superfícies de minerais filossilicatos (Dash; Jena; Rath, 2022). Em seu estudo, Hermawan *et al.* (2021) investigaram os padrões de acumulação de diferentes metais pesados, incluindo o  $\text{Cu}^{2+}$ , em filtros lentos de areia empregados no tratamento de água pluviais sintéticas, preparadas com a adição de uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  na concentração de  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ . Os autores identificaram que a maior parte do  $\text{Cu}^{2+}$  se acumulou nos 5–10 cm superiores do meio filtrante e que o *schmutzdecke* reteve duas vezes a massa de metais pesados encontrada em camadas mais profundas do meio filtrante. Sugere-se ainda que a remoção de parte do  $\text{Cu}^{2+}$  no FL-T pode ter sido favorecida pela precipitação e consequente formação de hidróxidos insolúveis,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  e  $\text{Cu}(\text{OH})$  (Khandaker *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2021; Bandara *et al.*, 2020), visto que as amostras do FL-T e da coluna de leito fixo em escala piloto apresentaram pH em torno de 6 (Apêndice D).

Diante do exposto, o tratamento de água contaminada com  $\text{Cu}^{2+}$  foi eficazmente realizado pela combinação das etapas de filtração lenta e adsorção, considerando o desempenho do FL-T no tratamento da água do rio Piranhas (descrito e detalhado na subseção 5.1.2) e o desempenho da coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto. Dessa forma, o sistema proposto mostrou-se viável para aplicações reais e apresenta as vantagens de adaptabilidade a diferentes escalas, custos reduzidos, meio filtrante e leito adsorvente reutilizáveis numa perspectiva de economia circular e simplicidade operacional em níveis domiciliar ou comunitário.

## 6. CONCLUSÕES

- Os filtros lentos empregando resíduo de caulim como meio filtrante apresentaram remoções medianas superiores a 68% de turbidez, 74% de ferro total, 75% de nitrogênio amoniacal, 97% de coliformes totais e 96% de *E.coli*. O FL-T obteve os melhores resultados na remoção dos indicadores turbidez e coliformes totais, sugerindo que o leito estratificado em um maior número de camadas filtrantes pode melhorar o desempenho do filtro lento, nas condições operacionais impostas nesta pesquisa, mostrando-se uma alternativa promissora no tratamento de água no âmbito doméstico ou para pequenas comunidades.
- Os filtros lentos apresentaram comportamentos semelhantes em relação às perdas de cargas ao longo do tempo de operação, não sendo observadas diferenças estatisticamente significativas entre os filtros ( $p = 0,063$ ). As maiores perdas de carga foram verificadas nas camadas superficiais dos meios filtrantes, em ambos os filtros lentos ( $L = 45$  cm para FL-D e  $L = 30$  cm para FL-T), correspondendo até 86,3% e 71,6% da perda de carga total no FL-D e FL-T, respectivamente.
- As análises qualitativa e quantitativa indicaram o desenvolvimento do *schmutzdecke* em ambos os filtros lentos. As algas formaram o grupo mais significativo, tanto em número, quanto em diversidade de espécies no FL-D e FL-T, outros microrganismos como microcrustáceos, rotíferos e protozoários ciliados também foram identificados. Os *schmutzdeckes* dos filtros lentos foram semelhantes em diversidade, porém o FL-T apresentou um número maior de algas filamentosas, especialmente das classes *Cyanophyceae* e *Chlorophyceae*. O desenvolvimento dos *schmutzdeckes* se relacionou com as melhorias nas eficiências de remoção de diversos indicadores de qualidade das águas filtradas, especialmente turbidez e bactérias;
- Acerca da utilização da retrolavagem como técnica de limpeza dos filtros lentos, recomenda-se que pesquisas futuras sejam realizadas no intuito de determinar os coeficientes específicos para o dimensionamento de filtros lentos de resíduo de caulim retrolaváveis, haja vista que os coeficientes adimensionais de perda de carga

devido às forças de viscosidade ( $Kv$ ) e às forças estáticas ( $Ke$ ), são amplamente difundidos na literatura apenas para a areia.

- A caracterização das cascas de arroz vermelho revelou um elevado teor de  $\text{SiO}_2$  na composição química e a presença de vários grupos funcionais que desempenham um papel significativo na adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ . Enquanto que a análise morfológica demonstrou a distribuição dos sulcos e rugosidades superficiais adequadas para a adsorção de íons metálicos, reforçando o potencial de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho.
- A capacidade adsorptiva máxima de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho, obtida experimentalmente, foi de  $2,30 \text{ mg g}^{-1}$ . Os dados experimentais foram mais bem ajustados ao modelo de *Langmuir* ( $R^2 > 0,99$ ), sugerindo que a adsorção ocorreu em monocamada na superfície homogênea do adsorvente. A capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) foi estimada em  $7,19 \text{ mg g}^{-1}$  e a adsorção foi favorável ( $0 < RL < 1$ );
- A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 20 minutos e o modelo de pseudosegunda ordem apresentou um melhor ajuste aos dados experimentais ( $R^2 > 0,97$ ), estimando-se que a adsorção química é o mecanismo que controla a velocidade do processo de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  nas cascas de arroz vermelho;
- A capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  na coluna de leito fixo em escala de laboratório foi de  $1,28 \text{ mg g}^{-1}$  para solução sintética e  $1,12 \text{ mg g}^{-1}$  para solução real, em leito adsorvente de cascas de arroz vermelho de 5 cm, vazão de solução de  $13 \text{ mL min}^{-1}$  e concentração inicial de  $8 \text{ mg L}^{-1}$ . Portanto, a capacidade de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em cascas de arroz vermelho em sistemas de águas reais pode não ser a mesma que em sistemas com soluções sintéticas. Os tempos de ruptura e exaustão da coluna de adsorção em escala de laboratório foram acelerados ao utilizar a solução real e os dados foram bem ajustados ao modelo de Thomas ( $R^2 0,95 - 0,98$ ).
- A coluna de adsorção em escala piloto operou como unidade de pós-tratamento ao FL-T no tratamento de água do rio Piranhas enriquecida com  $\text{Cu}^{2+}$  e apresentou a capacidade de remoção no ponto de ruptura ( $qb$ ) de  $1,27 \text{ mg g}^{-1}$ . O ponto de ruptura da coluna de adsorção de leito fixo em escala piloto foi atingido após 780 minutos

de operação do sistema e a saturação não foi observada no tempo de monitoramento desta pesquisa. Visando a aplicação do sistema de tratamento, sugere-se a instalação de duas colunas de adsorção em leito fixo operadas alternadamente, ou seja, enquanto uma coluna está em operação, a outra deverá passar por troca ou regeneração do leito adsorvente de cascas de arroz vermelho.

- O sistema de tratamento proposto foi capaz de tratar adequadamente 104 L de água, em conformidade com o valor máximo permitido para  $\text{Cu}^{2+}$  em água potável, de acordo com o padrão de potabilidade nacional. Portanto, conclui-se que o sistema, composto por um filtro lento empregando resíduo da mineração de caulim como meio filtrante seguido por uma coluna de adsorção em leito fixo com cascas de arroz vermelho como adsorvente, mostrou ser uma alternativa promissora para o tratamento de água de rio contaminada com  $\text{Cu}^{2+}$ , reduzindo eficazmente diversos indicadores de qualidade da água a níveis aceitáveis de acordo com a legislação nacional (Portaria GM/MS nº 888/2021) e as recomendações internacionais da OMS.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABBASI, A. M. et al. Health risk assessment and multivariate apportionment of trace metals in wild leafy vegetables from Lesser Himalayas, Pakistan. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 92, p. 237-244, 2013.
- ABDOLAHNEJAD, A.; EBRAHIMI, A.; JAFARI, N. Application of Iranian natural zeolite and blast furnace slag as slow sand filters media for water softening. **International Journal of Environmental Health Engineering**, 58-63, 2014.
- ABDULRAHEEM, F. S. et al. Natural filtration unit for removal of heavy metals from water. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2020. p. 012034.
- ABIODUN, O. O. et al. Remediation of Heavy Metals Using Biomass-Based Adsorbents: Adsorption Kinetics and Isotherm Models. **Clean Technologies**, v. 5, n. 3, p. 934-960, 2023.
- ABRAHAM, M. R.; SUSAN, T. B. Water contamination with heavy metals and trace elements from Kilembe copper mine and tailing sites in Western Uganda; implications for domestic water quality. **Chemosphere**, v. 169, p. 281-287, 2017.
- ACHARYA, J.; KUMAR, U.; MEIKAP, B. C. Thermodynamic spectral and kinetic analysis of the removal of Cu (II) from aqueous solution by sodium carbonate treated rice husk. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, v. 54, n. 8, p. 801-809, 2019.
- ADENIYI, A. G. et al. Pyrolysis of different fruit peel waste via a thermodynamic model. **ABUAD J Eng Res Dev**, v. 2, p. 16-24, 2019.
- AGARWAL, A. et al. Simulation studies of Cu (II) removal from aqueous solution using olive stone. **Cleaner Materials**, v. 5, p. 100128, 2022.
- AGRAWAL, A.; SHARMA, N.; SHARMA, P. Designing an economical slow sand filter for households to improve water quality parameters. **Materials Today: Proceedings**, v. 43, p. 1582-1586, 2021.
- AHMAD, Z. et al. Removal of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass. **Journal of cleaner production**, v. 180, p. 437-449, 2018.
- AJIBOYE, T. O.; OYEWU, O. A.; ONWUDIWE, D. C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review. **Chemosphere**, v. 262, p. 128379, 2021.
- AL-AMERI, M. et al. Accumulation of heavy metals in stormwater bioretention media: A field study of temporal and spatial variation. **Journal of Hydrology**, v. 567, p. 721-731, 2018.

- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of hazardous materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- ALEMAYEHU, E.; LENNARTZ, B. Adsorptive removal of nickel from water using volcanic rocks. **Applied Geochemistry**, v. 25, n. 10, p. 1596-1602, 2010.
- ALESSANDRETTI, I. et al. Bioadsorção do corante vermelho escarlate direto por bagaço de mandioca. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, p. 16510413964-16510413964, 2021.
- ALMANASSRA, I. W. et al. Adsorption of lead ions from an aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. **Desalin. Water Treat**, v. 254, p. 104-115, 2022.
- ALMEIDA, E. P. et al. A new eco-friendly mass formulation based on industrial mining residues for the manufacture of ceramic tiles. **Ceramics International**, v. 47, n. 8, p. 11340-11348, 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). **Plano de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Piencó-Piranhas-Açu /Agência Nacional de Águas**. -- Brasília: ANA, 2016.
- ALTUNKAYNAK, Y.; CANPOLAT, M.; ASLAN, M. Adsorption of lead (II) ions on kaolinite from aqueous solutions: isothermal, kinetic, and thermodynamic studies. **Ionics**, p. 1-13, 2023.
- AN, Q. et al. Ammonium removal from groundwater using peanut shell based modified biochar: mechanism analysis and column experiments. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102219, 2021.
- ANDREOLI, F. C.; SABOGAL-PAZ, L. P. Household slow sand filter to treat groundwater with microbiological risks in rural communities. **Water Research**, v. 186, p. 116352, 2020.
- ANJALI, M. S.; SHRIHARI, S.; SUNIL, B. M. Experimental studies of slag filter for drinking water treatment. **Environmental Technology & Innovation**, 100418, 2019.
- ANJOS, C. M.; NEVES, G. A. Utilização do resíduo de caulim para a produção de blocos solocal, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.6, p.91-96, 2011.
- ANNADUZZAMAN, MD et al. Arsenic removal from iron-containing groundwater by delayed aeration in dual-media sand filters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, p. 124823, 2021.
- ANTIL, M. et al. Column optimization of adsorption and evaluation of bed parameters-based on removal of arsenite ion using rice husk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 48, p. 72279-72293, 2022.
- ANTUNES, E. C. E. DA S. et al. Remoção de corante têxtil utilizando a casca do abacaxi como adsorvente natura. **HOLOS**, 3, 81-97. 2018.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. United States of America. 2017.

- ARAYA, M. et al. Determination of an acute no-observed-adverse-effect level (NOAEL) for copper in water. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 34, n. 2, p. 137-145, 2001.
- ASOKAN, K.; VIVEKANAND, P. A.; MUNIRAJ, S. An eco-friendly method to remove copper ion from drinking water by using homemade bio-adsorbent in tip-tea-bag. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 883-885, 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12216: Projeto de Estação de Tratamento de água**. Especificação. Rio de Janeiro/RJ, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11799: Material filtrante — Areia, antracito e pedregulho — Especificação**. Rio de Janeiro/RJ, 2016.
- ATTA, H. A.; HUMMADI, K. K.; M-RIDHA, M. J. The application of response surface methodology and Design-Expert® for analysis of ciprofloxacin removal from aqueous solution using raw rice husk: kinetic and isotherm studies. **Desalination and water treatment**, v. 248, p. 203-216, 2022.
- AZEEZ, L. et al. Functionalization of rice husks with ortho-phosphoric acid enhanced adsorptive capacity for anionic dye removal. **Chemistry Africa**, v. 3, p. 457-467, 2020.
- AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. **Journal of chemistry**, v. 2017, 2017.
- BABAZAD, Z. et al. Efficient removal of lead and arsenic using macromolecule-carbonized rice husks. **Heliyon**, v. 7, n. 3, 2021.
- BAI, W.; QIAN, M.; LI, Q.; ATKINSON, S.; TANG, B.; ZHU, Y.; WANG, J. Rice husk-based adsorbents for removing ammonia: Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105793, 2021.
- BAKDASH, R. S. et al. Rice husk derived Aminated Silica for the efficient adsorption of different gases. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1-12, 2020.
- BANDARA, T. et al. Mechanisms for the removal of Cd (II) and Cu (II) from aqueous solution and mine water by biochars derived from agricultural wastes. **Chemosphere**, v. 254, p. 126745, 2020.
- BANZA, M.; RUTTO, H. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling removal of Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions from synthetic acid mine drainage by nanocomposite cellulose hydrogel. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 57, n. 2, p. 117-129, 2022.
- BAR, N.; MITRA, T.; DAS, S. K. Biosorption of Cu (II) ions from industrial effluents by rice husk: Experiment, statistical, and ANN modeling. **Journal of Environmental Engineering and Landscape Management**, v. 29, n. 4, p. 441–448-441–448, 2021.
- BARQUILHA, C. E. et al. Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100904, 2019.

BAYUO, J.; PELIG-BA, K. B.; ABUKARI, M. A.. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution unto groundnut shell. **Applied Water Science**, v. 9, n. 4, p. 1-11, 2019.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A. Synergy of adsorption and advanced oxidation processes in recalcitrant wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 2, p. 1125-1142, 2019.

BELTRAN, L. B. et al. Processo de biossorção de corante utilizando casca de tangerina (*Citrus reticulata*). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 6, p. 41760-41771, 2020.

BENCHEQROUN, Z. et al. Fixed-Bed System for Adsorption of Methylene Blue and Congo Red Dyes onto *Cupressus sempervirens*: Single-and Multi-Solute Systems. **Lett. Appl. NanoBioSci**, v. 12, p. 106, 2023.

BLAGOJEV, N. et al. Modelling and efficiency evaluation of the continuous biosorption of Cu (II) and Cr (VI) from water by agricultural waste materials. **Journal of Environmental Management**, v. 281, p. 111876, 2021.

BRASIL. **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017. Diário Oficial da União, Brasília, DF. 127p. 2021.

BRASILEIRO, Maria Isabel et al. **The kaolin residue and its use for production of mullite bodies**. IntechOpen, 2012.

BROWN, T. J. et al. **World mineral production 2012-16**. 2018.

CACCIUTTOLO, C.; CANO, D. Environmental impact assessment of mine tailings spill considering metallurgical processes of gold and copper mining: case studies in the Andean countries of Chile and Peru. **Water**, v. 14, n. 19, p. 3057, 2022.

CAETANO, A. L. A. et al. Obtenção de cerâmica de revestimento sustentável desenvolvida com resíduos industriais. **Cerâmica Industrial**, v. 26, n. 1, p. 1-11, 2021.

CALIXTO, K. G. et al. Ripening of household slow sand filter by adding fish food. **Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development**, v. 10, n. 1, p. 76-85, 2020.

CANTONI, B. et al. Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics. **Science of The Total Environment**, v. 795, p. 148821, 2021.

CAMELAR, L. S., RIBEIRO, C. B., MORAIS, M. G., CARVALHO, T. A., COSTA, T. G., OLIVEIRA, L. O. F. Caulim: Características físicas e químicas de um marcador de consumo ideal. **Archivos de zootecnia**, v. 70, n. 270, p. 200-213, 2021.

CENTRE OF AFFORDABLE WATER AND SANITATION TECHNOLOGY – CAWST. **Biosand Filter Manual. Design, Construction, Installation, Operation and Maintenance**. Training Manual. Canada. 2010.

CESCON, Anna; JIANG, Jia-Qian. Filtration process and alternative filter media material in water treatment. **Water**, v. 12, n. 12, p. 3377, 2020.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Informações toxicológicas. 2013. Disponível em:  
<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>  
Acessado em: 17 de agosto de 2021.

CHAI, J. et al. Adsorption of heavy metal from industrial wastewater onto low-cost Malaysian kaolin clay-based adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 12, p. 13949-13962, 2020.

CHATTERJEE, SOMAK; MONDAL, SOURAV; DE, SIRSHENDU. Design and scaling up of fixed bed adsorption columns for lead removal by treated laterite. **Journal of cleaner production**, v. 177, p. 760-774, 2018.

CHEN, LIHUA et al. Microbial community assembly and metabolic function in top layers of slow sand filters for drinking water production. **Journal of cleaner production**, v. 294, p. 126342, 2021.

CHEN, XINYU et al. Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review. **Chemosphere**, p. 135545, 2022.

COLLIVIGNARELLI, M. C. et al. Rice industry by-products as adsorbent materials for removing fluoride and arsenic from drinking water—a review. **Applied Sciences**, v. 12, n. 6, p. 3166, 2022.

CRUZ-OLIVARES, J. et al. Modeling and scaling up of the Cr (VI) adsorption process by using mexicalcite natural mineral in a packed bed column. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100687, 2022.

DA COSTA, P. C. L. et al. Rainwater treatment using an acrylic blanket as a filtering media. **Journal of Cleaner Production**, v. 303, p. 126964, 2021.

DAFFALLA, S. B. et al. Fixed-Bed Adsorption of Phenol onto Microporous Activated Carbon Set from Rice Husk Using Chemical Activation. **Applied Sciences**, v. 12, n. 9, p. 4354, 2022.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S.; GAD, H. M. H. Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. **Materials letters**, v. 57, n. 11, p. 1723-1731, 2003.

DAGHBANDAN, A.; SOURAKI, B. A.; ZADEH, M. A. A comprehensive study on the applicability of tea leaves and rice straw as novel sorbents for iron and manganese removal from running water in a fixed-bed column. **Korean Journal of Chemical Engineering**, p. 1-10, 2022.

DAN, Y., XU, L., QIANG, Z., DONG, H., SHI, H. Preparation of green biosorbent using rice hull to preconcentrate, remove and recover heavy metal and other metal elements from water. **Chemosphere**, v. 262, p. 127940, 2021.

DAUD, Z.; SANTIAGOO, R.; TAJARUDIN, H. A.; GOMESH, N.; AWANG, H.; NASIR, N.; RIDZUAN, M. B.; DETHO, A. Experimental Approach for Chemical Oxygen Demand and Ammonia Nitrogen Removal from Natural Rubber Wastewater via Adsorption by Kaolin. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2020. p. 012070.

DASH, B.; JENA, S. K.; RATH, S. S. Adsorption of Cr (III) and Cr (VI) ions on muscovite mica: experimental and molecular modeling studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 357, p. 119116, 2022.

DE QUEIROZ, T. K. L. et al. Human Health Risk Assessment Is Associated with the Consumption of Metal-Contaminated Groundwater around the Marituba Landfill, Amazonia, Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 21, p. 13865, 2022.

DE SOUZA, F. H.; PIZZOLATTI, B. S.; SENS, M. L. Backwash as a simple operational alternative for small-scale slow sand filters: From conception to the current state of the art. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101864, 2021a.

DE SOUZA, F.H.; ROECKER, P.B.; SILVEIRA, D.D.; SENS, M.L.; CAMPOS, L.C. Influence of slow sand filter cleaning process type on filter media biomass: backwashing versus scraping. **Water Research** v. 189, p. 116581, 2021b.

DEL OLMO, G. et al. Influence of phosphate dosing on biofilms development on lead in chlorinated drinking water bioreactors. **npj Biofilms and Microbiomes**, v. 6, n. 1, p. 1-14, 2020.

DELGADO-GARDEA, Ma et al. Streptophyta and Acetic Acid Bacteria Succession Promoted by Brass in Slow Sand Filter System Schmutzdeckes. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2019.

DI BERNARDO, L; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologia de tratamento de água**. São Carlos: LDiBe LTDA. 878p. 2008.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A e VOLTAN, P. E. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 3ªed. São Carlos: LDiBe, 2017, 1296 p.

DO, QUOC CUONG et al. Adsorption of lead and nickel on to expanded graphite decorated with manganese oxide nanoparticles. **Applied Sciences**, v. 9, n. 24, p. 5375, 2019.

DO NASCIMENTO, J. M.; DE OLIVEIRA, J. D.; LEITE, S. G. F. Chemical characterization of biomass flour of the babassu coconut mesocarp (*Orbignya speciosa*) during biosorption process of copper ions. **Environmental Technology & Innovation**, v. 16, p. 100440, 2019.

DONG, J. et al. Adsorption of copper ion from solution by polyethylenimine modified wheat straw. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, p. 96-102, 2019.

DONNACHIE, R. L. et al. Using risk-ranking of metals to identify which poses the greatest threat to freshwater organisms in the UK. **Environmental pollution**, v. 194, p. 17-23, 2014.

DORNE, J., G. KASS, L.R. BORDAJANDI, B. AMZAL, U. BERTELSEN, A.F. CASTOLDI, C. HEPPNER, M. ESKOLA, S. FABIANSOON, P. FERRARI. Human risk assessment of heavy metals: principles and applications. **Met Ions Life Sci**, v. 8, n. 4, p. 27-60, 2011.

DOS SANTOS ESCOBAR, O. et al. Utilization of different parts of *Moringa oleifera* Lam. seeds as biosorbents to remove Acid Blue 9 synthetic dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105553, 2021.

DOTTO, G.L.; SALAU, N.P.G.; PICCIN, J.S.; CADAVAL, T.R.S.J.; de PINTO, L.A.A. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. Adsorption Processes for Water Treatment and Purification. **Aguas Calientes: Springer**, 2017.

DOTTO, G. L.; MCKAY, G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103988, 2020.

DURAN ROMERO, D. A. et al. Biosand filter as a point-of-use water treatment technology: influence of turbidity on microorganism removal efficiency. **Water**, v. 12, n. 8, p. 2302, 2020.

DURU, C.; NNABUCHI, M.; DURU, I. Adsorption of Cu onto maize husk lignocellulose in single and binary Cu-Zn solution systems: equilibrium, isotherm, kinetic, thermodynamic and mechanistic studies. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 62, n. 7, p. 1295-1305, 2019.

EDZWALD, J. **Water quality & treatment: a handbook on drinking water**. McGraw-Hill Education, 2011.

EL-RAHMAN, S. N. A.; MAHGOUB, S. A.; ABDEL-HALEEM, A. M. H.; SHAABAN, A. A. Adsorption of heavy metals from contaminated water on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / SiO<sub>2</sub> nanocomposite and natural silica rice hull-based and investigate their effects on blood biomarkers and renal toxicity in rats. **Poll Res**. v. 40, n. 4, p.1589-1600, 2021.

ELLIOTT, M. A. et al. Reductions of *E. coli*, echovirus type 12 and bacteriophages in an intermittently operated household-scale slow sand filter. **Water research**, v. 42, n. 10-11, p. 2662-2670, 2008.

ETCHEBERRY, T. et al. Start-up strategies for nitrification and manganese oxidation on a single stage RSF for drinking water production. **Water Supply**, v. 22, n. 2, p. 2243-2256, 2022.

FAISAL, A. AH et al. Novel sorbent of sand coated with humic acid-iron oxide nanoparticles for elimination of copper and cadmium ions from contaminated water. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 3618-3635, 2021.

FASKOL, A. S.; RACOVITEANU, G. Effect of DO, Alkalinity and pH on Nitrification Using Three Different Sunken Materials Types in Biological Aerated Filter BAFs. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, 2021. p. 012079.

FERNÁNDEZ-ANDRADE, K. J. et al. Evaluation of mass transfer in packed column for competitive adsorption of Tartrazine and brilliant blue FCF: A statistical analysis. **Results in Engineering**, v. 14, p. 100449, 2022.

FERREIRA, P. A. S. et al. Scaling-up of the adsorption process of ammonia nitrogen onto expanded vermiculite using fixed-bed columns. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2021.

FERREIRA, A. P.; FARIAS, C. G.; PASQUALI, M. A. B.; MOURA, I. B. A.; ARAÚJO, S. M. S.; FERREIRA, D. D. A. Aproveitamento do caulim e proposta para recuperação da área minerada no Sítio Galo Branco, Equador, RN. **Research, Society and Development**, v. 10, n.17, 2021.

FERREIRA, B. D., SILVA, V. R., JACOBSEM, B. B., YOSHIDA, M. I., & SEBASTIAO, R. C. Estudo cinético de decomposição térmica de espumas rígidas de poliuretano por rede neural artificial. **Química Nova**, v. 40, p. 1149-1157, 2017.

FERREIRA, P. A. S. et al. Scaling-up of the adsorption process of ammonia nitrogen onto expanded vermiculite using fixed-bed columns. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2021.

FETTER, C. W.; BOVING, T.; KREAMER, D. **Contaminant hydrogeology**. 3. Ed. Waveland Press: Long Grove, 2018.

FISHER, M. B. et al. Occurrence of lead and other toxic metals derived from drinking-water systems in three West African countries. **Environmental health perspectives**, v. 129, n. 4, p. 047012, 2021.

FIYADH, S. S.; ALSAADI, M. A.; JAAFAR, W. Z.; ALOMAR, M. K.; FAYAED, S. S.; MOHD, N. S.; HIN, L. S.; EL-SHAFIE, A. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 783-793, 2019.

Food and Agriculture Organization FAOSTAT.

Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acessado em: 18 de março de 2021.

FRANCO, M. A. E. et al. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 947-956, 2017.

FREITAS, B. L. S.; TERIN, U. C.; SABOGAL-PAZ, L. P. Household slow sand filters in intermittent and continuous flow for a long-term surface water treatment: Efficiencies assessment and operational challenges. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 110090, 2023.

FU, L., LI, J., WANG, G., LUAN, Y., & DAI, W. Adsorption behavior of organic pollutants on microplastics. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 217, p. 112207, 2021.

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde. **Caderno Técnico: Projeto e operação de filtros lentos retrolaváveis para o tratamento de água para abastecimento** | Technical notebook: design and operation of backwash slow sand filters for drinking water treatment. 2019.

GABASIANE, T. S. et al. Environmental and socioeconomic impact of copper slag—A review. **Crystals**, v. 11, n. 12, p. 1504, 2021.

GARCIA, L. AT et al. Efficiency of a multi-barrier household system for surface water treatment combining a household slow sand filter to a Mesita Azul® ultraviolet disinfection device. **Journal of Environmental Management**, v. 321, p. 115948, 2022.

GARCÍA-ÁVILA, F. et al. Optimization of water use in a rapid filtration system: a case study. **Water-Energy Nexus**, v. 3, p. 1-10, 2020.

GEORGIN, J., MARQUES, B. S., PERES, E. C., ALLASIA, D., & DOTTO, G. L. (2018). Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*). **Water Science and Technology**, v. 77, n. 6, p. 1612-1621, 2018.

GIRARDI, F. et al. Marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on copper and zinc ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 247, p. 320-329, 2014.

GISI, S., LOFRANO, G., GRASSI, M., NOTARNICOLA, M., 2016. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

GO, J. L. C. et al. Analysis of the copper removal kinetics of the Philippine giant bamboo (*Dendrocalamus asper*) in hydroponics. **Heliyon**, v. 7, n. 2, p. e06208, 2021.

GOMAA, H. et al. Mesoscopic engineering materials for visual detection and selective removal of copper ions from drinking and waste water sources. **Journal of Hazardous Materials**, v. 406, p. 124314, 2021.

GUPTA, A. et al. A review of adsorbents for heavy metal decontamination: Growing approach to wastewater treatment. **Materials**, v. 14, n. 16, p. 4702, 2021.

HAMISI, R. et al. Long-term phosphorus sorption and leaching in sand filters for onsite treatment systems. **Science of the Total Environment**, v. 833, p. 155254, 2022.

HASAN R., C.C. CHONG, S.N. BUKHARI, R. JUSOH, H.D. SETIABUDI, Effective removal of Pb(II) by low-cost fibrous silica KCC-1 synthesized from silica-rich rice husk ash. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 75, p. 262-270, 2019.

HASSAAN, M. A. et al. Isotherm and kinetic investigations of sawdust-based biochar modified by ammonia to remove methylene blue from water. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 12724, 2023.

HARTMAN, R. M. et al. Risk Factors for Mortality Among Children Younger Than Age 5 Years With Severe Diarrhea in Low-and Middle-income Countries: Findings From the World Health Organization-coordinated Global Rotavirus and Pediatric Diarrhea Surveillance Networks. **Clinical Infectious Diseases**, v. 76, n. 3, p. e1047-e1053, 2023.

HAWAL, L. H.; AL-SULTTANI, A. O.; KARIEM, N. O. Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solutions onto Rice Husks, Continuous System. **Journal of Ecological Engineering** v. 22, n. 10, 2021.

HEALTH CANADA. Ministério da Saúde Canadense. Health living. 2020. Disponível em: <https://www.canada.ca/en/services/health/publications/healthy-living.html#a2.2>  
Acessado em: 9 de outubro de 2021.

HERMAWAN, A. A. et al. Accumulation of heavy metals in stormwater biofiltration systems augmented with zeolite and fly ash. **Journal of Environmental Management**, v. 297, p. 113298, 2021.

HO, Y. S.; MCKAY, GORDON. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process safety and environmental protection**, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HOJO, L. Y. C. P. et al. Household slow sand filters operating in continuous and intermittent flows: computational fluid dynamics simulation and validation by tracer experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 247, p. 117058, 2022.

HOLLISTER, A. P. et al. Dissolved concentrations and organic speciation of copper in the Amazon River estuary and mixing plume. **Marine Chemistry**, v. 234, p. 104005, 2021.

HONORATO, K. R. et al. Removal of copper ions from alembic cachaça using agro-industrial residues as biosorbents. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 39, n. 8, p. 1424-1438, 2022.

HOODA, P. S. et al. A review of water quality concerns in livestock farming areas. **Science of the total environment**, v. 250, n. 1-3, p. 143-167, 2000.

HOSSAIN, N.; NIZAMUDDIN, S.; SHAH, K. Thermal-chemical modified rice husk-based porous adsorbents for Cu (II), Pb (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) adsorption. **Journal of Water Process Engineering** v. 46, p. 102620, 2022.

HOSLETT, J. et al. Removal of copper ions from aqueous solution using low temperature biochar derived from the pyrolysis of municipal solid waste. **Science of the total environment**, v. 673, p. 777-789, 2019.

HOUSTON, D. F. **Rice Husks. Rice Chemistry and Technology**. Am. ASS. Xereal Chem, Ins. St. Paul, Minesota, USA, p. 301-350, 1972.

HOWARD, G.; BARTRAM, J. **Domestic water quantity, service level and health**. 2003.

HU, Q.; PANG, S.; WANG, D. In-depth insights into mathematical characteristics, selection criteria and common mistakes of adsorption kinetic models: a critical review. **Separation & Purification Reviews**, v. 51, n. 3, p. 281-299, 2022.

HUMMADI, K. K.; LUO, S.; HE, S. Adsorption of methylene blue dye from the aqueous solution via bio-adsorption in the inverse fluidized-bed adsorption column using the torrefied rice husk. **Chemosphere**, v. 287, p. 131907, 2022.

HURLOW, J., COUCH, K., LAFORET, K., BOLTON, L., METCALF, D., BOWLER, P. Clinical biofilms: a challenging frontier in wound care. **Advances in wound care**, v. 4, n. 5, p. 295-301, 2015.

IHEANACHO, O. C. et al. Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 36, p. 80-93, 2021.

ISLAM, M. A.; AWUAL, M. R.; ANGOVE, M. J. A review on nickel (II) adsorption in single and binary component systems and future path. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103305, 2019.

JAEEL, A. J.; ABDULKATHUM, S. Sustainable pollutants removal from wastewater using sand filter: A review. In: **2018 International Conference on Advance of Sustainable Engineering and its Application (ICASEA)**. IEEE, p. 179-183. 2018.

JAFARI, B. KAMAREHIE, M. GHADERPOORI, N. KHOSHNAMVAND, M. BIRJANDI, The concentration data of heavy metals in Iranian grown and imported rice and human health hazard assessment, **Data Brief** v. 16, p. 453-459, 2018.

**JAMOVI: The jamovi Project**. Version 2.3. Disponível em: <https://www.jamovi.org/>. Acesso em: 08 de janeiro de 2023.

JAVED, K., MAHMOOD, S., AMMAR, M., ABBAS, N., SHAH, M. Y., AHMED, T., & MUSTAFA, G. Rice husk ash adsorbent modified by iron oxide with excellent adsorption capacity for arsenic removal from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2022.

JENKINS, M. W.; TIWARI, S. K.; DARBY, J. Bacterial, viral and turbidity removal by intermittent slow sand filtration for household use in developing countries: Experimental investigation and modeling. **Water research**, v. 45, n. 18, p. 6227-6239, 2011.

Jl, X. et al. Influence of Particle Size of River Sand on the Decontamination Process in the Slow Sand Filter Treatment of Micro-Polluted Water. **Water**, v. 14, n. 1, p. 100, 2022.

JOSEPH, L.; JUN, B.; FLORA, J. R. V.; PARK, C. M.; YOON, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere** v. 229, p. 142-159, 2019.

JUELA, D. et al. A new approach for scaling up fixed-bed adsorption columns for aqueous systems: A case of antibiotic removal on natural adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 953-963, 2022.

- JUNIOR, E. S. A., BARATA, M. S. Cimento de baixo impacto ambiental a partir dos resíduos caulínicos da Amazônia. **Revista Matéria**, v.27, n.1, 2022.
- KAETZL, K. et al. Slow sand filtration of raw wastewater using biochar as an alternative filtration media. **Scientific reports**, v. 10, n. 1, p. 1229, 2020.
- KAMANI, H.; N. MIRZAEI, M. GHADERPOORI, E. BAZRAFESHAN, S. REZAEI, A.H. MAHVI, Concentration and ecological risk of heavy metal in street dusts of Eslamshahr, Iran. **Human and ecological risk assessment: an international journal**, v. 24, n. 4, p. 961-970, 2017.
- KANDASAMY, J. et al. Adsorption and biological filtration in wastewater treatment. Water and wastewater treatment **Technologie. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)**. 383 p, 2008.
- KANNAN, P.; PAL, P.; BANAT, F. Design of adsorption column for reclamation of methyldiethanolamine using homogeneous surface diffusion model. **Oil & Gas Science and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles**, v. 75, p. 82, 2020.
- KARIMI, S., TAVAKKOLI YARAKI, M., KARRI, R.R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 535-553, 2019.
- KATIYAR, R. et al. Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed. **Bioresource Technology**, v. 328, p. 124829, 2021.
- KAUR, G. et al. Deep eutectic solvent functionalized rice husk ash for effective adsorption of ofloxacin from aqueous environment. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 242, p. 103847, 2021.
- KENNEDY, A. M. et al. Full-and pilot-scale GAC adsorption of organic micropollutants. **Water research**, v. 68, p. 238-248, 2015.
- KHALIL, U., SHAKOOR, M. B., ALI, S., AHMAD, S. R., RIZWAN, M., ALSAHLI, A. A., & ALYEMENI, M. N. Selective removal of hexavalent chromium from wastewater by rice husk: kinetic, isotherm and spectroscopic investigation. **Water**, v. 13, n. 3, p. 263, 2021.
- KHANDAKER, S. et al. Functionalized layered double hydroxides composite bio-adsorbent for efficient copper (II) ion encapsulation from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 300, p. 113782, 2021.
- KLEINÜBING, S. J. et al. Equilibrium of Cu (II) and Ni (II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: competitiveness and selectivity. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 7, p. 4610-4617, 2011.

KRISHNAMURTHY, N. R. et al. Comparative study of Conventional and other Filter Medium. In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **IOP Publishing**, 2023. p. 012003.

KONG, L.; ADIDHARMA, H. A new adsorption model based on generalized van der Waals partition function for the description of all types of adsorption isotherms. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 122112, 2019.

KONNEH, M. et al. Adsorption and desorption of nutrients from abattoir wastewater: modelling and comparison of rice, coconut and coffee husk biochar. **Heliyon**, v. 7, n. 11, p. e08458, 2021.

LAMON, A. W. et al. Household slow sand filter efficiency with schmutzdecke evaluation by microsensors. **Environmental Technology**, p. 1-12, 2021.

LEVALLOIS P, BARN P, VALCKE M, GAUVIN D, KOSATSKY T: Public health consequences of lead in drinking water. **Current Environmental Health Reports** 2018, 5:255–262.

LI, J., WANG, X., ZHAO, G., CHEN, C., CHAI, Z., ALSAEDI, A., HAYAT, T., WANG, X. Metal–organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 7, p. 2322-2356, 2018.

LIU, L. et al. Applying Bio-Slow sand filtration for water treatment. **Polish Journal of Environmental Studies. Liaocheng, Shandong Province, China**, Vol. 28, 2243-2251, 2019.

LIU, F., HUA, S., WANG, C., QIU, M., JIN, L., & HU, B. Adsorption and reduction of Cr (VI) from aqueous solution using cost-effective caffeic acid functionalized corn starch. **Chemosphere**, v. 279, p. 130539, 2021.

LIU, T. et al. Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106502, 2022.

LIU, W. et al. Synthesis of biomass-based adsorbent from rice husk ash for copper ions adsorption. **BioResources**, v. 18, n. 2, p. 3681, 2023.

LIU, Y. et al. Removal of Copper Ions from Wastewater: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 5, p. 3885, 2023.

LIU, T. et al. Adsorption of cadmium and lead from aqueous solution using modified biochar: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 1, p. 106502, 2022.

LONG, X. et al. Estimation of spatial distribution and health risk by arsenic and heavy metals in shallow groundwater around Dongting Lake plain using GIS mapping. **Chemosphere**, v. 269, p. 128698, 2021.

LONGHI, M. A. RODRÍGUEZ, E. D. ZHANG, Z. TORRES, S. M. BARATA, M. S. KIRCHHEIM, A. P. Kaolin mining waste to produce geopolymers: Physicomechanical

properties and susceptibility to efflorescence formation. **Case Studies in Construction Materials** v. 16, p. e00846, 2022.

LUBARSKY, H. et al. Biological Layer in Household Slow Sand Filters: Characterization and Evaluation of the Impact on Systems Efficiency. **Water**, v. 14, n. 7, p. 1078, 2022.

LUKMAN, H. S. Adsorption Potentials of Rice Husk for Treatment of Tannery Effluent in Zaria, Nigeria. **International Journal of Information, Engineering & Technology**, p. 99, 2022.

LUNARDI, S. et al. Pre-filtration followed by slow double-layered filtration: Media clogging effects on hydraulic aspects and water quality. **Water Environment Research**, v. 94, n. 4, p. e10709, 2022.

LUO, H. et al. Recent advances in municipal landfill leachate: a review focusing on its characteristics treatment, and toxicity assessment. **Science of the total Environment**, v. 703, p. 135468, 2020.

LV, S.; LI, C.; MI, J.; MENG, H. A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification. **Applied Surface Science** v. 510, p. 145425, 2020.

LV, S. et al. A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification. **Applied surface science**, v. 510, p. 145425, 2020.

LV, X. et al. Fabrication of surface ion imprinting rice husk-based polymer for selective detection and efficient adsorption of Cu<sup>2+</sup> in lake water. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 298, p. 122723, 2023.

MACIEL, P. M. F.; SABOGAL-PAZ, L. P. Household slow sand filters with and without water level control: continuous and intermittent flow efficiencies. **Environmental technology**, 2020.

MALIK, A.; KHAN, A.; ANWAR, N.; NAEEM, M. A comparative study of the adsorption of congo red dye on rice husk, rice husk char and chemically modified rice husk char from aqueous media. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 34, n. 1, p. 41-54, 2020.

MANNE, R. et al. Water quality and risk assessment of copper content in drinking water stored in copper container. **Applied Water Science**, v. 12, n. 3, p. 27, 2022.

MEDEIROS, R.C.; FAVA, N. de M. N.; FREITAS, B.L.S.; SABOGAL-PAZ, L.P., HOFFMANN, M.T.; DAVIS, FERNANDEZ-IBANEZ, J., P.; BYRNE, J.A. Drinking water treatment by multistage filtration on a household scale: Efficiency and challenges. **Water Research**, v. 178, p. 115816, 2020.

MINAMI, K. **Produção de mudas de alta qualidade em horticultura**. São Paulo: Fundação Salim Farah Maluf, 1995. 128 p.

- MITRA, TANIA; BAR, NIRJHAR; DAS, SUDIP KUMAR. Rice husk: green adsorbent for Pb (II) and Cr (VI) removal from aqueous solution—column study and GA–NN modeling. **SN Applied Sciences**, v. 1, p. 1-15, 2019.
- MO, J., YANG, Q., ZHANG, N., ZHANG, W., ZHENG, Y., ZHANG, Z. A review on agroindustrial waste (AIW) derived adsorbents for water and wastewater treatment. **J. Environ. Manag.** v. 227, p. 395–405, 2018.
- MOHAMMADPOUR, MOUSA et al. Rice husk and activated carbon-silica as potential bioadsorbents for wastewater purification. **Caspian Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 4, p. 661-672, 2021.
- MOHAMMED, MOHAMMED OA; SOLUMON, ABDALMOIZ AM. Two Models of Household Sand Filters for Small Scale Water Purification. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 31, n. 3, p. 2737-2748, 2022.
- MONDAL, N. K.; CHAKRABORTY, S. Adsorption of Cr (VI) from aqueous solution on graphene oxide (GO) prepared from graphite: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Applied Water Science**, v. 10, p. 1-10, 2020.
- MONTALVO-ANDÍA, JAVIER et al. Adsorption of Cd (II) using chemically modified rice husk: characterization, equilibrium, and kinetic studies. **Adsorption Science & Technology**, v. 2022, 2022.
- MOURA, M. C. P. A., **Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metélicos**. Tese de Doutorado, PPGEQ, UFRN, Natal/RN, 2001.
- MOURÃO, AMANDA OLIVEIRA et al. Assessment of Health Risk and Presence of Metals in Water and Fish Samples from Doce River, Brazil, After Fundão Dam Collapse. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 84, n. 3, p. 377-388, 2023.
- MOKOKWE, GOBUSAONE; LETSHWENYO, MOATLHODI WISE. Investigation of clay brick waste for the removal of copper, nickel and iron from aqueous solution: batch and fixed-bed column studies. **Heliyon**, v. 8, n. 7, p. e09963, 2022.
- MUSTAPHA, S. et al. Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater. **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019.
- MUTEMI, S., HOKO, Z. E MAKURIRA, H. Investigating feasibility of use of bio-sand filters for household water treatment in Epworth, Zimbabwe. **Physics and Chemistry of the Earth**, 117, 102864. 2020.
- MWABI, J. K.; MAMBA, B. B.; MOMBA, M. N. B. Removal of Escherichia coli and Faecal Coliforms from Surface Water and Groundwater by Household Water Treatment Devices/Systems: A Sustainable Solution for Improving Water Quality in Rural Communities of the Southern African Development Community Region. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 9, n. 12, p. 139–170, 2012.
- NABIEH, KAREEM A. et al. Chemically modified rice husk as an effective adsorbent for removal of palladium ions. **Heliyon**, v. 7, n. 1, p. e06062, 2021.

NANDIYANTO, ASEP BAYU DANI et al. Rice husk for adsorbing dyes in wastewater: literature review of agricultural waste adsorbent, preparation of Rice husk particles, particle size on adsorption characteristics with mechanism and adsorption isotherm. **Journal of Advanced Research in Applied Mechanics**, v. 106, n. 1, p. 1-13, 2023.

NAPOTNIK, JULIE A.; BAKER, DEREK; JELLISON, KRISTEN L. Influence of sand depth and pause period on microbial removal in traditional and modified biosand filters. **Water Research**, v. 189, p. 116577, 2021.

NASCIMENTO, A. P.; PELEGRINI, R. T.; BRITO, N. N. de. Filtração lenta para o tratamento de água para pequenas comunidades rurais. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Brasil, v. 2, n. 4, p54-58, 2012.

NASCIMENTO, R.F. D; ET AL. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, R.F. D; ET AL. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. - Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NASSER FAVA, NATÁLIA de MELO et al. Household slow sand filters in continuous and intermittent flows and their efficiency in microorganism's removal from river water. **Environmental Technology**, v. 43, n. 10, p. 1583-1592, 2020.

NATA, I. F.; WICAKSO, D. R.; MIRWAN, A.; IRAWAN, C.; JUWITA, R.; ASTUTI, N. A.; AN-NISA, R. T. High potential of amine rice husk magnetic biocomposites for Cu(II) ion adsorption and heterogeneous degradation of contaminants in aqueous solution. **Korean Journal of Chemical Engineering**, p. 1-8, 2022.

NCBI. National Center of Biotechnology Information. PubChem. Periodic Table. Element Summary. 2021.

Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element>. Acessado em: 27 de maio de 2021.

NDEKEI, ALICE; MUIGAI-GITITA, NJAGI NJOMO; MBUI, DAMARIS. Synthesis and Characterization of Rice Husk Biochar and its Application in the Adsorption Studies of Lead and Copper. **International Research Journal of Pure & Applied Chemistry**. V. 22(4), p. 36-50, 2021.

NGUYEN, T. T., MA, H. T., AVTI, P., BASHIR, M. J., NG, C. A., WONG, L. Y. AND TRAN, N. Q. Adsorptive removal of Iron using SiO<sub>2</sub> nanoparticles extracted from rice husk ash. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2019.

NWABANNE, J. T. et al. Linear and nonlinear kinetics analysis and adsorption characteristics of packed bed column for phenol removal using rice husk-activated carbon. **Applied Water Science**, v. 12, n. 5, p. 91, 2022.

OLUSEGUN, SUNDAY J.; MOHALLEM, NELCY DS. Insight into the adsorption of doxycycline hydrochloride on different thermally treated hierarchical CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/bio-silica

nanocomposite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, p. 103442, 2019.

PACINI, VIRGINIA ALEJANDRA; INGALLINELLA, ANA MARIA; SANGUINETTI, GRACIELA. Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology. **Water research**, v. 39, n. 18, p. 4463-4475, 2005.

PAPP, LUIZ ANTONIO et al. Low biological phosphorus removal from effluents treated by slow sand filters. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 106, n. 17, p. 5797-5809, 2022.

PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 10409-10426, 2022.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 45, 2019.

PAUL, D. J. M.; JIMMY, J.; THERATTIL, J. M.; REGI, L.; SHAHANA, S. Removal of Heavy Metals Using Low Cost Adsorbents. **IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering** v. 14, n. 03, p. 48-50, 2017.

PEREIRA, J. A. et al. Potencial genético de rendimento e propriedades culinárias do arroz vermelho cultivado. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 20, n. 1, p. 43-48, 2007.

PIQUET, A. B. M.; MARTELLI, M. C. Bioadsorventes produzidos a partir de resíduos orgânicos para remoção de corantes: uma revisão. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 3, 2022.

PIZZOLATTI, BRUNO SEGALLA et al. Comparison of backwashing with conventional cleaning methods in slow sand filters for small-scale communities. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 1, p. 1-7, 2014.

POMPEI, CAROLINE M. ERBA et al. The impact of micropollutants on native algae and cyanobacteria communities in ecological filters during drinking water treatment. **Science of the Total Environment**, v. 822, p. 153401, 2022.

PRIYA, A.K.; YOGESHWARAN, V.; RAJENDRAN, S.; HOANG, T. K.A.; SOTO-MOSCOSO, M.; GHFAR, A. A.; BATHULA, C. Investigation of mechanism of heavy metals (Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup> & Zn<sup>2+</sup>) adsorption from aqueous medium using rice husk ash: Kinetic and thermodynamic approach. **Chemosphere**, v. 286, p. 131796, 2022.

PRASAD, G.; THOMAS, G. M.; RAMESH, M. V. Trace metal analysis of pre-flood and post-flood drinking water at Alappuzha District, Southern Kerala, India. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 2911-2918, 2021.

PROSHAD, Ram et al. Appraisal of heavy metal toxicity in surface water with human health risk by a novel approach: a study on an urban river in vicinity to industrial areas of Bangladesh. **Toxin reviews**, v. 40, n. 4, p. 803-819, 2021.

QIAO, DONGHAI et al. Pollution, sources and environmental risk assessment of heavy metals in the surface AMD water, sediments and surface soils around unexploited Rona Cu deposit, Tibet, China. **Chemosphere**, v. 248, p. 125988, 2020.

OHTA, SAKI; YOSHIDA, KAZUMA; HONGO, TERUHISA. Synthesis of allophane from rice husk ash and its use as a phosphate adsorbent: A novel approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108634, 2022.

OBIKE, A. I. et al. Equilibrium and kinetic studies of Cu (II), Cd (II), Pb (II) and Fe (II) adsorption from aqueous solution using cocoa (*Theobroma cacao*) pod husk. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 22, n. 2, p. 182–190-182–190, 2018.

RAJESWARI, M.; AGRAWAL, P.; RAO, N. N.; SHARMA, A.; HIREMATH, L.; SHIVANDAPPA, T. K. S. Modelling and efficiency assessment of the up flow fixed bed process packed with *Moringa oleifera* for continuous Cd (II) removal from drinking water. **Journal of Molecular Structure**, v. 1236, p. 130328, 2021.

RAMCHANDER, KRITHIKA et al. Engineering and characterization of gymnosperm sapwood toward enabling the design of water filtration devices. **Nature communications**, v. 12, n. 1, p. 1-17, 2021.

RAMSAY, L., DU, F., LUND, M., HE, H., SØBORG, D. A. Grain displacement during backwash of drinking water filters. **Water Supply**, v. 21, n. 1, p. 356-367, 2021.

RANJAN, PREM; PREM, MANJEET. Schmutzdecke-a filtration layer of slow sand filter. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 7, n. 07, p. 637-645, 2018.

RAULINO, G. S. C. **Biossorção em sistema multielementar dos íons Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> em solução aquosa usando a vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) modificada: otimização usando planejamento fatorial.** 2016.

RAY, S.; MISHRA, A. K.; KALAMDHAD, A. S. Equilibrium, kinetic and hydraulic study of different Indian bentonites in presence of lead. **European Journal of Environmental and Civil Engineering**, p. 1-20, 2021.

RIETZLER, A. C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P. Heavy metals in tributaries of Pampulha Reservoir, Minas Gerais. **Brazilian Journal of Biology**. v. 61, p. 363-370, 2001.

ROHA, BEENISH et al. Model sorption of industrial wastewater containing Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> using individual and mixed rice husk biochar. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101900, 2021.

ROSA e SILVA, GUILHERME OTÁVIO et al. Evaluation of an alternative household water treatment system based on slow filtration and solar disinfection. **Journal of Water and Health**, n. 1, p. 157-166, 2021.

ROUT, PRANGYA RANJAN et al. Nutrient removal from domestic wastewater: A comprehensive review on conventional and advanced technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 296, p. 113246, 2021.

ROYER, A.; SHARMAN, T. Copper toxicity. **StatPearls Publishing**. 2020.

RUDI, N. N., MUHAMAD, M. S., LEE, T. C., ALIPAL, J., OMAR, S., HAMIDON, N., ABDUL HAMID, N. H., MOHAMED SUNAR, N., ALI, R., HARUN, H. Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents. **Heliyon** v. 6, n. 9, p. e05049, 2020.

SA AD, A.M. et al. Adsorption Potentials of Rice Husk for Treatment of Tannery Effluent in Zaria, Nigeria. **International Journal of Information, Engineering & Technology**, p. 99, 2022.

SABOGAL-PAZ, L. P.; CAMPOS, L. C.; BOGUSH, A.; CANALES, M. Household slow sand filters in intermitente and contínuos flows to treat water containing low mineral ion concentrations and Bisphenol A. **Science of the Total Environment**. V. 702, 135078, 2020.

SALEH, Maher E. et al. Removal of copper metal ions by sugarcane bagasse and rice husk biochars from contaminated aqueous solutions. **Med. J. Soil Sci**, v. 1, n. 1, p. 1-17, 2020.

SALZMANN, Rena D.; ACKERMAN, Joe N.; CICEK, Nazim. Pilot-scale, on-site investigation of crushed recycled glass as tertiary filter media for municipal lagoon wastewater treatment. **Environmental technology**, v. 43, n. 1, p. 51-59, 2022.

SAHA, Niladri et al. Comparative experimental and mathematical analysis on removal of dye using raw rice husk, rice husk charcoal and activated rice husk charcoal: batch, fixed-bed column, and mathematical modeling. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-18, 2021.

SÁNCHEZ-SOTO, Pedro José et al. Study of a waste kaolin as raw material for mullite ceramics and mullite refractories by reaction sintering. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 583, 2022.

SANTOS, S. T., LIMA, A. J., & MICHELAN, D. C. G. S. Perspectivas sobre o uso de materiais alternativos no tratamento de água: revisão sistemática desenvolvida em filtros lentos. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v.9, n.2, p.121-139. 2021.

SARAVANAN, R. Venkat et al. Evaluation of the performance of packed bed column for heavy metal ion removal using rice husk powder coated with iron oxide nano-particles. **Global Nest Journal**, v. 24, n. 3, p. 474-486, 2022.

SARKALE, P.S.; JADHAV, A.S. Utilization of rice husk and laterite as a low-cost adsorbent for heavy metal removal through aqueous solution. **Innovare Journal of Agri. Sci**, Vol 9, Issue 4, 2021, 1-5.

SAZALI, Norsuhailizah; HARUN, Zawati; SAZALI, Norazlianie. A review on batch and column adsorption of various adsorbent towards the removal of heavy metal. **Journal of**

**Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences**, v. 67, n. 2, p. 66-88, 2020.

SHARMA, SAROJ K.; PETRUSEVSKI, BRANISLAV; SCHIPPERS, Jan C. Biological iron removal from groundwater: a review. **Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA**, v. 54, n. 4, p. 239-247, 2005.

SHEN, C., ZHAO, Y., LI, W., YANG, Y., LIU, R., MORGEN, D. Global profile of heavy metals and semimetals adsorption using drinking water treatment residual. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 1019-1027, 2019.

SHI J., X. FAN, D.C.W. TSANG, F. WANG, Z. SHEN, D. HOU, D.S. ALESSI, Removal of lead by rice husk biochars produced at different temperatures and implications for their environmental utilizations, **Chemosphere** v. 235, p. 825-831, 2019.

SHULYAK, S. et al. Quality and safety of tap water in selected Ukrainian regions. **Ukrainian Journal of Ecology**, v. 11, n. 2, p. 274-283, 2021.

SIDNEY, S. F. F. **Tratamento de Água – Conceção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento** (1. Ed.). Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

SILVA, M. R. C.; MALACARNE, C. S.; LONGHI, M. A.; KIRCHHEIM, A. P. Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production. **Case Studies in Construction Materials** v. 15, p. e00756, 2021.

SILVA, C. S. NÍQUEL. **Balanco Mineral Brasileiro 2001**. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niquel>. Acessado em 18 de julho de 2021.

SIMÕES, A. L. A. **Síntese de geopolímeros a partir da caulinita, metacaulinita e espodumênio e sua aplicação como adsorvente de amoxicilina**. Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química. 2021.

SINGH, Jyoti et al. Adsorptive Removal of Arsenic (III) from Contaminated Water Using Rice Husk, Tea Waste and Sugarcane Bagasse Bio-adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 5, p. 308, 2023.

SIZIRICI, B. et al. Modified biosand filters enriched with iron oxide coated gravel to remove chemical, organic and bacteriological contaminants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 27, n. November 2018, p. 110–119, 2019.

ŚMIECH, KAROLINA M. et al. Comparing mixed-media and conventional slow-sand filters for arsenic removal from groundwater. **Water**, v. 10, n. 2, p. 119, 2018.

SOLIMAN, N. K.; MOUSTAFA, A. F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 10235-10253, 2020.

- SOUZA FREITAS, B. L. S.; SABOGAL-PAZ, L. P. Pretreatment using *Opuntia cochenillifera* followed by household slow sand filters: technological alternatives for supplying isolated communities. **Environmental Technology**, v. 41, p. 2783-2794, 2019.
- SOUZA FREITAS, BÁRBARA LUÍZA et al. Filter media depth and its effect on the efficiency of household slow sand filter in continuous flow. **Journal of Environmental Management**, v. 288, p. 112412, 2021.
- SOUZA FREITAS, BÁRBARA LUÍZA et al. A critical overview of household slow sand filters for water treatment. **Water Research**, v. 208, p. 117870, 2022.
- SOUZA, T. L. FILHO, A. L. G. ARAUJO, D. K. DE L. SILVA, M. A. L. DE OLIVEIRA, M. A. A. DE LIMA, G. F. BATISTA, L. S. ANDRADE, S. S. F. Study of the use of kaolin waste as a partial substitute for fine aggregate in the production of concrete for pavers. **South Florida Journal of Development**, v. 2, n. 2, p. 2474-2489, 2021.
- SUBRAMANIAM, P.; KHAN, N. A.; IBRAHIM, Shaliza. The effects of various parameters on Cr (VI) adsorption by raw rice husk. **Malaysian Journal of Science**, v. 25, n. 1, p. 23-29, 2006.
- SULTANA, SABIHA et al. Physicochemical and instrumental characterization of rice husk and its potential use as a low cost adsorbent for mutagenic dye bromophenol blue. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 235, n. 10, p. 1263-1277, 2021.
- SUGIMOTO, T. Schmutzdecke development and treated water quality. **Progress in Slow Sand and Alternative Biofiltration Processes**, p. 121-129, 2014.
- SYAUQIAH, I. et al. Determination of rice husk activated Carbon capacity in adsorption of Cu Metal from Sasirangan liquid waste based on isotherm model. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2022. p. 012019.
- TAN, T. V.; NGUYEN, H. T. T. Activated Carbon based Rice Husk for Highly Efficient Adsorption of Methylene Blue: Kinetic and Isotherm. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012078. 2021.
- TERIN, ULISSES COSTA et al. Evaluation of a multi-barrier household system as an alternative to surface water treatment with microbiological risks. **Environmental Technology**, v. 43, n. 22, p. 3401-3413, 2021.
- TIEN, C. **Adsorption Equilibrium Relationships, Isotherm Expressions, Their Determinations, and Predictions**. Introduction to Adsorption, p. 23–85, 2019.
- TIAN, LI et al. Comparison of microscopic adsorption characteristics of Zn (II), Pb (II), and Cu (II) on kaolinite. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 15936, 2022.
- THI QUYEN, VU et al. Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater. **Chemosphere**, v. 284, p. 131312, 2021.
- THIRUNAVUKKARASU, Arunachalam; NITHYA, Rajarathinam; SIVASHANKAR, Raja. Continuous fixed-bed biosorption process: A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 8, p. 100188, 2021.

TSAI, W.-T.; LIN, Y.-Q.; HUANG, H.-J. Valorization of Rice Husk for the Production of Porous Biochar Materials. **Fermentation** v. 7, n. 2, p. 70, 2021.

TOUHAMI, D., ZHU, Z., BALAN, W. S., JANAUN, J., HAYWOOD, S., ZEIN, S. Characterization of rice husk-based catalyst prepared via conventional and microwave carbonisation. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 5, n. 3, p. 2388-2394, 2017.

TRUS, INNA et al. Techno-economic feasibility for water purification from copper ions. **Ecological Engineering & Environmental Technology**, v. 22, 2021.

UNEP 2022. **Sand and sustainability: 10 strategic recommendations to avert a crisis**. GRID-Geneva, United Nations Environment Programme, Geneva, Switzerland

UMEMBAMALU, CHINEDU JOSIAH et al. Packed bed column adsorption of oil and grease from refinery desalter effluent, using rice husks derived carbon as the adsorbent: Influence of process parameters and Bohart–Adams kinetics study. **World News of Natural Sciences**, v. 31, p. 155-174, 2020.

UNUABONAH, E.I., OMOROGIE, M.O., OLADOJA, N.A., Modeling in adsorption: fundamentals and applications. In: **Composite Nanoadsorbents Elsevier**, 2019. p. 85-118.

URFER, D. Use of bauxite for enhanced removal of bacteria in slow sand filters. **Water Science and Technology: Water Supply**. 2016.

VERA, MAYRA et al. Removal of Mn (II) from aqueous solution via biosorption technology for a drinking water treatment plant: From laboratory-scale tests to semi-industrial scale predictions. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 193, p. 787-800, 2023.

VILLABONA-ORTÍZ, ANGEL; TEJADA-TOVAR, CANDELARIA; LÓPEZ-BARBOSA, DAVID. Hydrodynamic evaluation of a filter bed of porous material from stratified sedimentary rocks for the removal of turbidity in surface waters. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 1, p. 97-105, 2022.

VOLLERTSEN, JES et al. **Removal of soluble and colloidal pollutants from stormwater in full-scale detention ponds**. In: Proceedings of the 11th International Conference on Urban Drainage. 2008. p. 1-10.

VOLTOLINI, L. FERREIRA, P. S. ALVES, F. G. Utilização de subprodutos da cadeia produtiva do arroz como adsorventes para a remoção de cobre em uma solução sintética. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v. 15, n. 2, p. 01-13, ISSN 1981-8858. 2021.

VOLTAN, Paulo Eduardo Nogueira et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, p. 241-250, 2016.

WANG, Donglin et al. Impacts of backwashing on micropollutant removal and associated microbial assembly processes in sand filters. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 17, n. 3, p. 1-6, 2022.

- WANG, Q., ZHENG, C., CUI, W., HE, F., ZHANG, J., ZHANG, T. C., & HE, C. Adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions on the CS<sub>2</sub>-modified alkaline lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123581, 2020.
- WANG, Donglin et al. Impacts of backwashing on micropollutant removal and associated microbial assembly processes in sand filters. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 17, n. 3, p. 1-6, 2022.
- WANG, Shuang et al. Development of high-performance adsorbent using KOH-impregnated rice husk-based activated carbon for indoor CO<sub>2</sub> adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, p. 135378, 2022.
- WAYNE, M., H.; LIDE, D. R.; THOMAS J., B. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 97. ed. [s.l.] **CRC Press**, v. 3. 2016.
- WILSON, I. R., SANTOS, H. S., SANTOS, P. S. Caulins brasileiros: alguns aspectos da geologia e da mineralogia. **Cerâmica**, v. 44, n° 287-288, pp. 118-129. 1998.
- WOŁOWIEC, M., KOMOROWSKA-KAUFMAN, M., PRUSS, A., RZEPA, G., BAJDA, T. Removal of heavy metals and metalloids from water using drinking water treatment residuals as adsorbents: A review. **Minerals**, v. 9, n. 8, p. 487, 2019.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Guidelines for drinking-water quality: first addendum to the fourth edition. 2017.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION et al. Results of round II of the WHO international scheme to evaluate household water treatment technologies. 2019.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION; UNICEF. Progress on drinking water, sanitation and hygiene. 2017.
- YAHYA, MUIBAT DIEKOLA et al. Optimization of fixed bed column process for removal of Fe (II) and Pb (II) ions from thermal power plant effluent using NaOH-rice husk ash and Spirogyra. **Scientific African**, v. 10, p. e00649, 2020.
- YAHYA, MUIBAT DIEKOLA et al. Simultaneous and continuous biosorption of Cr and Cu (II) ions from industrial tannery effluent using almond shell in a fixed bed column. **Results in Engineering**, v. 6, p. 100113, 2020.
- YAHYA, M.D., ALIYU, A.S., OBAYOMI, K.S., OLUGBENGA, A.G., ABDULLAHI, U.B. Column adsorption study for the removal of chromium and manganese from electroplating wastewater using cashew nutshell adsorbent. **Cogent Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1748470, 2020.
- YAKOUT, SOBHY M. et al. Fixed-bed column study for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions via pyrolysis of the rice husk. **Desalin. Water Treat**, v. 170, p. 128-137, 2019.
- YANAKA, A.; SHIBATA, K.; MATSUMOTO, N.; YOSHIDA, HIDENORI. Study on adsorption of heavy metals by rice husk and extraction of heavy metals adsorbed in rice husk. **International Journal of GEOMATE**, v. 20, n. 79, p. 28-33, 2021.

YOUNG-ROJANSCHI, CANDICE; MADRAMOOTOO, CHANDRA. Intermittent versus continuous operation of biosand filters. **Water research**, v. 49, p. 1-10, 2014.

YUSUF, K. et al. Effect of granular activated carbon particle sizes and depths in slow sand filter on water purification. **Nigerian Journal of Pure and Applied Sciences**, v. 34, n. 1, p. 3881-3891, 2021.

XIE, ZHOUZUN; WANG, SHUAI; SHEN, YANSONG. Particle-scale modelling of rapid granular filtration in a dual-media filter. **Separation and Purification Technology**, v. 302, p. 122076, 2022.

XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 14, n. 3, p. 155-176, 2013.

ZAFAR, MIK SHAGUFTA et al. Adsorption performance of rice husk towards copper ions from wastewater. **Desalination and water treatment**, v. 258, p. 133-142, 2022.

ZAFAR, SHAGUFTA et al. Removal of copper ions from aqueous solution using NaOH-treated rice husk. **Emergent Materials**, v. 3, p. 857-870, 2020.

ZAFARA, SHAGUFTA et al. Adsorption of silver, thorium and nickel ions from aqueous solution onto rice husk. **Desalination and water treatment**, v. 236, p. 108-122, 2021.

ZHANG, YE et al. Mechanistic insight into different adsorption of norfloxacin on microplastics in simulated natural water and real surface water. **Environmental Pollution**, v. 284, p. 117537, 2021.

ZHANG, Peizhen et al. Characteristics, adsorption behaviors, Cu (II) adsorption mechanisms by cow manure biochar derived at various pyrolysis temperatures. **Bioresource Technology**, v. 331, p. 125013, 2021.

ZHANG, HAIBO et al. Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: kinetics, isotherms and influencing factors. **Environmental Pollution**, v. 243, p. 1550-1557, 2018.

ZHAO, ZIMING; SUN, WENJUN; RAY, MADHUMITA B. Adsorption isotherms and kinetics for the removal of algal organic matter by granular activated carbon. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150885, 2022.

ZIETZ, B. P.; DIETER, H. H.; LAKOMEK, M.; SCHNEIDER, H.; KEßLER-GAEDTKE, B.; DUNKELBERG, H. Epidemiological investigation on chronic copper toxicity to children exposed via the public drinking water supply. **Science of The Total Environment**. Volume 302, Issues 1–3, Pages 127-144, 2003.

ZHU, F.; ZHENG, Y.; ZHANG, B.; DAI, Y. A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment. **Journal of Hazardous Materials** v. 401, p. 123608, 2021.

ZHU, Y. et al. Water quality criteria and ecological risk assessment for copper in Liaodong Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 185, p. 114164, 2022.

ZUBAIDI S L, ORTEGA-MARTORELL S, AL-BUGHARBEE H, OLIER I, HASHIM K S, GHARGHAN S K, KOT P AND AL-KHADDAR R. Urban Water Demand Prediction for a City that Suffers from Climate Change and Population Growth: Gauteng Province case study. **Water**, v. 12, n. 7, p. 1885, 2020.

## 8 APÊNDICE

## APÊNDICE A

## A1. Materiais para montagem do sistema de filtração lenta com retrolavagem

Tabela A1 - Materiais para montagem do sistema de filtração lenta.

<b>Parte do sistema</b>	<b>Materiais</b>
Sistema de alimentação	1 reservatório de polietileno 100l 1 adaptador do tipo flange DN 20mm 1,8m de tubulação de PVC DN 20mm 1 registro DN 20mm 1 rotâmetro 06 joelhos DN 20mm 1 Tê PVC DN 20mm
Calha de coleta	12cm de tubulação de PVC DN 20mm CAP PVC DN 20mm 02 adaptadores de rosca DN 20mm 02 joelhos de rosca DN 20mm
Corpo do filtro lento	3,2m de tubulação de PVC DN 150mm 2 CAP PVC DN 150mm 02 borrachas de vedação 06 abraçadeiras DN 150mm
Sistema de drenagem	4 crepinas cônicas de 70mm de diâmetro

	2 CAP PVC DN 150mm cortado para circunferência
	Silicone incolor para vedação
Saída do filtro lento	30cm de tubulação de PVC DN 20mm
	06 luvas soldável cola e rosca
	02 registros DN 20mm
	02 torneiras plásticas
Sistema de retrolavagem	1 reservatório de polietileno 150l
	2,10m de tubulação de PVC DN 20mm
	1 rotâmetro
	08 joelhos DN 20mm
	02 Tê PVC DN 20mm
	02 registros DN 20mm
	02 adaptadores de rosca de motor 32mm para 20mm
	02 adaptadores liso de 20mm para 32mm
Sistema de bombeamento para o reservatório de alimentação	5m de tubulação de PVC DN 20mm
	03 joelhos DN 20mm
	01 registro DN 20mm

---

Fonte: Autoria própria (2023)

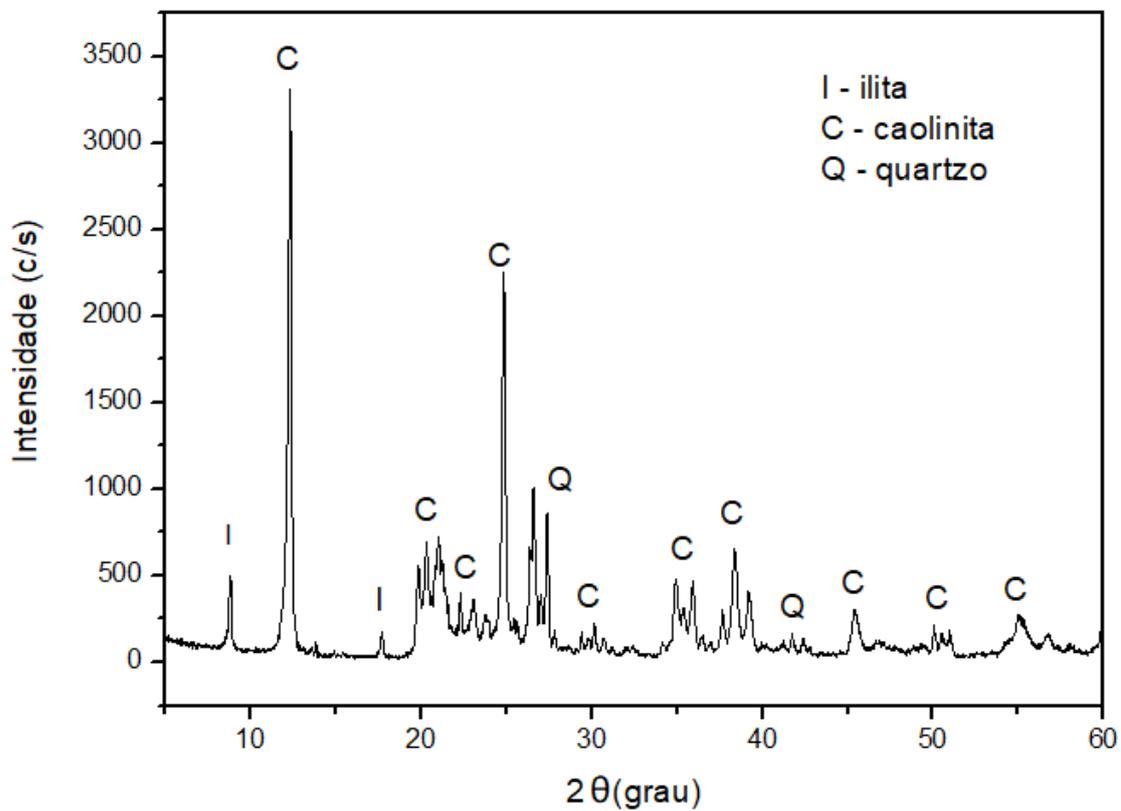
**APÊNDICE B****B1. Ensaios de caracterização do caulim**

Tabela B1 - Composição química elementar do resíduo de caulim.

<b>Óxidos</b>	<b>Percentual (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	54,11%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,24%
K <sub>2</sub> O	3,95%
MgO	0,92%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38%
SO <sub>3</sub>	0,11%
MnO	0,10%
BaO	0,09%
Rb <sub>2</sub> O	0,03%
Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01%
ZnO	0,01%
SrO	0,01%
Outros óxidos	0,016%

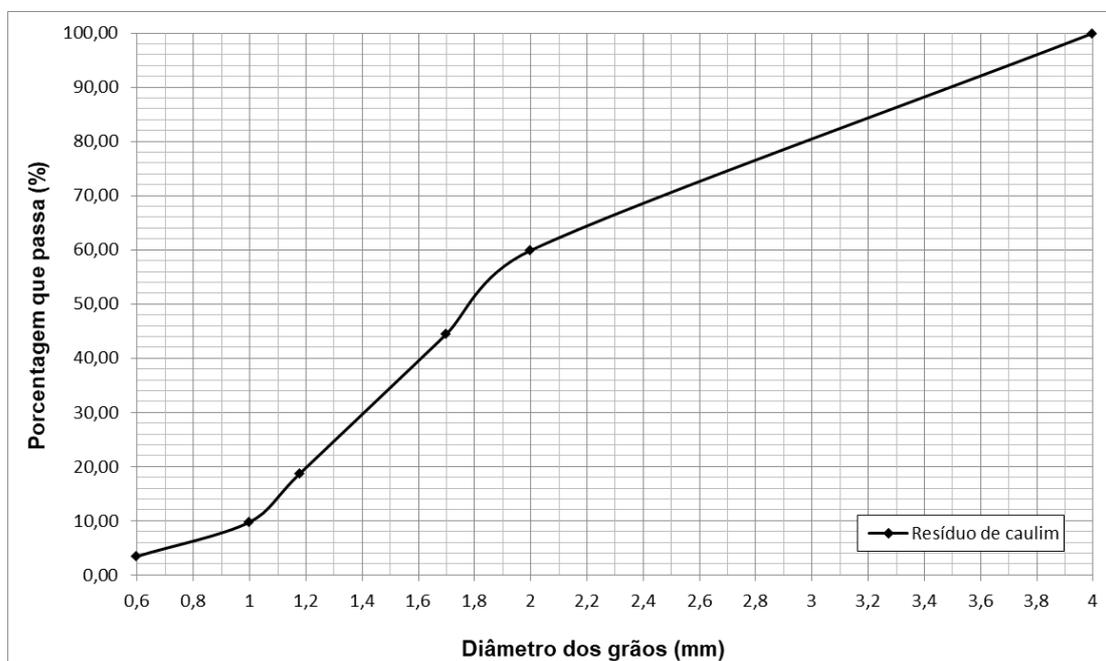
Fonte: Autoria própria (2023)

Figura B1 - Difratoograma do resíduo de caulim.



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura B2 - Curva granulométrica do resíduo de caulim.



Fonte: Autoria própria (2023)

## APÊNDICE C

### C1. Eficiências de remoção dos FL-D e FL-T

Tabela C1 - Valores medianos, máximos e mínimos das porcentagens de remoção dos indicadores de qualidade da água bruta pelos FL-D e FL-T.

<b>Indicador</b>		<b>FL- D (%)</b>	<b>FL - T (%)</b>
Turbidez (NTU)	Máxima	97,94	98,67
	1º quartil	51,85	59,29
	Mediana	68,79	69,51
	3º quartil	79,35	82,38
Cor aparente (UH)	Máxima	97,88	98,10
	1º quartil	39,42	40,49
	Mediana	51,77	51,79
	3º quartil	63,40	74,65
Ferro total (mgFe L <sup>-1</sup> )	Máxima	94,92	98,52
	1º quartil	55,22	54,67
	Mediana	74,30	76,81
	3º quartil	86,12	90,74
Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	Máxima	100	100
	1º quartil	52,23	49,70
	Mediana	80,96	76,95
	3º quartil	94,61	96,97
Fósforo total (mgP L <sup>-1</sup> )	Máxima	82,18	75,25
	1º quartil	-3,71	-9,37
	Mediana	20	7,74
	3º quartil	36,17	35,69
Coliformes totais (UFC 100mL <sup>-1</sup> )	Máxima	99,78	100
	1º quartil	95,52	96,98
	Mediana	97,13	98,40
	3º quartil	99,10	99,10
<i>Escherichia coli</i>	Máxima	100	100

(UFC 100mL <sup>-1</sup> )	1º quartil	92,24	93,98
	Mediana	96,08	98,35
	3º quartil	99,42	99,90

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela C2 - Índices de correlação de Spearman e valores de p entre os indicadores de qualidade das águas tratadas pelos FL-D e FL-T e os dias de operação.

Indicador	Tempo de operação (d)			
	FL-D		FL-T	
	r <sub>s</sub>	P-valor	r <sub>s</sub>	P-valor
Condutividade elétrica (µS cm <sup>-1</sup> )	0,18871	<b>0,014296</b>	0,18412	<b>0,016887</b>
Turbidez (NTU)	- 0,43969	<b>2,48e-09</b>	- 0,54977	<b>1,18e-14</b>
Cor aparente (UH)	- 0,45067	<b>8,79e-10</b>	- 0,30423	<b>6,09e-05</b>
Ferro total (mgFe L <sup>-1</sup> )	- 0,70135	<b>1,89e-06</b>	- 0,16736	0,32926
Nitrogênio amoniacal (mgN-NH <sub>3</sub> L <sup>-1</sup> )	- 0,15607	0,36336	- 0,056884	0,74176
Fósforo total (mgP L <sup>-1</sup> )	- 0,57347	<b>0,00025601</b>	- 0,20946	0,22017
Coliformes totais (UFC 100 mL <sup>-1</sup> )	- 0,31836	0,058448	- 0,10758	0,53229
<i>Escherichia coli</i> (UFC 100 mL <sup>-1</sup> )	- 0,17323	0,31232	- 0,031756	0,85413

Fonte: Autoria própria (2023)

## APÊNDICE D

### D1. Dados das soluções utilizadas nos ensaios de adsorção

Tabela D1 - pH e concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  aferidas nas soluções.

Soluções sintéticas	pH	Concentrações aferidas ( $\text{mg L}^{-1}$ )
1000 $\text{mg L}^{-1}$	4,02 ± 0,02	815,7
1 $\text{mg L}^{-1}$	4,57 ± 0,02	1,07
2 $\text{mg L}^{-1}$	4,27 ± 0,17	2,95
4 $\text{mg L}^{-1}$	4,25 ± 0,12	3,75
8 $\text{mg L}^{-1}$	4,29 ± 0,04	6,17
16 $\text{mg L}^{-1}$	4,24 ± 0,02	16,92
32 $\text{mg L}^{-1}$	4,16 ± 0,01	31,98
64 $\text{mg L}^{-1}$	4,07 ± 0,01	54,87
128 $\text{mg L}^{-1}$	4,08 ± 0,08	123,6

Nota: média ± desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023)

### D2. Dados de pH das amostras resultantes dos ensaios de cinética e isotermas de adsorção

Tabela D2 - pH antes e após os ensaios de isotermas de adsorção.

Solução	pH inicial	pH final
1 $\text{mg L}^{-1}$	4,57 ± 0,02	6,34 ± 0,24
2 $\text{mg L}^{-1}$	4,27 ± 0,17	6,34 ± 0,19
4 $\text{mg L}^{-1}$	4,25 ± 0,12	6,36 ± 0,12
8 $\text{mg L}^{-1}$	4,29 ± 0,04	6,24 ± 0,01
16 $\text{mg L}^{-1}$	4,24 ± 0,02	6,17 ± 0,04
32 $\text{mg L}^{-1}$	4,16 ± 0,01	6,07 ± 0,04
64 $\text{mg L}^{-1}$	4,07 ± 0,01	5,93 ± 0,01
128 $\text{mg L}^{-1}$	4,08 ± 0,08	4,90 ± 0,04

Nota: média ± desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela D3 - pH e concentrações das amostras em branco dos ensaios de isotermas de adsorção.

<b>Solução</b>	<b>pH final</b>	<b>Ce</b>
1 mg L <sup>-1</sup>	5,29 ± 0,10	1,08 ± 0,06
2 mg L <sup>-1</sup>	5,21 ± 0,06	2,69 ± 0,055
4 mg L <sup>-1</sup>	5,1 ± 0,05	3,70 ± 0,1
8 mg L <sup>-1</sup>	4,8 ± 0,10	6,06 ± 0,03
16 mg L <sup>-1</sup>	4,96 ± 0,08	12,51 ± 0,055
32 mg L <sup>-1</sup>	4,91 ± 0,16	26,49 ± 0,245
64 mg L <sup>-1</sup>	4,32 ± 0,09	52,66 ± 0,18
128 mg L <sup>-1</sup>	4,9 ± 0,05	112,67 ± 0,835

Nota: média ± desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela D4 - pH após os ensaios de cinética de adsorção.

<b>Tempos</b>	<b>pH final</b>
2 min	4,62 ± 0,09
4 min	4,43 ± 0,33
8 min	4,79 ± 0,01
10 min	5,00 ± 0,05
20 min	4,89 ± 0,02
40 min	4,90 ± 0,11
60 min	4,64 ± 0,17
120 min	4,90 ± 0,08

Nota: pH inicial = 4,08 ± 0,08 (solução 128 mg L<sup>-1</sup>); média ± desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela D5 - pH e concentrações das amostras em branco dos ensaios de cinética de adsorção.

<b>Tempos</b>	<b>pH final</b>	<b>Ce</b>
---------------	-----------------	-----------

2 min	4,74 ± 0,07	99,35 ± 0,33
4 min	4,66 ± 0,03	101,32 ± 0,16
8 min	5,02 ± 0,14	103,47 ± 0,27
10 min	4,93 ± 0,06	101,32 ± 0,34
20 min	5,07 ± 0,04	113,42 ± 0,21
40 min	5,11 ± 0,06	92,55 ± 0,77
60 min	5,13 ± 0,04	113,95 ± 0,28
120 min	5,05 ± 0,08	109,62 ± 0,00

Nota: pH inicial = 4,08 ± 0,08 (solução 128 mg L<sup>-1</sup>); média ± desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023)

#### D6. Dados de pH das amostras resultantes dos ensaios de colunas de adsorção em leito fixo em escala de laboratório

Tabela D6 - pH antes e após os ensaios de colunas de adsorção em leito fixo em escala de laboratório.

Tempos	pH (Sol. Sintética)	pH (Sol. Real)
10 min	5,2 ± 0,07	5,3 ± 0,08
20 min	4,9 ± 0,2	4,7 ± 0,02
30 min	4,2 ± 0,05	5,3 ± 0,15
40 min	4,1 ± 0,33	4,7 ± 0,11
50 min	4,8 ± 0,25	4,6 ± 0,08
60 min	4,8 ± 0,01	5,3 ± 0,01
70 min	4,7 ± 0,02	4,8 ± 0,01
80 min	4,6 ± 0,11	5,5 ± 0,04
90 min	4,2 ± 0,03	5,1 ± 0,11
100 min	4,4 ± 0,01	5,3 ± 0,10
110 min	4,2 ± 0,05	5,4 ± 0,05
120 min	4,3 ± 0,33	4,9 ± 0,02
130 min	4,4 ± 0,21	4,8 ± 0,13

140 min	4,3 ± 0,17	5,5 ± 0,01
150 min	4,1 ± 0,05	5,2 ± 0,3
160 min	4,2 ± 0,12	5,4 ± 0,02
170 min	4,1 ± 0,04	5,6 ± 0,02
180 min	4,2 ± 0,15	5,4 ± 0,04
190 min	4,1 ± 0,04	5,6 ± 0,11
200 min	4,2 ± 0,04	5,5 ± 0,09
210 min	4,2 ± 0,19	5,5 ± 0,08
220 min	3,8 ± 0,30	5,8 ± 0,10
230 min	4,2 ± 0,05	5,6 ± 0,08
240 min	4,1 ± 0,03	5,4 ± 0,04
250 min	4,6 ± 0,21	5,2 ± 0,01
260 min	4,2 ± 0,02	5,0 ± 0,01
270 min	4,2 ± 0,01	4,8 ± 0,04
280 min	4,5 ± 0,32	4,9 ± 0,02
290 min	4,0 ± 0,03	4,9 ± 0,18
300 min	4,2 ± 0,04	5,1 ± 0,01
310 min	4,1 ± 0,11	5,3 ± 0,03
320 min	3,8 ± 0,05	5,1 ± 0,09
330 min	4,1 ± 0,2	5,4 ± 0,13
340 min	4,0 ± 0,16	4,9 ± 0,09
350 min	4,2 ± 0,01	5,2 ± 0,08
360 min	4,2 ± 0,01	5,0 ± 0,01

**Nota:** pH inicial da solução sintética = 4,6 ± 0,3; pH inicial da solução real = 4,9 ± 0,11; média ± desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela D7 - pH das amostras resultantes dos ensaios de operação do FL-T e da coluna de adsorção em leito fixo em escala piloto.

<b>Tempos</b>	<b>pH (FL-T)</b>	<b>pH (CLFp)</b>
30 min	5,62 ± 0,06	6,3 ± 0,15
60 min	5,7 ± 0,03	6,0 ± 0,1
90 min	5,58 ± 0,29	6,2 ± 0,05
120 min	5,62 ± 0,09	5,7 ± 0,1
150 min	5,81 ± 0,11	5,9 ± 0,05
180 min	5,8 ± 0,1	6,1 ± 0,05
210 min	5,89 ± 0,15	6,2 ± 0,1
240 min	6,02 ± 0,24	6,05 ± 0,17
270 min	6,2 ± 0,1	5,9 ± 0,2
300 min	6,0 ± 0,1	6,2 ± 0,1
330 min	6,05 ± 0,02	6,5 ± 0,15
360 min	6,1 ± 0,05	6,2 ± 0,05
390 min	5,89 ± 0,10	6,2 ± 0,25
420 min	6,0 ± 0,15	6,3 ± 0,15
450 min	6,04 ± 0,08	6,5 ± 0,05
480 min	6,04 ± 0,06	6,7 ± 0,05
510 min	6,3 ± 0,1	6,2 ± 0,1
540 min	6,1 ± 0,15	6,3 ± 0,2
570 min	5,92 ± 0,06	6,1 ± 0,15
600 min	5,92 ± 0,16	6,5 ± 0,05
630 min	5,95 ± 0,12	6,7 ± 0,1
660 min	6,02 ± 0,24	6,5 ± 0,05
690 min	6,1 ± 0,1	6,3 ± 0,25
720 min	6,2 ± 0,1	6,1 ± 0,2
750 min	5,98 ± 0,14	6,5 ± 0,2
780 min	6,08 ± 0,06	6,6 ± 0,15

**Nota:** pH inicial da água do rio = 7,86 ± 0,19; pH após ajuste com ácido nítrico = 5,4 ± 0,3; média ± desvio padrão.

Fonte: Autoria própria (2023)