



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA  
LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**EXPLORANDO O POTENCIAL DE *Pilosocereus gounellei* NA REMOÇÃO  
DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM ÁGUAS NATURAIS  
DESTINADAS AO CONSUMO ANIMAL**

*Guilherme Henrique da Silva Cândido*

Serra Talhada, Pernambuco  
Novembro de 2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA  
LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**EXPLORANDO O POTENCIAL DE *Pilosocereus gounellei* NA REMOÇÃO  
DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM ÁGUAS NATURAIS  
DESTINADAS AO CONSUMO ANIMAL**

*Guilherme Henrique da Silva Cândido*

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado à Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, na modalidade Artigo Científico, como pré-requisito para a obtenção do título de Licenciado em Química, pela Universidade Federal Rural de Pernambuco.

**Orientador:** Prof. Dr. Ramom Rachide Nunes

Serra Talhada, Pernambuco  
Novembro de 2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DE SERRA TALHADA  
LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**EXPLORANDO O POTENCIAL DE *Pilosocereus gounellei* NA REMOÇÃO  
DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM ÁGUAS NATURAIS  
DESTINADAS AO CONSUMO ANIMAL**

*Guilherme Henrique da Silva Cândido*

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado à Coordenação do Curso de Licenciatura em Química, na modalidade Artigo Científico, como pré-requisito para a obtenção do título de Licenciado em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco.

APROVADA em 03 de novembro de 2020.

**Banca examinadora:** Prof. Dr. Leandro Antunes Mendes (UFTM)

Profa. Dra. Cintia Beatriz de Oliveira (UFRPE)

**Orientador:** Prof. Dr. Ramom Rachide Nunes (UFRPE)

Serra Talhada, Pernambuco  
Novembro de 2020

## RESUMO

O bem-estar animal é uma preocupação recorrente, relacionando não apenas à saúde do rebanho, mas também à produção animal e a consequente geração de lucros no campo. A qualidade da água potável dos animais, frequentemente relatada como de baixa potabilidade, é um desafio a ser vencido, principalmente devido ao excesso de matéria orgânica (MO) em solução. Uma alternativa para remover da MO é o uso de um material alternativo. Neste estudo, foi explorado o uso do cacto *Pilosocereus gounellei*, realizando um estudo cinético e adsorptivo, visando estimar a eficácia da tecnologia proposta. Amostras de água de caprinos foram tratadas com *P. gounellei*, *in natura* e tratada com ácido (utilizando o [HCL] na faixa de 0,01-4,0 mol L<sup>-1</sup>). Foi realizado um estudo do processo de adsorção e os modelos de isothermas e cinéticas foram avaliados. Assim, após o tratamento matemático, a isoterma de Freundlich (isoterma do tipo C, partição constante) e a cinética de pseudo-segunda ordem foram consideradas as mais adequadas, indicando a formação de multicamadas e uma taxa de remoção proporcional ao quadrado da concentração do adsorbato. Além disso, as amostras tratadas com ácido mais concentrado atingiram o equilíbrio após a retirada de uma maior quantidade de MO, principalmente quando comparado à amostra *in natura* (removendo até 1,6x o próprio peso). Com base em nossos resultados, o estudo indica a possibilidade de remover a MO presente em amostras de água natural, utilizando o cacto *P. gounellei* (após tratamento ácido) como material adsorvente alternativo, visando as boas práticas na pecuária e o bem-estar animal.

**Palavras-chave:** Tratamento de água, matéria orgânica natural, materiais sorventes alternativos, bem-estar animal, processos sortivos.

## ABSTRACT

Animal welfare is a recurrent concern, relating not only the herd health, but also the animal production and the consequent profits generating in the field. Animal drinking water quality, frequently reported as of poor potability, is a challenge to be overcome, mostly due to the excess of organic matter (OM) in solution. An alternative to remove the OM is the use of an alternative material. In this study, use of cactus *Pilosocereus gounellei* was explored, carrying out a kinetic and adsorptive study aiming to estimate the effectiveness of the proposed technology. Samples of goat drinking water were treated using *P. gounellei*, *in natura* and acid treated (using [HCL] in the range 0.01-4.0 mol L<sup>-1</sup>). A study of the sorption process was performed, and isotherms and kinetics models were evaluated. Thus, after mathematical treatment, isotherm of Freundlich (isotherm type C, constant partition) and pseudo-second order kinetics were considered the most suited, indicating the multilayer formation and the removal rate proportional to the square of the adsorbate concentration. In addition, samples treated at higher acid concentration reached equilibrium after removing a greater concentration of OM when compared to *in natura* (up to 1.6x the own weight). Based on our findings, our study indicates the possibility of removing the OM present in samples of natural water, using the *P. gounellei* cactus (acid treated) as an alternative adsorbent material, intending to the good practices in livestock and animal welfare.

**Keywords:** Water treatment, natural organic matter, alternative sorbent materials, animal welfare, adsorptive processes.

## 1. INTRODUÇÃO

A pecuária representa uma importante atividade econômica em todo o mundo, caracterizada pela criação de diversos animais como bovinos, suínos, ovinos, caprinos, bubalinos e aves; a depender do bioma e outros fatores ambientais e geográficos. Além disso, diferentes modalidades de pecuária são aplicadas, com destaque para os sistemas abertos (e.g. pastagens) ou de confinamento (e.g. curral). Em ambos os casos, é necessário e de grande importância pensar nas práticas e cuidados aos quais os animais são submetidos (SINCLAIR; ZITO; PHILLIPS, 2017). O tema bem-estar animal estabelece relação com diversas etapas da produção animal, com destaque na influência do ambiente, das instalações, dos cuidados de saúde, da oferta de alimento e a qualidade da água que consomem, entre outros (HOCQUETTE et al., 2012).

Diversos estudos têm reportado uma relação intrínseca entre a água de consumo e o bem-estar animal. Sabe-se que uma água de boa qualidade é de grande importância, pois a água atua na regulação da temperatura corporal, auxilia na digestão dos alimentos e, também, atua nos processos metabólicos de crescimento, reprodução e excreção. Além disso, outros estudos já comprovaram que animais mais bem tratados são menos estressados, implicando em um aumento na produção (e.g. ovos, lã, leite etc.) e na qualidade da carne (animais de abate), resultando em maior lucro para o pecuarista (LEHIKONEN et al., 2019; NARDONE et al., 2010; THORNTON et al., 2009).

Um aspecto importante relacionado à qualidade das águas naturais é o seu teor de matéria orgânica natural (MO). Em grandes quantidades, a MO pode causar efeitos negativos aos animais, por exemplo, o déficit de lactação e o desenvolvimento de toxinas que afetam a qualidade da carne. Dentre as consequências da presença da MO na água de consumo animal destaca-se a perda de sua potabilidade, devido à presença de cor, odor e sabor; além da presença de grandes quantidades de nutrientes e sais, que ocasionalmente podem levar à eutrofização do reservatório ou bebedouro (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Historicamente, a potabilidade da água, no que se refere à presença da MO, era meramente estética: uma água de coloração amarelada era considerada imprópria para o consumo (DUAN et al., 2014). Entretanto, a MO é definida como uma matriz complexa de materiais orgânicos presentes em todas as águas naturais como resultado das interações entre o ciclo hidrológico e a biosfera. Sabe-se também que parte da MO presente em ambientes aquáticos está na forma de substâncias húmicas encontradas no solo, turfas, sedimentos e corpos d'água, tendo potencial para a proliferação de microrganismos e transporte de contaminantes orgânicos, os quais podem comprometer seriamente a saúde animal (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

No semiárido, esse problema costuma ser mais grave. A pecuária ainda se desenvolve em sistemas de produção arcaicos e, também, é dotada de procedimentos inadequados que costumam induzir diversas doenças aos animais. Além disso, devido ao padrão irregular de chuvas, o fornecimento de alimentos e água para consumo animal é um desafio. As fontes de água potável são geralmente distantes e apresentam alto índice de MO. Como consequência, perdas no peso do animal e

no comportamento de estresse são frequentemente relatadas, principalmente durante os períodos de seca, com efeito deletério na qualidade do produto final, diminuindo o lucro dos pequenos pecuaristas (UMAR et al., 2014). Com base no exposto, procedimentos adequados para remoção/controle da MO são de fundamental importância.

Algumas metodologias têm sido aplicadas para o tratamento e remoção da MO (entre outros contaminantes orgânicos), e.g., precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, coagulação, floculação, ozonização e filtração; contudo, são tecnologias limitadas por fatores técnicos ou são economicamente inviáveis. Uma técnica interessante seria o uso de materiais adsorventes naturais-alternativos, capazes de remover contaminantes químicos, orgânicos ou inorgânicos, presentes nos corpos d'água, via processos sortivos (adsorção). A adsorção é um processo espontâneo que ocorre na superfície de um sólido (adsorvente) ao entrar em contato com o contaminante (adsorbato). Geralmente envolve processos físicos simples de justa-deposição, levando a formação de pequenas estruturas coloidais de fácil operação e remoção dos contaminantes (HSU, 2009a; XU; NAKAJIMA; OHKI, 2002).

Com isso, o uso de materiais alternativos com capacidade de adsorção pode ser uma alternativa interessante, além de barata e de fácil acesso no campo. Para um material ser classificado como tal, recomenda-se o uso de resíduos ou materiais abundantes e de fácil obtenção, além de apresentarem características químicas e físicas que facilitem o processo de adsorção (RUBIO et al., 2013a).

Neste estudo, o cacto xique-xique (*Pilosocereus gounellei*) foi aplicado no tratamento da água, por meio da remoção da MO. O *P. gounellei* é um cacto endêmico do Sertão Brasileiro (bioma Caatinga), que cobre cerca de ~10% do território brasileiro. Fisiologicamente, o *P. gounellei* é um cacto coberto por espinhos, que proporcionam consistência, segurança, além de servir como reservatório de água. Além disso, os cactos normalmente podem ser utilizados como suporte alimentar para animais em épocas de seca, entre outros usos (NASCIMENTO et al., 2011).

Abundante e de fácil acesso, o *P. gounellei* foi aplicado como adsorvente na remoção de MO em águas naturais destinadas ao consumo animal. Além disso, os processos de remoção, por adsorção, envolvem conceitos físico-químicos ambientais, que podem ser investigados por meio de modelos matemáticos, por exemplo, os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, fornecendo diferentes informações sobre as interações entre adsorvente e adsorbato, além das características da forma de cobertura da superfície (formação de mono ou multicamadas). Assim, após os dados obtidos, os resultados podem dar suporte e informações essenciais, importantes para melhorar o uso de materiais sorventes alternativos, além de inferir sobre a eficiência da adsorção e sua capacidade de remoção (HSU, 2009b).

O modelo de Langmuir considera a adsorção em monocamada, além da ausência de interação entre as partículas adsorvidas; já o modelo de adsorção de Freundlich considera a adsorção em

multicamadas, além de uma interação química e física entre as partículas adsorvidas e a superfície (equações matemáticas apresentadas na seção Materiais e Métodos) (RUBIO et al., 2013b).

Em relação à cinética (em termos de velocidade e eficiência de remoção em função do tempo), geralmente são avaliados dois modelos. A cinética de pseudo-primeira ordem considera a velocidade de ocupação dos sítios ativos proporcionalmente à disponibilidade de sítios no material adsorvente; e, por outro lado, a cinética de pseudo-segunda ordem considera o aumento da velocidade em função do quadrado da concentração de adsorbato em solução (o quadrado da quantidade adsorvida em função do número de sítios disponíveis). Em geral, os dados de cinética/velocidade podem fornecer informações sobre o tempo necessário para uma ótima remoção de contaminantes/tratamento de água; resultando em economia de tempo e dinheiro (HO; MCKAY, 1998).

Assim, este trabalho teve como objetivo aplicar um material alternativo (cacto *P. gounellei*) na remoção de MO presente em corpos d'água naturais, além de realizar um estudo do processo sortivo e cinético, avaliando a eficácia da remoção de MO por meio da tecnologia utilizada.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### Amostras

Amostras de *P. gounellei* foram obtidas em um cactário, localizado na Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), campus de Serra Talhada, Brasil (07°57'11"S; 38°17'41"W). Primeiramente, os cladócios foram coletados e os espinhos removidos. Em seguida, o material foi seco ao ar, moído em um moinho de facas e peneirado à 2 mm.

Amostras de água de caprinos foram coletadas na Fazenda Espírito Santo, localizada no município de Itacuruba, Brasil (8°45'36,6"S; 3°83,9'37,5"W). Após a amostragem, os níveis de carbono orgânico total e de sólidos suspensos foram determinados (TOC 111,47 mg L<sup>-1</sup> e SS 16,67 mg L<sup>-1</sup>). O TOC foi determinado utilizando um espectrofotômetro Shimadzu TOC-V CPH (Kyoto, Japão) e os SS utilizando um forno de secagem Sterilifer SX 1,0 DTMC (Tamandaré, Brasil) e uma balança analítica Acculab ALC210,4 (Rocky Mount, EUA).

As amostras de água foram coletadas em fevereiro de 2019. A coleta, preservação, transporte e armazenamento das amostras foram realizados de acordo com o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (Brasil) (CETESB, 2011).

### Tratamento ácido

O tratamento ácido foi realizado com o objetivo de modificar o tecido vegetal do *P. gounellei*, conduzindo a abertura dos poros, capazes de atuar como sítios de adsorção para a retirada da MO, durante o tratamento da água.

Assim, visando modificar o tecido vegetal, 10 g de amostra (*P. gounellei* triturado e peneirado) e 100 mL de HCl (nas concentrações de 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 mol HCl L<sup>-1</sup>) foram agitados durante 12 h, à temperatura de 25 °C. Em seguida, a suspensão repousou por 8 h em banho a



60°C para evaporar o cloro gasoso (Cl<sub>2</sub>). Ao final, o material foi lavado exaustivamente com água e, em seguida, seco ao ar.

### **Turbidez**

A turbidez das amostras de água foi determinada utilizando um turbidímetro digital Akso TU430 (São Leopoldo, Brasil). Primeiramente, as amostras foram homogeneizadas em agitador orbital a 25 rpm durante 20 min; então, a turbidez da suspensão foi imediatamente determinada (modo padrão de operação do equipamento).

Durante o estudo dos processos adsorptivos (isotermas e cinética de adsorção), o conteúdo remanescente de MO foi determinado por regressão linear, utilizando uma curva analítica, construída durante a validação da metodologia analítica (ver item 2.4 abaixo).

### **Validação do método analítico**

Com o objetivo de agregar confiabilidade aos resultados da MO presente em água natural (determinada via turbidez), foi validado um método, de acordo com a metodologia recomendada pelo Guia Eurachem (seção 5. Validação de métodos analíticos, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)).

Para validar a metodologia, foi construída uma curva analítica (utilizando 7 pontos: 0,0001; 0,001; 0,01; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 g MO L<sup>-1</sup>) e, por meio desta, a sensibilidade do método, o limite de detecção (LOD), o limite de quantificação (LOQ) e recuperação foram determinados (GHUNIEM; SOUAYA; KHORSHEH, 2019).

Na construção da curva analítica, diferentes soluções foram preparadas utilizando um Argissolo Vermelho-Amarelo distrófico como referência (MO 0,21 g kg<sup>-1</sup> e TOC 0,04 g kg<sup>-1</sup>). As soluções foram preparadas com base no conteúdo de MO do solo (m/m).

O teor de TOC foi determinado em espectrofotômetro Shimadzu TOC-V CPH (Kyoto, Japão), equipado com detector espectrofotométrico operando na região do infravermelho, modelo SSM-5000A Shimadzu (Kyoto, Japão).

### **Tratamento de água**

#### *Isotermas de adsorção*

As isotermas de adsorção foram construídas utilizando 0,1 g de adsorvente (*P. gounellei* modificado ou *in natura*) adicionados a 10 mL de suspensão aquosa (água de caprinos rica em MO), nas concentrações de 0,01; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mg MO L<sup>-1</sup> (miligrama de matéria orgânica por litro de solução). As misturas foram agitadas durante 24 h em mesa agitadora e, em seguida, o adsorvente foi removido com uma espátula. Finalmente, a turbidez do sobrenadante foi determinada e, por meio de regressão linear, a concentração de MO foi calculada.

Com o objetivo de avaliar o processo de adsorção da remoção de MO, foram analisadas duas isotermas, com base nos modelos de adsorção de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2),

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + Q_m \times C_e} \quad \text{Equação 1}$$

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $Q_e$  é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente,  $Q_m$  é a capacidade máxima de adsorção,  $K_L$  é a constante de Langmuir,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio e  $K_F$  é a constante de Freundlich.

Em seguida, para determinar os parâmetros de adsorção  $C_e$ ,  $1/n$ ,  $Q_m$  e  $K_L$  ou  $K_F$ , as equações das isotermas de Langmuir e Freundlich foram linearizadas (Langmuir na Equação 3 e Freundlich na Equação 4). O modelo mais adequado foi escolhido de acordo com a equação que apresentar um  $R^2$  mais próximo a 1,0.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{1}{K_L} \times C_e \quad \text{Equação 3}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad \text{Equação 4}$$

#### *Cinética de adsorção*

Foi realizado um estudo da cinética de adsorção utilizando 0,5 g de adsorvente (*P. gounellei* modificado ou *in natura*) adicionado a 10 mL de suspensão aquosa (água de caprinos rica em MO), em tempos pré-determinados: 0; 0,5; 1; 6; 12; 24 e 48 h, sob agitação constante em mesa agitadora orbital. Em seguida, o adsorvente foi removido com o auxílio de uma espátula, a turbidez do sobrenadante foi determinada e, por meio de regressão linear, foi calculada a concentração de MO.

Para realizar o estudo cinético, foram avaliados dois modelos, baseados nas equações de pseudo-primeira ordem (Equação 5) e pseudo-segunda ordem (Equação 6),

$$\frac{dC_{ads}}{dt} = k_1 \times (C_e - C_{ads}) \quad \text{Equação 5}$$

$$\frac{dC_{ads}}{dt} = k_2 \times ( \quad ) \quad \text{Equação 6}$$

onde  $C_{ads}$  é a concentração adsorvida em qualquer momento,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio,  $t$  é o tempo,  $k_1$  é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem e  $k_2$  é a constante da pseudo-segunda ordem.

Para determinar os parâmetros cinéticos  $C_e$ ,  $C_{ads}$  e  $k_1$  ou  $k_2$ , as equações dos modelos cinéticos foram linearizadas (pseudo-primeira ordem na Equação 7 e pseudo-segunda ordem na Equação 8). O modelo mais adequado foi escolhido de acordo com a equação que apresentar um  $R^2$  mais próximo a 1,0.

Equação 7

$$\frac{t}{C_{ad}} = \frac{1}{k_1} \quad \text{Equação 8}$$

Por fim, foi determinada a velocidade de remoção da MO (Equação 9, se pseudo-primeira ordem; ou Equação 10, se pseudo-segunda ordem), e uma curva foi construída, indicando a quantidade de MO removida por unidade de tempo.

$$v = -k_1 \times \frac{d[OM]}{dt} \quad \text{Equação 9}$$

$$v = -k_2 \times \frac{d[OM]^2}{dt} \quad \text{Equação 10}$$

onde  $v$  é a velocidade,  $k_1$  e  $k_2$  são as constantes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, e  $d[MO]^2/dt$  é a derivação de OM em função do tempo (com base no método do ponto médio).

### **Análise estatística**

Os procedimentos de tratamento com ácido e validação do método foram realizados em triplicata e os dados testados quanto à normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e homocedasticidade (teste de Bartlett). Como os resultados foram normais e homocedásticos, os resultados foram apresentados em média seguidos do teste de significância estatística (ANOVA) e teste de Duncan para comparação

com as médias. Os testes e análises estatísticas foram realizados no software IBM SPSS Statistics v.025. Software licenciado.

### **Gestão e tratamento dos resíduos gerados**

Todos os resíduos/descartes gerados durante o desenvolvimento deste estudo foram coletados, rotulados e acondicionados imediatamente após sua produção. O tratamento (reciclagem ou incineração) foi realizado de acordo com as normas e procedimentos adotados pela a Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

### **Procedimentos de laboratório**

Os procedimentos laboratoriais, analíticos ou não, foram realizados de acordo com os requisitos, quando aplicáveis, da ISO 17025 (Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração) e seguindo os princípios das Boas Práticas de Laboratório (BPL), a fim de garantir a rastreabilidade dos dados e gestão da qualidade (ISO, 2005; UN-WHO, 2008).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Inicialmente, estão apresentados a seguir os resultados da modificação química do tecido vegetal, seguidos dos resultados da validação do método analítico (referente ao uso de turbidímetro no monitoramento dos níveis de MO em amostra de água). Por fim, os dados do estudo sortivo (isotermas e cinética de adsorção) serão apresentados e discutidos sob a perspectiva da físico-química ambiental.

### **Tratamento ácido**

A saber, o tratamento ácido atuou no tecido vegetal do *P. gounellei*, levando à abertura de poros d facilitando o processo de adsorção. Em geral, o grau de modificação variou de acordo com a concentração de ácido clorídrico; em concentrações mais elevadas, mais intensos foram os efeitos observados, resultando em uma cor mais escura e, quantitativamente, em um menor rendimento ( $\eta$ ) (m/m) (Tabela 1).

Tabela 1. Rendimento da modificação química ( $\eta$ ) (m/m) do *P. gounellei* via tratamento ácido, utilizando o HCl em diferentes concentrações (média seguida pelo teste de Duncan, n=3, com base na matéria seca).

	HCl / mol L <sup>-1</sup>				
	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
$\eta$ (% m/m)	96,6cd	94,7cd	83,4c	77,2b	59,9a

Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes em  $p < 0,05$  entre si, de acordo com ANOVA One-way e teste de Duncan.

Como o método de quantificação da MO era colorimétrico, a adição de um adsorvente de cor escura (ou capaz de escurecer o meio) poderia interferir nos resultados da turbidez, além de gerar resultados duvidosos. Assim, após testes preliminares, apenas as concentrações de 0,01; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mol de HCl L<sup>-1</sup> aumentaram o potencial adsorvente de *P. gounellei* sem interferir negativamente nos resultados de adsorção.

### Validação da metodologia analítica

Um método foi validado com o objetivo de agregar confiabilidade aos resultados de turbidez em amostras de água natural. Primeiramente, foi construída uma curva analítica, variando as concentrações de 0,0001 a 1,0 g MO L<sup>-1</sup>, e um R<sup>2</sup> de 0,9998, indicando uma boa correlação linear; além de pequenos valores das incertezas  $S_y$  (0,44 NTU),  $S_a$  (0,99 mg MO L<sup>-1</sup>) e  $S_b$  (0,19 NTU). Dentre as incertezas calculadas,  $S_y$  é a mais importante, uma vez que os valores da turbidez (eixo y) são estritamente correlacionados ao valor calculado de MO (eixo x) (0,44 NTU = 18,5 µg MO L<sup>-1</sup>) (Tabela 2).

Em relação aos limites do método, os resultados de LOD e LOQ foram determinados em pequenos valores (0,12 e 0,41 mg MO L<sup>-1</sup>, respectivamente). Essas concentrações podem ser consideradas de menor relevância quando comparadas ao conteúdo de MO em corpos d'água naturais, que geralmente apresentam resultados de matéria orgânica em torno de 2,2 mg de MO L<sup>-1</sup> em lagos ou poços oligotróficos (THURMAN, 1985).

Tabela 2. Parâmetros validados para o método a ser aplicado na determinação do teor de matéria orgânica em água natural, utilizando um turbidímetro.

Parâmetro de validação	Dados
Curva analítica (n=7) *	$y \pm 4,44 = (154,97 \pm 0,99 x) + (2,44 \pm 0,19)$
R <sup>2</sup>	0,9998
Faixa de trabalho	0,41-1,0 mg MOL <sup>-1</sup>
Sensibilidade	15,5
Limite de detecção (LOD)	0,12 mg MO L <sup>-1</sup>
Limite de quantificação (LOQ)	0,41 mg MO L <sup>-1</sup>
Recuperação (%)	88,6%

\* A curva analítica foi construída usando a fórmula  $y \pm S_y = (a \pm S_a x) + (b \pm S_b)$ .

PARÂMETROS: y é a turbidez (em NTU), x é a concentração de MO (em mg L<sup>-1</sup>), os valores de  $S_i$  são as incertezas ( $S_y$  e  $S_b$  em NTU;  $S_a$  em mg L<sup>-1</sup>).

Assim, considerando o valor de LOQ ( $0,41 \text{ mg MO L}^{-1}$ ) e a maior concentração na curva analítica ( $1,0 \text{ g MO L}^{-1}$ ), o método validado possui faixa de trabalho no intervalo de concentrações  $0,41\text{-}1,0 \text{ mg MO L}^{-1}$ . Além disso, os valores de recuperação (88,6%) e sensibilidade (15,5) indicaram pequena interferência da matriz, conforme o esperado. A recuperação foi calculada por meio da comparação dos níveis de TOC medidos na solução preparada com o solo (TOC e MO conhecidos) e comparados ao TOC em água natural.

Por fim, nas condições experimentadas na validação deste método, os dados apresentados indicam que é possível utilizar um turbidímetro na determinação de MO em águas naturais, com segurança analítica e confiabilidade nos resultados obtidos. Porém, considera-se que as águas naturais são uma mistura de diferentes elementos bióticos e abióticos, que podem interferir nos resultados da turbidez. Assim, acredita-se que a complexidade da matéria orgânica natural (composição e estrutura), que inclui compostos orgânicos e inorgânicos, seres vivos ou em processos de transformação/degradação, fazem parte do próprio ecossistema avaliado (THURMAN, 1985). Assim, embora possam ocorrer interferências, o efeito da matriz era o esperado e, de acordo com os dados reportados, o efeito da matriz foi observado como o mínimo possível, sem interferir ou invalidar os dados/resultados obtidos. Nos casos de maior importância, o método proposto pode ser utilizado na aquisição de dados semiquantitativos.

### **Tratamento da água natural rica em MO**

Avaliada sob a ótica da físico-química ambiental, a utilização de *P. gounellei* foi eficiente na remoção da MO do meio aquoso, variando de acordo com o tipo de material adsorvente (*in natura* e modificado). Além disso, a concentração de MO removida foi proporcional à quantidade de material adsorvente; além disso, quando a concentração foi fixada ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), observou-se uma curva expoente, sendo a remoção proporcional ao tempo de contato. Embora o tempo para a concentração máxima adsorvida não tenha sido determinado (ajustado apenas para 48 h, por questões econômicas), a curva calculada suportou dados suficientes (como resultados preliminares) para realizar um estudo da cinética de adsorção.

Inicialmente, os dados da MO remanescente e a concentração do adsorvente foram plotados de acordo com os modelos de adsorção de Langmuir (Equação 3) e Freundlich (Equação 4). Quando comparados os valores de  $R^2$  (via regressão linear e método dos mínimos quadrados) (Tabela 3; Fig. 1), o modelo de adsorção de Freundlich foi considerado o mais adequado para o processo de adsorção investigado ( $R^2$  variando de 0,9871-0,9999 para Freundlich contra 0,0293-0,3419 para Langmuir; Tabela 3). O modelo de adsorção de Freundlich considera que a superfície de cobertura do material adsorvente ocorre em multicamadas, com a formação de estruturas coloidais a partir da fixação da MO à superfície adsorvente. (FREUNDLICH, 1907).

Tabela 3. Parâmetros adsortivos das isotermas de Freundlich e Langmuir calculados para o processo envolvendo o cacto *P. gounellei* (modificado com tratamento ácido e *in natura*) na remoção da matéria orgânica presente em águas naturais.

Isotermas		[HCl] / mol L <sup>-1</sup>					
		0,00*	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
Freundlich	$1/n$	0,9291	0,9973	1,0026	1,0187	0,9885	0,9868
	$K_F / (\text{mg MO g}^{-1}) (\text{g mg}^{-1})^{1/n}$	$68,67 \times 10^{-3}$	$132,21 \times 10^{-3}$	$133,83 \times 10^{-3}$	$202,15 \times 10^{-3}$	$130,24 \times 10^{-3}$	$131,09 \times 10^{-3}$
	R <sup>2</sup>	0,9871	0,9999	0,9997	0,9993	0,9990	0,9997
Langmuir	$K_L / \text{g mg}^{-1}$	$47,11 \times 10^{-3}$	$6309,15 \times 10^{-3}$	$4480,28 \times 10^{-3}$	$2792,51 \times 10^{-3}$	$1328,90 \times 10^{-3}$	$1213,84 \times 10^{-3}$
	$Q_m / \text{mg MO g}^{-1}$	201,33	216,49	296,29	684,38	1,024.00	1,133.93
	R <sup>2</sup>	0,3419	0,0457	0,0293	0,1338	0,0831	0,2258

\* A amostra e concentração 0,00 mol HCl L<sup>-1</sup> referem-se à amostra *in natura*, não tratada com ácido.

SIGLAS:  $1/n$  Intensidade de adsorção;  $Q_m$  Capacidade máxima de adsorção;  $K_L$  Constante de Langmuir;  $K_F$  Constante de Freundlich; R<sup>2</sup> Coeficiente de correlação

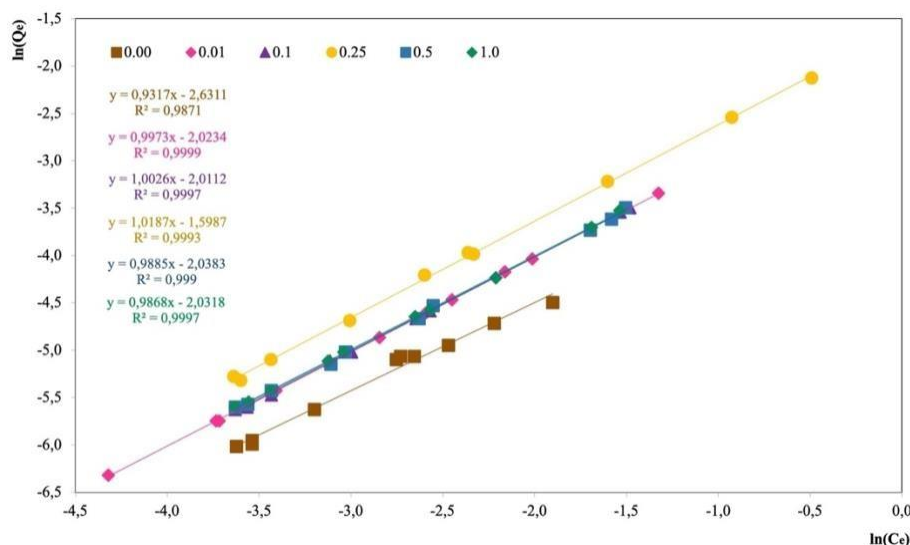


Figura 1. Isothermas de Freundlich do estudo de adsorção sobre o uso do cacto *P. gounellei* modificado com ácido e *in natura* no tratamento de águas naturais ricas em MO.

Uma vez determinado o modelo matemático da isoterma de adsorção, o tipo de isoterma também foi avaliado, segundo Giles et al. (1960). Assim, a isoterma do tipo C (partição constante) foi a que melhor se ajustou ao gráfico plotado, em todas as amostras. As isothermas do tipo C são caracterizadas pelo processo de partição constante entre a concentração do soluto presente na suspensão e o número de sítios de adsorção, indicando uma grande afinidade entre o adsorvente (*P. gounellei*) e o adsorbato (MO). Além disso, a forma linear, característica das isothermas do tipo C, indica que o número de sítios de adsorção permanece constante durante o processo de adsorção; além disso, implica que o fenômeno de adsorção e dessorção ocorrem simultaneamente até o estabelecimento do equilíbrio físico-químico.

Em relação às isothermas linearizadas de Langmuir e Freundlich, foram calculados os parâmetros lineares e, por meio do coeficiente angular e linear, foram determinados os parâmetros de adsorção ( $1/n$  e  $K_F$ ) (Tabela 3). O parâmetro  $1/n$  (intensidade de adsorção) indica se a adsorção é favorável ou não (considerando as características químicas de ambos, superfície e adsorbato), onde o valor de  $n$  indica o quão heterogênea é a superfície do material adsorvente. Assim, o intervalo de 1-10 representa as condições mais favoráveis para o processo sortivo (HSU, 2009b).

De acordo com os valores calculados de  $n$  (Tabela 3), todas as intensidades de adsorção foram próximas a 1, representando uma adsorção favorável (variando de 0,98 a 1,07). Além disso, as amostras de *P. gounellei* tratadas com ácido aumentaram significativamente sua intensidade de adsorção. O melhor resultado foi alcançado na amostra 0,25 mol HCl L<sup>-1</sup>, apresentando  $1/n$  de 1,01, aproximadamente 10% maior que na amostra *in natura* (menor valor obtido, 0,92) (Tabela 3). Assim, por meio dos dados reportados, consideramos que o tratamento ácido aumentou a quantidade de poros na superfície do material adsorvente, além de alterar a estrutura química, promovendo uma adsorção



mais intensa, causando uma alteração significativa no equilíbrio físico-químico, intensificando a adsorção em relação à dessorção.

Quando analisada a constante  $K_F$  (Tabela 3), todos os valores calculados foram maiores nas amostras modificadas quando comparadas à *in natura*. Os valores calculados para 0,01; 0,1; 0,5 e 1,0 mol HCl L<sup>-1</sup> foram semelhantes, apresentando um  $K_F$  de  $\sim 132 \times 10^{-3}$  (mg MO g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>. As diferenças mais significativas foram observadas na amostra *in natura*,  $K_F = 68,67 \times 10^{-3}$  (mg MO g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>, e na amostra 0,25 mol HCl L<sup>-1</sup>,  $K_F = 202,15 \times 10^{-3}$  (mg MO g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>, apresentando 197% de diferença.

Em relação à cinética de adsorção, no tempo final (48 h), o conteúdo de MO foi completamente removido apenas nas amostras 0,5 e 1,0 mol HCl L<sup>-1</sup>. As amostras 0,00; 0,01; 0,1 e 0,25 removeram 67%, 65%, 76% e 79% de MO, respectivamente (Tabela 4).

Considerando a concentração dos dados adsorvidos versus tempo, os resultados foram plotados de acordo com os modelos matemáticos da cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O modelo mais adequado foi obtido de acordo com o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) (Tabela 4). Assim, o modelo da cinética de pseudo-segunda ordem foi tomado para todas as amostras, com  $R^2$  variando de 0,9887-0,9988 para pseudo-segunda ordem contra 0,9326-0,9770 para pseudo-primeira ordem.

Após determinado o modelo cinético de adsorção, as equações foram linearizadas e, por meio dos coeficientes angular e linear, e os parâmetros cinéticos ( $C_e$ ,  $C_{ads}$  e  $k_2$ ) foram calculados (Figura 2). Os valores de  $C_e$  variaram entre 1,646 e 1,637 g MO g<sup>-1</sup> (grama de MO por grama de adsorvente); ou seja, o adsorvente é capaz de adsorver 60% a mais que o próprio peso (m/m), como esperado, já que o modelo isotérmico indica a formação de multicamadas, permitindo sucessivas adsorções até atingir o equilíbrio (Tabela 4).

Comparando os valores de  $C_e$ , as amostras tratadas com o ácido em baixas concentrações (0,01 e 0,1 mol HCl L<sup>-1</sup>) apresentou a maior concentração de equilíbrio ( $C_e$  de 1,683 g MO g<sup>-1</sup>, Tabela 4). Um alto valor de  $C_e$  indica que o equilíbrio é alcançado em concentrações mais elevadas de MO removida, o que requer mais tempo, durante sucessivas adsorção-dessorção na superfície de cobertura (HO; MCKAY, 1998). Além disso, o menor valor de  $C_e$  foi calculado na amostra *in natura*,  $C_e = 1,637$  g MO g<sup>-1</sup>; entretanto, os valores de  $C_e$  variaram em pequena quantidade, 460 mg entre o maior e o menor valor.

Tabela 4. Parâmetros cinéticos dos modelos matemáticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o uso de *P. gounellei* modificado com ácido e *in natura* para remover a matéria orgânica presente em águas naturais.

Modelo cinético	Parâmetros	[HCl] / mol L <sup>-1</sup>					
		0,00*	0,01	0,1	0,25	0,5	1,0
Pseudo-primeira ordem	$C_e / \text{g OM g}^{-1}$	1,460	1,365	1,265	1,195	1,028	1,045
	$k_1 / \text{h}^{-1}$	$-118,1 \times 10^{-3}$	$-116,3 \times 10^{-3}$	$-106,4 \times 10^{-3}$	$-108,5 \times 10^{-3}$	$-104,1 \times 10^{-3}$	$-166,4 \times 10^{-3}$
	R <sup>2</sup>	0,9604	0,9690	0,9770	0,9721	0,9326	0,9725
Pseudo-segunda ordem	$C_e / \text{g MO g}^{-1}$	1,637	1,683	1,683	1,671	1,647	1,646
	$k_2 / \text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$12,9 \times 10^{-5}$	$12,6 \times 10^{-5}$	$12,6 \times 10^{-5}$	$23,7 \times 10^{-5}$	$32,0 \times 10^{-5}$	$49,4 \times 10^{-5}$
	R <sup>2</sup>	0,9887	0,9928	0,9928	0,9956	0,9979	0,9988

\* A amostra e concentração 0,00 mol HCl L<sup>-1</sup> referem-se à amostra *in natura*, não tratada com ácido.

SIGLAS:  $C_e$  Concentração de equilíbrio;  $k_1$  Constante de pseudo-primeira ordem;  $k_2$  Constante de pseudo-segunda ordem; R<sup>2</sup> Coeficiente de correlação

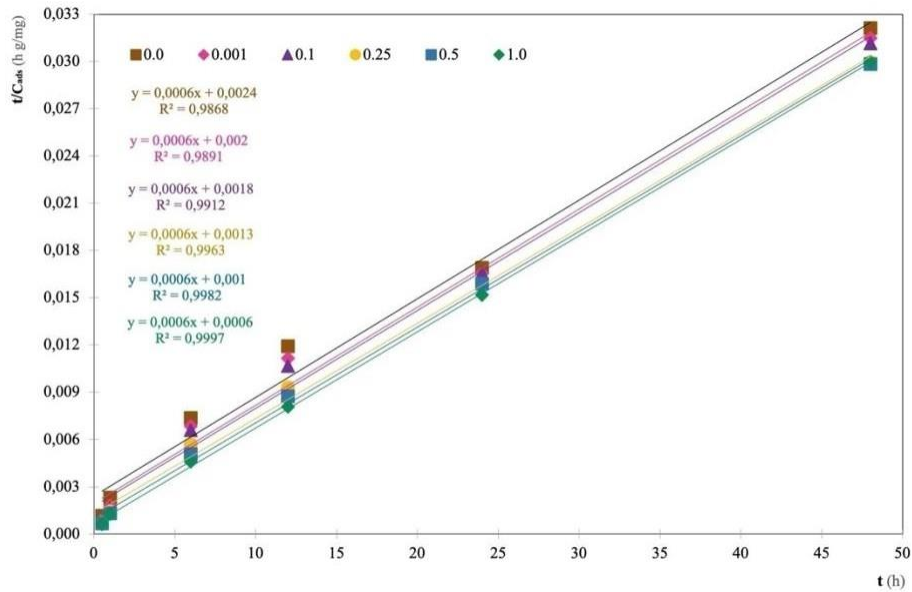


Figura 2. Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o estudo do uso do *P. gounellei* modificado e *in natura* utilizado no tratamento de águas naturais ricas em MO, em diferentes tempos de contato (0,5-48 h).

Finalmente, considerando a constante da cinética de pseudo-segunda ordem, os valores de  $k_2$  (Tabela 4) foram estimados usando o coeficiente linear da equação de pseudo-segunda ordem. Amostras *in natura* e tratadas com ácido em menores concentrações (0,01 e 0,1 mol HCl L<sup>-1</sup>) apresentam um  $k_2$  em torno de  $12 \times 10^{-5}$  L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; as amostras tratadas com 0,25; 0,5 e 1,0 mol HCl L<sup>-1</sup> apresentaram a seguinte constante de velocidade:  $23 \times 10^{-5}$ ,  $32 \times 10^{-5}$  e  $49 \times 10^{-5}$  L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente. O melhor resultado foi obtido na amostra tratada com 1,0 mol HCl L<sup>-1</sup>, 282% maior que a amostra *in natura*, reforçando que o tratamento ácido criou condições favoráveis ao processo adsorptivo na maioria dos atributos analisados.

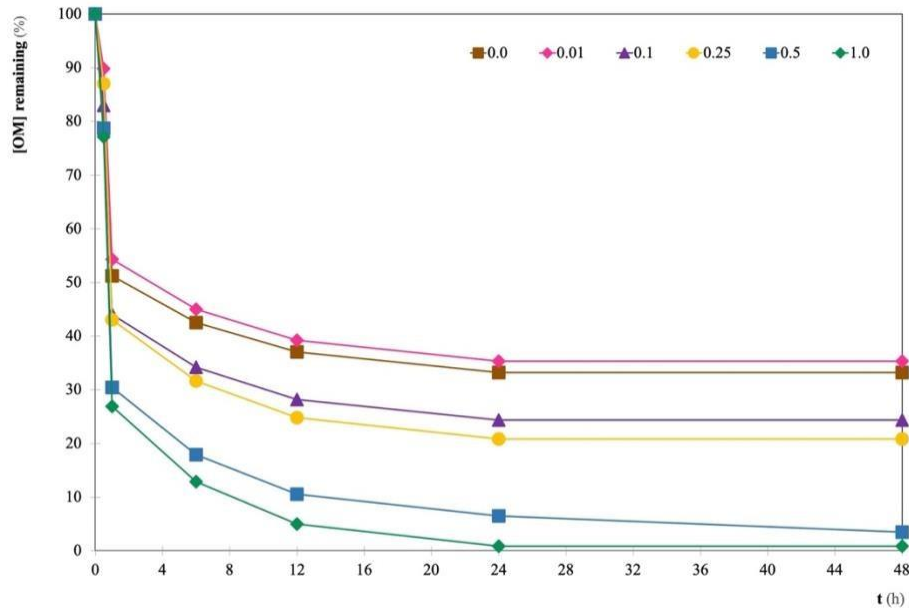


Figura 3. Monitoramento da [MO] durante o processo adsorptivo utilizando o cacto *P. gounellei* modificado com ácido e *in natura* no tratamento de águas naturais ricas em MO, em diferentes tempos de adsorção (0-48 h). Os níveis monitorados referem-se à concentração de MO remanescente na solução/suspensão.

Uma vez que a constante de velocidade foi determinada, as velocidades relativas foram calculadas. Os resultados variaram dependendo da quantidade de MO removida por unidade de tempo, a uma taxa de  $k_2 \times d[MO]^2/dt$  (Tabela 5). Quando comparadas as amostras modificadas, aquelas tratadas com ácido mais concentrado apresentaram velocidades maiores, resultando em menor tempo de remoção (Fig. 3). Por exemplo, as amostras 0,5 e 1,0 mol HCl L<sup>-1</sup> apresentaram um  $v_1$  (velocidade entre 0,0 e 0,5 h) de  $16,8 \times 10^{-2}$  e  $18,0 \times 10^{-2}$  g MO h<sup>-1</sup>, respectivamente; e  $v_2$  (velocidade entre 0,5 e 1,0 h) de  $21,3 \times 10^{-2}$  e  $22,8 \times 10^{-2}$  g MO h<sup>-1</sup>. Assim, considerando a quantidade tratada na primeira hora, ~70% de todas a MO foi removida. Nas outras amostras, as quantidades removidas foram quantificadas em torno de ~40-50%, e as velocidades variando entre 0,08-0,592 g MO h<sup>-1</sup>. Além disso, a amostra *in natura* apresentou a mesma velocidade observada na amostra 0,5 mol HCl L<sup>-1</sup> ( $16,8 \times 10^{-2}$  g MO h<sup>-1</sup>), entretanto,  $v_2$  entre as duas amostras foram diferentes em 126% ( $21,6 \times 10^{-2}$  na amostra *in natura* e  $38,0 \times 10^{-2}$  g MO h<sup>-1</sup> na amostra 0,5 mol HCl L<sup>-1</sup>, Tabela 6). Com base nesse resultado, pode-se considerar que o *P. gounellei in natura* apresentou originalmente a mesma quantidade de sítios de adsorção observada nas amostras tratadas nas maiores concentrações de ácido; entretanto, a saturação ocorreu nos primeiros minutos de adsorção, removendo aproximadamente 21% da MO em solução, diminuindo nas próximas velocidades calculadas (Tabela 6).

Tabela 5. Velocidade de remoção de MO em função do tempo ( $v = -k_2 \times d[\text{MO}]^2/dt$ ), considerando o processo de adsorção envolvendo o cacto *P. gounellei* (modificado com ácido e *in natura*) para a remoção de matéria orgânica presente em água natural.

Amostra (mol HCl L <sup>-1</sup> )	$-k_2 \times d[\text{MO}]^2/dt$ (g MO h <sup>-1</sup> )*					
	0-0,5 h	0,5-1 h	1-6 h	6-12 h	12-24 h	24-48 h
0,00**	16,8	26,4	3,9	1,7	1,7	0,1
0,01	8,0	48,0	3,2	1,8	1,5	0,1
0,1	13,4	48,0	3,2	1,7	1,3	0,2
0,25	10,2	59,2	3,8	1,8	0,9	0,1
0,5	16,8	59,2	4,3	1,7	0,6	0,1
1,0	18,0	61,2	5,3	1,4	0,4	0,0

\* [MO] refere-se à concentração de MO removida; valores na escala  $\times 10^2$ .

\*\* A amostra e a concentração 0,00 mol HCl L<sup>-1</sup> referem-se à amostra *in natura*, não tratada com ácido.

Diferenças estatísticas evidenciaram que maiores concentrações de ácido aplicadas na modificação química levaram à produção de um material de maior eficiência e potencial para ser aplicado no tratamento de corpos d'água naturais ricas em matéria orgânica, em especial aqueles utilizados como bebedouro destinada a criação de animais/atividade pecuária.

Tabela 6. Porcentagem da MO removida em função da velocidade (considerando cada tempo analisado em relação ao tempo zero, no início da adsorção), para o processo envolvendo o cacto *P. gounellei* (modificado com ácido e *in natura*) para a remoção da matéria orgânica presente em águas naturais.

Amostra (mol HCl L <sup>-1</sup> )	%Remoção (%)												Total (%)
	0-0.5 h		0.5-1 h		1-6 h		6-12 h		12-24 h		24-48 h		
	v <sub>1</sub>	%R <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	%R <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	%R <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	%R <sub>4</sub>	v <sub>5</sub>	%R <sub>5</sub>	v <sub>6</sub>	%R <sub>6</sub>	
0.00**	0,168	21,3	0,2160	27,4	0,069	8,8	0,043	5,4	0,030	3,8	0,016	0,040	66,8a
0.01	0,080	10,2	0,2800	35,5	0,073	9,3	0,046	5,8	0,030	3,9	0,016	0,019	64,7a
0.1	0,134	17,0	0,3070	39,0	0,078	9,8	0,047	6,0	0,030	3,9	0,016	0,014	75,7ab
0.25	0,102	12,9	0,3470	44,0	0,090	11,4	0,054	6,8	0,031	4,0	0,016	0,001	79,3b
0.5	0,168	21,3	0,3800	48,2	0,099	12,6	0,058	7,3	0,032	4,1	0,016	0,001	93,6c
1.0	0,180	22,8	0,3960	50,3	0,111	14,0	0,062	7,9	0,033	4,2	0,016	0,001	99,3c

\* [MO] refere-se à concentração de MO removida; valores na escala  $\times 10^2$ .

\*\* A amostra e a concentração 0,00 mol HCl L<sup>-1</sup> referem-se à amostra *in natura*, não tratada com ácido.

Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não são estatisticamente diferentes em  $p < 0,05$  entre si, de acordo com ANOVA One-way e teste de Duncan.

#### 4. CONCLUSÃO

De acordo com os dados apresentados, os resultados obtidos suportam as seguintes conclusões:

- O presente estudo indica que é possível remover a MO presente em amostras de águas naturais, utilizando o cacto *P. gounellei* como material adsorvente alternativo, visando as boas práticas na pecuária e no bem-estar animal;
- Em todas as amostras, o modelo de adsorção de Freundlich é o mais adequado na elucidação dos processos adsorptivos, indicando a formação de multicamadas, além da ação da interação química e física entre a MO adsorvida e a superfície;
- Todas as isotermas são do tipo C (partição constante), indicando um fluxo constante das concentrações adsorvidas e dessorvidas até atingir o equilíbrio, além de indicar uma grande afinidade entre o adsorvente (*P. gounellei*) e o adsorbato (MO);
- Quando comparadas à amostra *in natura*, as amostras tratadas com HCl apresentaram melhores resultados, indicando condições mais favoráveis para a eficácia da adsorção. Além disso, maiores concentrações de HCl induzem uma adsorção mais intensa e uma melhor capacidade de fixação da MO na superfície adsorvente;
- Os valores de  $1/n$  e  $K_F$  (parâmetros de adsorção) indicam que as amostras ácidas tratadas com HCl  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  apresentaram os melhores resultados, apresentando as maiores intensidades ( $1/n$ ) e capacidades ( $K_F$ ) de adsorção;
- Em relação à cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem é o mais adequado nas condições avaliadas, indicando um aumento na velocidade de remoção do MO em função do quadrado da concentração de adsorbato; e
  - Com relação à eficiência de remoção da MO, na primeira 1 h, as amostras tratadas em concentrações mais altas de HCl ( $0,5$  e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) podem remover até 70% de toda a MO em solução; após 48 h, a água natural está significativamente livre de MO (93-99% de remoção).

Em uma perspectiva futura, a próxima etapa deste estudo será ampliar o uso da tecnologia proposta no tratamento de maiores quantidades (volumes) de águas naturais, monitorando os níveis de matéria orgânica, além de avaliar o efeito e impacto real no bem-estar animal.

## REFERÊNCIAS

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Brasília: ANA, 2011.

DUAN, H. et al. Optical characterization of black water blooms in eutrophic waters. **Science of the Total Environment**, v. 482–483, n. 1, p. 174–183, 2014.

FREUNDLICH, H. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57U, n. 1, p. 385–470, 1 jan. 1907.

GHUNIEM, M. M.; SOUAYA, E. R.; KHORSHED, M. A. **Optimization and validation of an analytical method for the determination of some trace and toxic elements in canned fruit juices Using Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer**. Disponível em: <<https://academic.oup.com/jaoac/article/102/1/262-270/5658208>>. Acesso em 19 nov. 2020

GILES, C. H. et al. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973, 1960.

HO, Y. S.; MCKAY, G. 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.

HOCQUETTE, J. F. et al. Opportunities for predicting and manipulating beef quality. **Meat Science**, v. 92, n. 3, p. 197–209, 2012.

HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 995–1000, 2009a.

International Organization for Standardization (ISO). **ISO17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories**. Genebra: International Standard, 2005.

LEHIKOINEN, E. et al. Cattle production for exports in water-abundant areas: The case of Finland. **Sustainability**, v. 11, n. 4, p. 1–20, 2019.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, n. 2, p. 189–197, 2010.

NARDONE, A. et al. Effects of climate changes on animal production and sustainability of livestock systems. **Livestock Science**, v. 130, n. 1–3, p. 57–69, 2010.

NASCIMENTO, V. T. et al. Chemical characterization of native wild plants of dry seasonal forests of the semi-arid region of northeastern Brazil. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2112–2119, 2011.

RUBIO, F. et al. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 227–233, 2013.

SINCLAIR, M.; ZITO, S.; PHILLIPS, C. J. C. The impact of stakeholders' roles within the livestock industry on their attitudes to livestock welfare in Southeast and East Asia. **Animals**, v. 7, n. 2, 2017.



THORNTON, P. K. et al. The impacts of climate change on livestock and livestock systems in developing countries: A review of what we know and what we need to know. **Agricultural Systems**, v. 101, n. 3, p. 113–127, 2009.

THURMAN, E. M. Amount of organic carbon in natural waters. In: **Organic Geochemistry of Natural Waters**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. p. 7–65.

UMAR, S. et al. Effects of Water Quality on Productivity and Performance of Livestock. **Veterinaria**, v. 2, n. 2, p. 11–15, 2014.

United Nations for World Health Organization (UN-WHO). **Good Laboratory Practice (GLP)**. Geneva: WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, 2008.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of hazardous materials**, v. 92, n. 3, p. 275–87, 10 jun. 2002.

## **ANEXO**

- i.* E-mail comprovante da submissão.  
Revista: Journal of Environmental Chemical Engineering (Elsevier)
  
- ii.* Manuscrito em análise (páginas a seguir)



**Journal of Environmental Chemical Engineer...**

Inbox - UFRPE 26 October 2020 05:36

A manuscript number has been assigned: JECE-D-20-04252

To: Ramom Rachide Nunes,

Reply-To: Journal of Environmental Chemical Engineering

Ms. Ref. No.: JECE-D-20-04252

Title: EXPLORING THE POTENTIAL OF *Pilosocereus gounellei* IN THE ORGANIC MATTER REMOVING FROM NATURAL WATER INTENDED FOR ANIMAL CONSUMPTION  
Journal of Environmental Chemical Engineering

Dear Dr. Ramom Rachide Nunes,

Your submission "EXPLORING THE POTENTIAL OF *Pilosocereus gounellei* IN THE ORGANIC MATTER REMOVING FROM NATURAL WATER INTENDED FOR ANIMAL CONSUMPTION" has been assigned manuscript number JECE-D-20-04252.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <https://www.editorialmanager.com/jece/>
2. Enter your login details
3. Click [Author Login]  
This takes you to the Author Main Menu.
4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to Journal of Environmental Chemical Engineering.

Kind regards,

Indira Gunasekar  
Administrative Support Agent [19-Jan-14]  
Journal of Environmental Chemical Engineering

\*\*\*\*\*  
Please note that the editorial process varies considerably from journal to journal.

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EM via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/jece/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.



**Journal of Environmental Chemical Engineer...**

Inbox - UFRPE 26 October 2020 05:36

Editor handles JECE-D-20-04252

To: Ramom Rachide Nunes,

Reply-To: Journal of Environmental Chemical Engineering

Ms. Ref. No.: JECE-D-20-04252

Title: EXPLORING THE POTENTIAL OF *Pilosocereus gounellei* IN THE ORGANIC MATTER REMOVING FROM NATURAL WATER INTENDED FOR ANIMAL CONSUMPTION  
Journal of Environmental Chemical Engineering

Dear Dr. Ramom Rachide Nunes,

Your submission "EXPLORING THE POTENTIAL OF *Pilosocereus gounellei* IN THE ORGANIC MATTER REMOVING FROM NATURAL WATER INTENDED FOR ANIMAL CONSUMPTION" will be handled by Editor Yunho Lee, Ph.D..

You may check on the progress of your paper by logging on to the Editorial Manager as an author.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Manager  
Journal of Environmental Chemical Engineering

\*\*\*\*\*  
For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>  
Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EM via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

-----  
In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/jece/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

**Journal of Environmental Chemical Engineering**  
**EXPLORING THE POTENTIAL OF *Pilosocereus gounellei* IN THE ORGANIC  
MATTER REMOVING FROM NATURAL WATER INTENDED FOR ANIMAL  
CONSUMPTION**  
--Manuscript Draft--

<b>Manuscript Number:</b>	
<b>Article Type:</b>	Research Paper
<b>Keywords:</b>	Water treatment; Natural organic matter; Alternative sorbent materials; Animal welfare; Adsorptive processes
<b>Corresponding Author:</b>	Ramom Rachide Nunes, PhD Federal Rural University of Pernambuco (UFRPE) Recife, PE BRAZIL
<b>First Author:</b>	Ramom Rachide Nunes, PhD
<b>Order of Authors:</b>	Ramom Rachide Nunes, PhD Guilherme Henrique Silva Cândido Jackson Rodrigo Santos Silva Marcelo Batista Lima, PhD
<b>Abstract:</b>	Animal welfare is a recurrent concern, relating not only the herd health, but also the animal production and the consequent profits generating in the field. Animal drinking water quality, frequently reported as of poor potability, is a challenge to be overcome, mostly due to the excess of organic matter (OM) in solution. An alternative to remove the OM is the use of an alternative material. In this study, use of cactus <i>Pilosocereus gounellei</i> was explored, carrying out a kinetic and adsorptive study aiming to estimate the effectiveness of the proposed technology. Samples of goat drinking water were treated using <i>P. gounellei</i> , in natura and acid treated (using [HCL] in the range 0.01-4.0 mol L <sup>-1</sup> ). A study of the sorption process was performed, and isotherms and kinetics models were evaluated. Thus, after mathematical treatment, isotherm of Freundlich (isotherm type C, constant partition) and pseudo-second order kinetics were considered the most suited, indicating the multilayer formation and the removal rate proportional to the square of the adsorbate concentration. In addition, samples treated at higher acid concentration reached equilibrium after removing a greater concentration of OM when compared to in natura (up to 1.6 x the own weight). Based on our findings, our study indicates the possibility of removing the OM present in samples of natural water, using the <i>P. gounellei</i> cactus (acid treated) as an alternative adsorbent material, intending to the good practices in livestock and animal welfare.
<b>Suggested Reviewers:</b>	Wander Gustavo Botero, PhD Professor, Federal University of Alagoas (Ufal) wander.botero@arapiraca.ufal.br Professor Botero is an expert in the area of the presented manuscript; he is an open and accessible person for assessments and contributions.  Eduardo Habermann, PhD Postdoctoral Researcher habermann@usp.br Dr. Habermann is an expert in the area of the presented manuscript; he is an open and accessible person for assessments and contributions.  Deborah Pinheiro Dick, PhD Professor, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) deborah.dick@ufrgrs.br Professor Dick is an expert in the area of the presented manuscript; she is an open and accessible person for assessments and contributions.  Luciana Camargo Oliveira, PhD Professor, Federal University of Sao Carlos (UFSCar) lcamargo3@yahoo.com.br

Professor Oliveira is an expert in the area of the presented manuscript; he is an open and accessible person for assessments and contributions.

Daniel Olk, PhD  
Researcher, United States Department of Agriculture (USDA)  
dan.olk@ars.usda.gov

Dr. Olk is an expert in the area of the presented manuscript; he is an open and accessible person for assessments and contributions.



Dear Professors Guilherme Luiz Dotto, Despo Fatta-Kassinou, Yunho Lee, and Teik-Thye Lim  
Editors-in-Chief of Journal of Environmental Chemical Engineering

Please find attached the manuscript entitled EXPLORING THE POTENTIAL OF *Pilosocereus gounellei* IN THE ORGANIC MATTER REMOVING FROM NATURAL WATER INTENDED FOR ANIMAL CONSUMPTION, from Guilherme H.S. Candido, Jackson R.S. Silva, Marcelo B. Lima and myself.

We believe it should be published due to the following features:

- i) This work studied the use of cactus *P. gounellei* in the treatment of natural waters rich in organic matter (OM), intended for animal consumption, with a focus on animal welfare. In addition, a study of the adsorption processes was performed, elucidating how the adsorption (OM removal) occurs;
- ii) In our manuscript, significant findings were reported, e.g., the removal capacity and efficiency, also indicating how an acid treatment can improve the adsorption intensity and the maximum adsorbed; and
- iii) The most important aim of this study is concerning how the use of *P. gounellei* applied in the water treatment prevents several animal diseases and stress, impacting positively in the quality of animal-based products, in addition to the income generation in the field (future perspective). In the next step of this study, the proposed technology will be scale up of and the real impact in the agrarian/social development will be evaluated.

Thank you for your time and consideration.

Sincerely,

Prof. Ramom Rachide Nunes  
Laboratory of Environmental Chemistry  
Federal Rural University of Pernambuco, Brazil

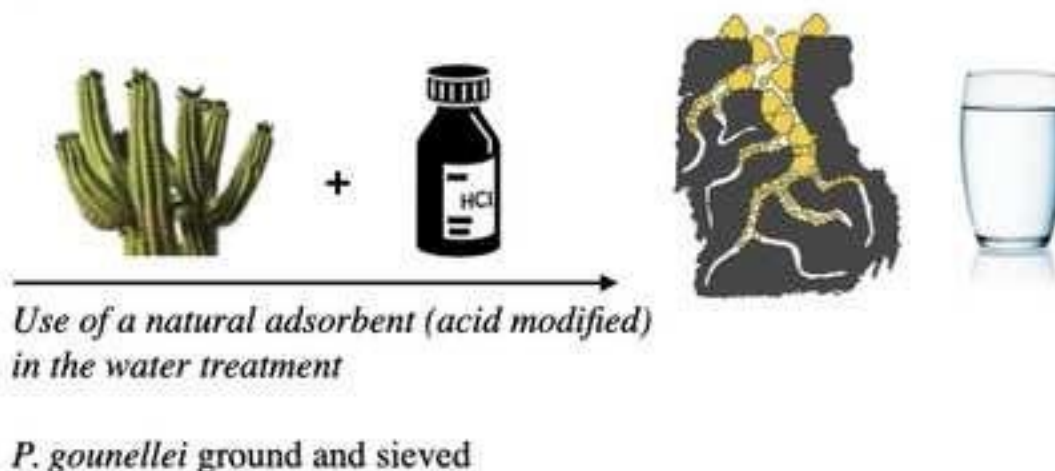
## NATURAL WATER RICH IN ORGANIC MATTER

Animal drinking fountain ; water poor in quality and potability



## ADSORPTION

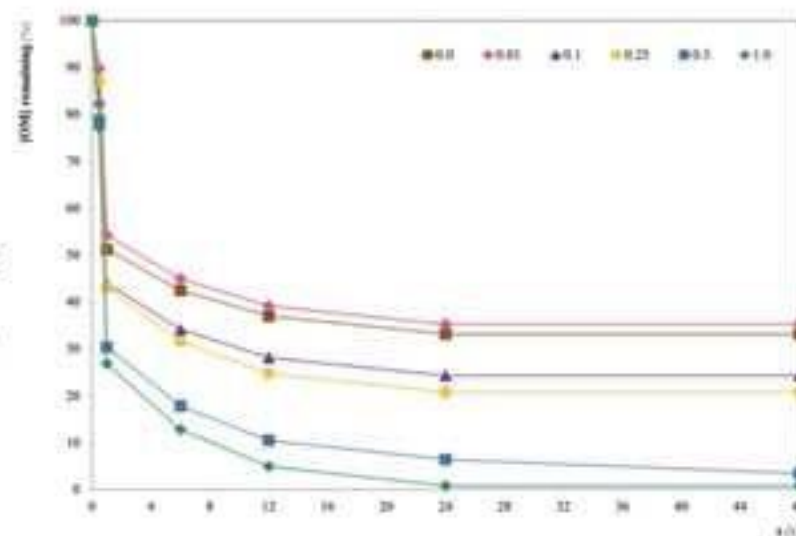
OM removal ; water treatment



**In this study, isotherms and kinetics of adsorption were assessed**

Elucidation of the OM removal via adsorption process:

*Freundlich isotherm (multilayer, physics + chemical adsorption) and Kinetics of pseudo-second order are the most suited models. Acid treatment increases removal efficiency (time of total removal) when compared to the in natura P. gounellei.*





**EXPLORING THE POTENTIAL OF *Pilosocereus gounellei* IN THE ORGANIC MATTER  
REMOVING FROM NATURAL WATER INTENDED FOR ANIMAL CONSUMPTION**

Guilherme Henrique Silva Cândido <sup>1,2</sup>, Jackson Rodrigo Santos Silva <sup>2</sup>, Marcelo Batista Lima <sup>2</sup>  
and Ramom Rachide Nunes <sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> *Laboratory of Environmental Chemistry, Federal Rural University of Pernambuco, Serra Talhada, Brazil*

<sup>2</sup> *Academic Unity of Serra Talhada, Federal Rural University of Pernambuco, Serra Talhada, Brazil*

ORCID: GUILHERME HENRIQUE SILVA CÂNDIDO: 0000-0002-2515-8512

JACKSON RODRIGO SANTOS SILVA: 0000-0002-5705-3846

MARCELO BATISTA LIMA: 0000-0001-7691-7139

RAMOM RACHIDE NUNES: 0000-0001-9290-4354

\* Address correspondence to Ramom Rachide Nunes, Federal Rural University of Pernambuco,  
Laboratory of Environmental Chemistry, Brazil; Phone: +55 87 3929-3089

E-mail: ramom.rachide@ufrpe.br

### **Author contributions**

- Guilherme Henrique Silva Cândido: Investigation, Methodology, Formal analysis, Data curation, Roles/Writing.
- Jackson Rodrigo Santos Silva: Investigation, Formal analysis, Data curation.
- Marcelo Batista Lima: Data curation, Conceptualization, Project administration.
- Ramom Rachide Nunes: Data curation, Roles/Writing, Conceptualization, Project administration, Supervision.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Highlights

- Cactus *P. gounellei* treated in higher acid concentrations presented better results and efficiency.
- Up to 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup> the acid treatment modified the vegetal tissue without interfering negatively in the turbidity.
- All samples, including *in natura P. gounellei*, can remove up to 1.6x the own weight in OM from natural waters.
- Samples/treatments of 0.5 and 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup> removed 93-99% of OM in solution/suspension after 48 h.
- Freundlich isotherm and pseudo-second order kinetics better described the adsorptive process.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## Abstract

1  
2 Animal welfare is a recurrent concern, relating not only the herd health, but also the animal production  
3 and the consequent profits generating in the field. Animal drinking water quality, frequently reported as  
4 of poor potability, is a challenge to be overcome, mostly due to the excess of organic matter (OM) in  
5 solution. An alternative to remove the OM is the use of an alternative material. In this study, use of cactus  
6 *Pilosocereus gounellei* was explored, carrying out a kinetic and adsorptive study aiming to estimate the  
7 effectiveness of the proposed technology. Samples of goat drinking water were treated using *P. gounellei*,  
8 *in natura* and acid treated (using [HCL] in the range 0.01-4.0 mol L<sup>-1</sup>). A study of the sorption process  
9 was performed, and isotherms and kinetics models were evaluated. Thus, after mathematical treatment,  
10 isotherm of Freundlich (isotherm type C, constant partition) and pseudo-second order kinetics were  
11 considered the most suited, indicating the multilayer formation and the removal rate proportional to the  
12 square of the adsorbate concentration. In addition, samples treated at higher acid concentration reached  
13 equilibrium after removing a greater concentration of OM when compared to *in natura* (up to 1.6x the  
14 own weight). Based on our findings, our study indicates the possibility of removing the OM present in  
15 samples of natural water, using the *P. gounellei* cactus (acid treated) as an alternative adsorbent material,  
16 intending to the good practices in livestock and animal welfare.  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33

34 **Keywords:** Water treatment, Natural organic matter, Alternative sorbent materials, Animal welfare,  
35 Adsorptive processes.  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

## 1. INTRODUCTION

Livestock farming represents an important global economic activity, characterized by the creation of different animal species, raised in agricultural systems to produce labor or commodities, e.g., milk, meat, eggs, leather etc. In addition, depending on the economic finality and limited by the biome or environmental/geographical factors, different types of livestock can be applied, with emphasis on open systems (for instance, pastures) or confinement (e.g., corral, fowl run etc.). In both cases, practices aimed at animal care are necessary and of great importance. Currently, animal welfare has established a relationship with several stages of animal production, with emphasis on the influence of the environment, facilities, health care, food and water supply etc. [1–3].

Several studies have reported an intrinsic relationship between animal welfare and drinking water. Focusing on the importance of the water quality, many factors are affected by its potability, such as regulation of body temperature, aid in the digestion and also in the metabolic processes of growth, reproduction and excretion. In addition, several studies have demonstrated that better treated animals are less stressed, resulting in an higher production (of eggs, wool, milk, for instance) and/or meat quality (beef cattle), resulting in more profit for the rancher, leading to agrarian development [4–6].

An important aspect related to water quality (drinking water to animals) is the level of natural organic matter (OM) in solution/suspension. In large concentration, OM causes harmful effects on animals (e.g., strass, lactation deficit, development of toxins etc.). Among the consequences of the presence of OM in animal drinking fountain, there is the loss of its potability, due to the presence of color, odor and flavor; in addition to the presence of large amounts of nutrients and salts, which can occasionally lead to the eutrophication of the reservoir or drinking fountain [7].

Historically, the water potability, with regard to the presence of OM, was purely aesthetic: a yellowish-colored water was considered unfit for consumption [8]. However, nowadays, OM is described as a complex matrix of organic materials present in natural water, as a result of the interactions between the hydrosphere, soil/sediments and the biosphere. In addition, part of the OM present in aquatic environments can be found in the form of aquatic humic substances, mostly prevenient from the soil, sediment and excretion products; with potential for the proliferation of microorganisms and the transport of organic contaminants, which can seriously compromise the animal health [7].

In the semiarid, this problem is usually worse. In many regions, livestock is still practiced in archaic systems of production, also endowed with inadequate procedures that induce several animal

1 illnesses. In addition, in the Brazilian Backwoods, due to the irregular rainfall pattern, the supply of food  
2 and water for animal consumption is a problem. Drinking water sources are generally distant and present  
3 a high level of OM. As a consequence, losses on the animal weight and stress behavior are often reported,  
4 especially during dry periods, resulting in deleterious effect on the quality of the final products,  
5 decreasing the income of small ranchers [9]. Take into account these information, adequate procedures  
6 for removing/controlling OM present in animal drinking water have a fundamental importance.  
7  
8  
9

10  
11 Several studies have reported methodologies applied for the treatment and removal of OM (also  
12 other organic contaminants) in natural waters, for instance: precipitation, ion exchange, electrochemical  
13 treatment, coagulation, flocculation, ozonation and filtration; however, these technologies are usually  
14 limited by technical factors or economically unviable [7,10–12]. Thus, the use of natural-alternative  
15 adsorbent materials is an interesting technique, capable of removing chemical contaminants, organic or  
16 inorganic, present in the water bodies, via adsorptive processes. Adsorption is a spontaneous process that  
17 occurs on the surface of a solid (adsorbent), when it comes into contact with the contaminant (adsorbate);  
18 usually involves simple physical processes of just-deposition, leading to the formation of colloidal  
19 structures, being the contaminant easily operated/removed from the middle [7,10,13,14].  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29

30 Thus, the use of alternative materials with adsorptive capacity can be an interesting alternative.  
31 Furthermore, the search for alternative materials also comprehends the availability in the field/farm or  
32 ranch, easy access, in addition to the costs of collection, transportation and processing; in addition to  
33 presenting favorable chemical and physical characteristics to the adsorption process [7,15].  
34  
35  
36  
37

38 In this study, xique-xique (*Pilosocereus gounellei*) was applied in the water treatment, through  
39 OM removal. *P. gounellei* is a cactus endemic from the Brazilian Backwoods (Caatinga biome), that  
40 cover ~10% of the Brazilian territory. Physiologically, *P. gounellei* is a cactus covered by thorns, which  
41 provide consistency, security, besides serving as a water reservoir. In addition, cactuses are often used as  
42 food support for animals in times of drought, including other uses [16,17].  
43  
44  
45  
46  
47

48 Abundant and easily accessible, *P. gounellei* was applied as adsorbent material on the OM  
49 removal in natural water intended for animal consumption. Moreover, removal processes, through  
50 adsorption, involves environmental physical-chemical concepts, which can be investigated via  
51 mathematical equations, for instance, the Langmuir and Freundlich adsorption models, providing several  
52 information about interactions between adsorbent and adsorbate, in addition to characteristics of the  
53 surface covering (e.g., a single monolayer or more, multilayer). Thus, after data obtained, results can  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 support essential information, important to improve the use of alternative sorbent materials, in addition to  
2 inferring on the adsorbent efficiency and their removal capacity [13,17].  
3

4 While Langmuir adsorption model considers the adsorption in monolayer, in addition to an  
5 absence of interaction between the adsorbed particles; Freundlich adsorption model considers the  
6 adsorption in multilayer, in addition to a chemical and physical interaction between the adsorbed particles  
7 and the surface (mathematical equations presented in the section Materials and Methods, item 2.5.1)  
8 [18,19].  
9

10 Regarding to the kinetics (in terms of velocity and time-removal efficiency), two models are  
11 usually assessed. Pseudo-first order kinetic considers the occupation speed of the active sites  
12 proportionally to the number (quantity or concentration) of adsorbate; on other hand, pseudo-second order  
13 kinetic considers an increase in speed as a function of the square of the adsorbate concentration in  
14 solution or suspension. In general, data of kinetic/velocity can supply information about the necessary  
15 time to an optimal contaminant removal/water treatment, resulting in economy of time and money [20].  
16  
17

18 Therefore, this study aimed to use of alternative material for the removal of OM present in  
19 natural water intended for animal consumption, using the cactus *P. gounellei*, an endemic species from  
20 the Brazilian Backwoods, realizing a study of the kinetic process and adsorption capacity, assessing the  
21 effectiveness of the OM removal through the proposed technology.  
22  
23  
24  
25

## 26 **2. MATERIALS AND METHODS**

### 27 **2.1. Samples**

28 Samples of *P. gounellei* were obtained in a cactus plantation, located at the Federal Rural  
29 University of Pernambuco (UFRPE), campus of Serra Talhada, Brazil (07°57'11"S; 38°17'41"W).  
30 Firstly, cactus cladocans were collected and the thorns removed. Thus, the material was air-dried,  
31 ground in a knife mill, and then passed through a 2 mm sieves.  
32  
33  
34  
35  
36

37 Samples of goat drinking water were collected at the Espirito Santo Farm, located in the  
38 municipality of Itacuruba, Brazil (8°45'36.6"S; 3°839'37.5"W). After sampling, levels of total organic  
39 carbon and suspended solids were determined (TOC 111.47 mg L<sup>-1</sup> and SS 16.67 mg L<sup>-1</sup>). Data of  
40 organic carbon were applied in the OM determination, serving as reference in the tests carried out using  
41 real samples. TOC was determined using a Shimadzu TOC-V CPH spectrophotometer (Kyoto, Japan),  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1 and SS using a Sterilifer SX 1.0 DTMC drying oven (Tamandaré, Brazil) and an Acculab ALC210.4  
2 analytical balance (Rocky Mount, USA).  
3

4 Water sampling was performed in February 2019 (34°C of temperature and 66 mm of  
5 precipitation). Sample collection, preservation, transport and storage were performed in accordance to the  
6 National Guide for Sample Collection and Preservation (Brazil) [21].  
7  
8  
9

## 10 11 **2.2. Acid treatment**

12 Acid treatment was conducted aiming to modify the vegetal tissue, leading the pores opening,  
13 able to act as an adsorption site for the OM removal, during the water treatment.  
14  
15

16 Thus, aiming to modify the vegetal tissue, 10 g of sample (*P. gounellei* ground and sieved) and  
17 100 mL of HCl (in the concentrations of 0.01, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 mol HCl L<sup>-1</sup>) were stirred during  
18 12 h, at room temperature (25 °C). Then, the suspension rested during 8 h in a bath at 60° to evaporate the  
19 chlorine gas (Cl<sub>2</sub>). Finally, the material was thoroughly washed with water and then air-dried.  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27

## 28 **2.3. Turbidity**

29 Turbidity in the water samples was determined using an Akso TU430 digital turbidimeter (São  
30 Leopoldo, Brazil). Firstly, samples were homogenized on an orbital shaker at 25 rpm during 20 min; then,  
31 the turbidity of the suspension was immediately determined (standard mode of operation).  
32  
33  
34

35 During the study of the adsorptive processes (isotherms and kinetics of adsorption), the  
36 remaining OM content was determined via linear regression, using an analytical curve, built during the  
37 validation of the analytical methodology (see item 2.4 below).  
38  
39  
40  
41  
42

## 43 **2.4. Validation of the analytical methodology**

44 Aiming to aggregate reliability in the results of OM present in natural water (determined via  
45 turbidity), a method was validated, according to the methodology recommended by the Eurachem Guide  
46 (section 5. Validation of analytical methods, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)).  
47  
48  
49  
50

51 In order to validate the methodology, an analytical curve was built (using 7 points: 0.0001,  
52 0.001, 0.01, 0.1, 0.25, 0.5, and 1.0 g OM L<sup>-1</sup>), and the method sensitivity, limit of detection (LOD), limit  
53 of quantification (LOQ) and recovery were determined [22].  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65



1 In the analytical curve building, different solutions were prepared using a dystrophic Red-  
2 Yellow Argisol (OM 0.21 g kg<sup>-1</sup> and TOC 0.04 g kg<sup>-1</sup>), collect near the location of sampling goat  
3 drinking fountain. Solutions were based on the soil OM content (m/m).  
4  
5  
6  
7

## 8 **2.5. Water treatment**

### 9 *2.5.1. Isotherms of adsorption*

10 Isotherms of adsorption were constructed using 0.1 g of adsorbent (*P. gounellei* acid modified or  
11 *in natura*) added to 10 mL of aqueous suspension (goat drinking water rich in OM), in the concentrations  
12 of 0.01, 0.1, 0.25, 0.5 and 1.0 mg OM L<sup>-1</sup> (milligram of organic matter per liter of water). The mixtures  
13 were stirred during 24 h on a shaking table and then the adsorbent was removed using a spatula. Finally,  
14 the supernatant turbidity was determined, and via linear regression, the OM concentration was calculated.  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21

22 Aiming to assess the adsorption process of the OM removal, two isotherms were analyzed, based  
23 on Langmuir (Equation 1) and Freundlich (Equation 2) adsorption models,  
24  
25  
26  
27

$$28 \quad Q_e = \frac{Q_m \times K_L \times C_e}{1 + Q_m \times C_e} \quad \text{Equation 1}$$

$$29 \quad Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equation 2}$$

30 where  $Q_e$  is the amount adsorbed per gram of adsorbent,  $Q_m$  is the maximum adsorption capacity,  $K_L$  is  
31 the Langmuir constant,  $C_e$  is the equilibrium concentration,  $1/n$  is the measure of intensity, and  $K_F$  is the  
32 Freundlich constant.  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39

40 Then, in order to determine the parameters of sorption  $C_e$ ,  $1/n$ ,  $Q_m$  and  $K_L$  or  $K_F$ , the Langmuir  
41 and Freundlich isotherms equations were linearized (Langmuir in Equation 3 and Freundlich in Equation  
42 4). The most suitable model was chosen according to the plotted equation that presents an  $R^2$  close to 1.0.  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53

$$54 \quad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{1}{K_L} \times C_e \quad \text{Equation 3}$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad \text{Equation 4}$$

### 2.5.2. Adsorption kinetics

A study of the adsorption kinetic was conducted using 0.5 g of adsorbent (*P. gounellei* acid modified or *in natura*) added to 10 mL of aqueous suspension (goat drinking water rich in OM), at predetermined times: 0, 0.5, 1, 6, 12, 24 and 48 h, under constant agitation on a shaking table. Then, the adsorbent was removed with a spatula and the supernatant turbidity was determined, and via linear regression, the OM concentration was calculated.

To perform the kinetic study, two models were evaluated, based on the chemical equations of pseudo-first order (Equation 5) and pseudo-second order reactions (Equation 6),

$$\frac{dC_{ads}}{dt} = k_1 \times (C_e - C_{ads}) \quad \text{Equation 5}$$

$$\frac{dC_{ads}}{dt} = k_2 \times (C_e - C_{ads})^2 \quad \text{Equation 6}$$

where  $C_{ads}$  is the concentration adsorbed at any time,  $C_e$  is the equilibrium concentration,  $t$  is the time,  $k_1$  is the pseudo-first order rate constant, and  $k_2$  is the pseudo-second order rate constant.

To determine the kinetic parameters  $C_e$ ,  $C_{ads}$  and  $k_1$  or  $k_2$ , the equations of the kinetic models were linearized (pseudo-first order in Equation 7 and pseudo-second order in Equation 8). The most suitable model was chosen according to the plotted equation that presents an  $R^2$  close to 1.0.

$$\ln (C_{max} - C_{ads}) = \ln C_e - k_1 \times t \quad \text{Equation 7}$$

$$\frac{t}{C_{ads}} = \frac{1}{k_2 C_e} + t k_2 \times C_e^2$$

Equation 8

56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Finally, the velocity of the OM removal was determined (Equation 9), if pseudo-first order; or Equation 10, if pseudo-second order), and a curve was built, indicating the quantity of OM removed per unit of time.

$$v = -k_1 \times \frac{d[\text{OM}]}{dt} \quad \text{Equation 9}$$

$$v = -k_2 \times \frac{d[\text{OM}]^2}{dt} \quad \text{Equation 10}$$

where  $v$  is the velocity,  $k_1$  and  $k_2$  are the pseudo-first and pseudo-second order rates constant, and  $d[\text{OM}]/dt$  and  $d[\text{OM}]^2/dt$  are the OM derivation in function of the time (based on the midpoint method).

## 2.6. Statistical analysis

Procedures of acid treatment and method validation were conducted in triplicate and data tested for normality (Shapiro-Wilk test) and homoscedasticity (Bartlett test). Since the results were normal and homoscedastic, results were presented as average followed by the statistical significance test (ANOVA) and Duncan's test to be compared with the means. Statistical tests and analyzes were performed using the software IBM SPSS Statistics v.025. Licensed software.

## 2.7. Management and treatment of the generated residues

All the waste/residues generated during the development of this study was collected, labeled and conditioned immediately after produced. The treatment (recycling or incineration) was carried out according to the rules and procedures adopted at the Federal Rural University of Pernambuco (UFRPE).

## 2.8. Laboratory procedures

The laboratory procedures, analytical or not, were realized in accordance to the requirements, when applicable, of the ISO 17025 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories) and following the principles of Good Laboratory Practices (GLP), in order to guarantee data traceability and quality management [23,24].

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

Initially, results of chemical modification of the vegetable tissue are showed below, followed by the results of analytical method validation (regarding to the use of a turbidimeter in the monitoring of OM levels in water sample). Thus, data from the adsorptive study (isotherms and kinetics of adsorption) were presented and discussed under the perspective of the environmental physic-chemistry.

#### 3.1. Acid treatment

Firstly, acid treatment acted on the *P. gounellei* vegetal tissue, leading to the pores opening, facilitating the adsorption process. In general, the degree of modification varied according to the chlorine acid concentration; in higher concentrations, more intense were the observed effects, resulting in a material of blacker color and, quantitatively, in a lower yield ( $\eta$ ) (m/m) (Table 1).

Table 1. Chemical modification yield ( $\eta$ ) (m/m) of the *P. gounellei* via acid treatment using HCl in different concentrations (mean followed by Duncan's test, n = 3, on dry matter basis).

	HCl / mol L <sup>-1</sup>				
	0.01	0.1	0.25	0.5	1.0
$\eta$ (% m/m)	96.6cd	94.7cd	83.4c	77.2b	59.9a

Values in the same column followed by the same letter are not statistically different at  $p < 0.05$  from each other, according to ANOVA One-way and Duncan's test.

Since the OM method of quantification was colorimetric (using a turbidimeter), the addition of a dark colored sorbent (or able to darken the medium) could interfere with the turbidity results, generating doubtful results. Thus, after preliminary tests, only the concentrations of 0.01, 0.1, 0.25, 0.5, and 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup> increased the adsorbent potential of *P. gounellei* without negatively interfering in the adsorption results.

#### 3.2. Validation of analytical methodology

A method was validated aiming to aggregate reliability to the results of turbidity in natural water samples. Firstly, an analytical curve was built, ranging the concentrations from 0.0001 to 1.0 g OM L<sup>-1</sup>, and a R<sup>2</sup> of 0.9998, indicating a suitable linear correlation; in addition to small values of the uncertainties  $S_y$  (0.44 NTU),  $S_a$  (0.99 mg OM L<sup>-1</sup>), and  $S_b$  (0.19 NTU). Among the reported uncertainty,  $S_y$  is the most important, since the values of turbidity (y-axis) is strictly correlated to the calculated value of OM (x-axis) (0.44 NTU = 18.5 μg OM L<sup>-1</sup>) (Table 2).

Regarding the method limits, results of LOD and LOQ were determined in small values (0.12 and 0.41 mg OM L<sup>-1</sup>, respectively). These concentrations can be considered of less relevance when compared to the content of OM in natural water bodies, which usually present the results of organic matter around 2.2 mg OM L<sup>-1</sup> in oligotrophic lakes or wells [25].

Table 2. Validated parameters for a method to be applied on the organic matter determination in natural water using a turbidimeter.

Parameter of validation	Data
Analytical curve (n=7) *	$y \pm 4.44 = (154.97 \pm 0.99 x) + (-2.44 \pm 0.19)$
R <sup>2</sup>	0.9998
Working range	0.41 mg-1.0 g OM L <sup>-1</sup>
Sensitivity	15.5
Limit of detection (LOD)	0.12 mg OM L <sup>-1</sup>
Limit of quantification (LOQ)	0.41 mg OM L <sup>-1</sup>
Recovery (%)	88.6%

\* Analytical curve was built using the formula  $y \pm S_y = (a \pm S_a x) + (b \pm S_b)$ .

PARAMETERS:  $y$  is the turbidity (in NTU),  $x$  is the OM concentration (in mg L<sup>-1</sup>), values of  $S_i$  are the uncertainties ( $S_y$  and  $S_b$  in NTU;  $S_a$  in mg L<sup>-1</sup>).

Thus, considering the value of LOQ (0.41 mg OM L<sup>-1</sup>) and the highest concentration in the analytical curve (1.0 g OM L<sup>-1</sup>), the validated method has a working range in the interval of concentrations 0.41 mg-1.0 g OM L<sup>-1</sup>. In addition, values of recovery (88.6%) and sensibility (15.5) indicated a small matrix interference, as expected. Recovery was calculated through the comparison of

1 the TOC levels measured in the solution prepared using the soil (TOC and OM known) and compared to  
2 the TOC in a natural water. For that, TOC was determined using a Shimadzu TOC-V CPH  
3 spectrophotometer (Kyoto, Japan), equipped with a spectrophotometric detector operating in the infrared  
4 region, model SSM-5000A Shimadzu (Kyoto, Japan).  
5  
6

7  
8 Finally, in conditions experimented on this method validation, data presented indicate that is  
9 possible to use a turbidimeter in the OM determination in natural waters, with analytical security and  
10 reliability on the taken results. However, we consider that natural waters are a mixture of different  
11 elements, which could interfere with the turbidity results. Thus, we think that the complexity of the  
12 natural organic matter (composition and structure), which include organic and inorganic compounds,  
13 living beings or in transforming/degrading processes, make part of the actual evaluating ecosystem [25].  
14 Thus, although interferences can occur, the matrix effect was expected and, according to the present data,  
15 was observed as the minimum as possible without interfering or invalidating the obtained data/results.  
16  
17

18  
19 In cases of higher importance, the method proposed can be used in a semiquantitative data  
20 acquisition, instead of a quantitative application.  
21  
22

### 23 24 25 26 27 28 29 30 **3.3. Adsorption processes**

31  
32 Evaluated under the perspective of the Environmental Physical-Chemistry, the use of *P.*  
33 *gounellei* was efficient in removing OM from the aqueous medium, varying in accordance to the type of  
34 sorbent material (*in natura* and acid modified). In addition, the removed OM concentration was  
35 proportional to the quantity of adsorbent material; in addition, when the OM concentration was fixed (0.5  
36 mg L<sup>-1</sup>), an exponent curve was observed, being the removed proportional to the time of contact.  
37  
38 Although a time for the maximum adsorbed concentration has not been determined (only adjusted to be  
39 48 h, due to economic issues), the calculated curve supported enough data (as preliminary results) to carry  
40 out a study of the adsorption kinetics.  
41  
42

43  
44 Initially, data of the remaining OM and the adsorbent concentration were plotted according to  
45 Langmuir and Freundlich adsorption models (Equation 3 and Equation 4). When compared the values of  
46 R<sup>2</sup> (via linear least squares regression) (Table 3; Fig. 1), Freundlich adsorption model was taken as the  
47 most suited to the investigated adsorption process (R<sup>2</sup> ranging from 0.9871-0.9999 for Freundlich against  
48 0.0293-0.3419 for Langmuir; Table 3). Freundlich adsorption model considers the covering surface of the  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

adsorbent material occurs in multilayer, with the formation of colloidal structures from the fixation of the OM on the adsorbent surface [19].

Once the mathematical model of the adsorption isotherm was taken, the type of isotherm was also evaluated, according to Giles et al. (1960) [26]. Thus, isotherm of type C (constant partition) was the better fitted to the plotted graph, in all samples. Type C isotherms are characterized by the process of constant partition between the concentration of the solute presents in the suspension and the number of adsorption sites, indicating a great affinity between the adsorbent (*P. gounellei*) and the adsorbate (OM). In addition, the linear form indicated that the number of adsorption sites remains constant during the adsorptive process; indicating that adsorption and desorption occur simultaneously until the establishment of the physical-chemical equilibrium.

Regarding to the linearized Langmuir and Freundlich isotherms equations, the linear parameters were calculated, and through the angular and linear coefficient, the parameters of adsorption ( $1/n$  and  $K_F$ ) were determined (Table 3). The parameter  $1/n$  (adsorption intensity) indicates if the adsorption is favorable or not (considering chemical characteristics of both, surface and adsorbate), where the value of  $n$  indicates how heterogeneous is the surface of the adsorbent material. Thus,  $1/n$  ranging between 1-10 represents the most propitious conditions for the adsorptive processing [13].

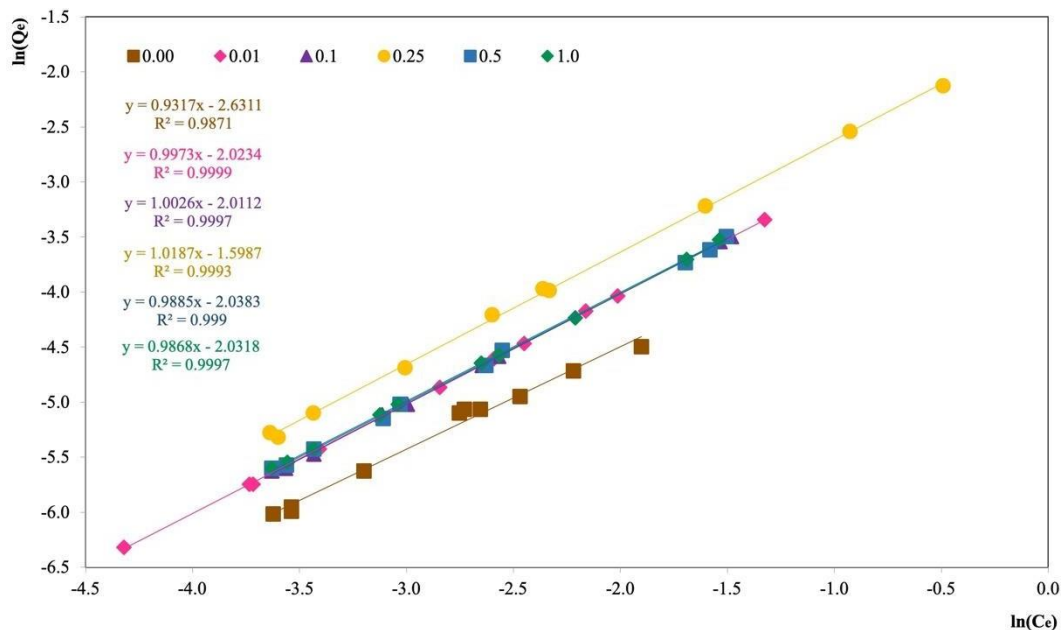


Figure 1. Freundlich adsorption isotherms for the study of the *P. gounellei* acid-modified and *in natura* used in the treatment of natural waters rich in OM.



16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 3. Adsorptive parameters of the Freundlich and Langmuir isotherms calculated for the adsorption process involving the cactus *P. gounellei* (acid-modified and *in natura*) for the removal of organic matter presents in natural water.

Isotherms		[HCl] / mol L <sup>-1</sup>					
		0.00*	0.01	0.1	0.25	0.5	1.0
Freundlich	$1/n$	0.9291	0.9973	1.0026	1.0187	0.9885	0.9868
	$K_F / (\text{mg OM g}^{-1}) (\text{g mg}^{-1})^{1/n}$	$68.67 \times 10^{-3}$	$132.21 \times 10^{-3}$	$133.83 \times 10^{-3}$	$202.15 \times 10^{-3}$	$130.24 \times 10^{-3}$	$131.09 \times 10^{-3}$
	R <sup>2</sup>	0.9871	0.9999	0.9997	0.9993	0.9990	0.9997
Langmuir	$K_L / \text{g mg}^{-1}$	$47.11 \times 10^{-3}$	$6309.15 \times 10^{-3}$	$4480.28 \times 10^{-3}$	$2792.51 \times 10^{-3}$	$1328.90 \times 10^{-3}$	$1213.84 \times 10^{-3}$
	$Q_m / \text{mg OM g}^{-1}$	201.33	216.49	296.29	684.38	1,024.00	1,133.93
	R <sup>2</sup>	0.3419	0.0457	0.0293	0.1338	0.0831	0.2258

\* Sample and concentration 0.00 mol HCl L<sup>-1</sup> refer to the sample *in natura*, non-acid-treated.

ACRONYMS:  $1/n$  Adsorption intensity;  $Q_m$  Maximum adsorption capacity;  $K_L$  Constants of Langmuir;  $K_F$  Constants of Freundlich; R<sup>2</sup> Coefficient of correlation

1 Depending on the calculated values of  $n$  (Table 3), all adsorption intensities were close to 1,  
2 representing a favorable adsorption (ranging from 0.98 to 1.01). In addition, samples of *P. gounellei* acid  
3 treated increased significantly their intensity of adsorption. The best result was obtained in the sample  
4 0.25 mol HCl L<sup>-1</sup>, presenting a  $1/n$  of 1.01, approximately 10% higher than in the sample *in natura* (the  
5 smallest value obtained, 0.92) (Table 3). Thus, through the reported data, we consider that acid treatment  
6 increased the amount of pores on surface of the adsorbent material, in addition to changing the chemical  
7 structure, promoting a more intense adsorption, causing a significant change in the physical-chemical  
8 balance, intensifying the adsorption in relation to the desorption.  
9

10 When analyzed the  $K_F$  constant (Table 3), all calculated values were highest in the samples acid  
11 treated when compared to the *in natura*. Values calculated for 0.01, 0.1, 0.25, 0.5 and 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup>  
12 were similar, presenting a  $K_F$  of  $\sim 132 \times 10^{-3}$  (mg OM g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>. The most significant differences  
13 were observed in the sample *in natura*,  $K_F = 68.67 \times 10^{-3}$  (mg OM g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>, and in the sample 0.25  
14 mol HCl L<sup>-1</sup>,  $K_F = 202.15 \times 10^{-3}$  (mg OM g<sup>-1</sup>) (mg L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>, presenting 197% of difference.  
15

16 Regarding the adsorption kinetics, at the final time (48 h), the OM content was completely  
17 removed only in the samples 0.5 and 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup>. Samples 0.00, 0.01, 0.1 and 0.25 removed 67%,  
18 65%, 76%, and 79% of OM, respectively (Table4).  
19

20 Considering the adsorbed data concentration versus time, results were plotted according to the  
21 mathematical models of pseudo-first order and pseudo-second kinetic orders. The model better suited was  
22 taken according to the linear coefficient of correlation ( $R^2$ ) (Table 4). Thus, the pseudo-second kinetic  
23 order was taken for all the sample, with  $R^2$  ranging from 0.9887-0.9988 in pseudo-second order against  
24 0.9326-0.9770 in pseudo-first order; Fig. 2).  
25

26 After determined the kinetic model of adsorption, the equations were linearized and, through the  
27 angular and linear coefficients, kinetic parameters ( $C_e$ ,  $C_{ads}$  and  $k_2$ ) were calculated. Values of  $C_e$  varied  
28 between 1.646 and 1.637 g OM g<sup>-1</sup> (gram of OM per gram of adsorbent); in other words, the adsorbent is  
29 able to adsorb 60% higher than the own weight (m/m), as expected, since the isotherm model indicates  
30 the multilayer formation, allowing successive adsorption until reaching equilibrium (Table 4).  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50

51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 4. Kinetic parameters of pseudo-first and pseudo-second order mathematical models for the use of *P. gounellei* acid-modified and *in natura* to remove the organic matter presents in natural waters.

Kinetic model	Parameters	[HCl] / mol L <sup>-1</sup>					
		0.00*	0.01	0.1	0.25	0.5	1.0
Pseudo-first order	$C_e / \text{g OM g}^{-1}$	1.460	1.365	1.265	1.195	1.028	1.045
	$k_1 / \text{h}^{-1}$	$-118.0794 \times 10^{-3}$	$-116.2906 \times 10^{-3}$	$-106.4451 \times 10^{-3}$	$-108.5412 \times 10^{-3}$	$-104.1425 \times 10^{-3}$	$-166.4482 \times 10^{-3}$
	R <sup>2</sup>	0.9604	0.9690	0.9770	0.9720	0.9326	0.97254
Pseudo-second order	$C_e / \text{g OM g}^{-1}$	1.637	1.683	1.683	1.671	1.647	1.646
	$k_2 / \text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$12.9 \times 10^{-5}$	$12.6 \times 10^{-5}$	$12.6 \times 10^{-5}$	$23.7 \times 10^{-5}$	$32.0 \times 10^{-5}$	$49.4 \times 10^{-5}$
	R <sup>2</sup>	0.9868	0.9891	0.9912	0.9963	0.9982	0.9997

\* Sample and concentration 0.00 mol HCl L<sup>-1</sup> refer to the sample *in natura*, non-acid-treated.

ACRONYMS:  $C_e$  Equilibrium concentration;  $k_1$  Pseudo-first order rate constant;  $k_2$  Pseudo-second order rate constant; R<sup>2</sup> Coefficient of correlation

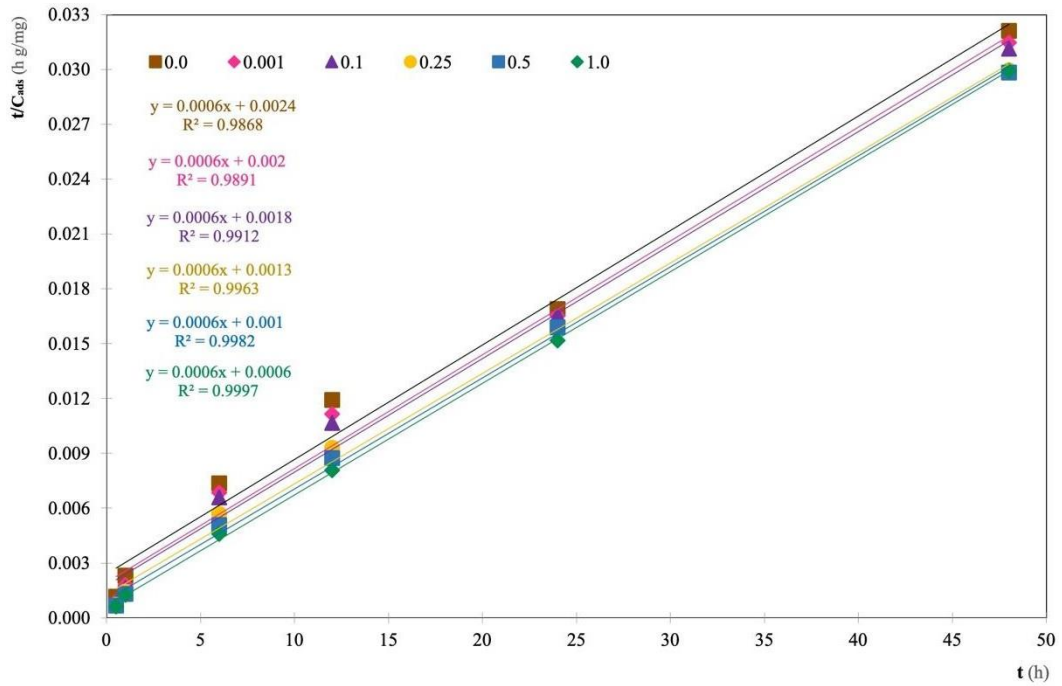


Figure 2. Pseudo-second order adsorption kinetics for the study of the *P. gounellei* acid-modified and *in natura* used in the treatment of natural waters rich in OM, at different contact times (0.5-48 h).

Comparing the values of  $C_e$ , *P. gounellei* acid-treated under soft conditions (0.01 and 0.1 mol HCl L<sup>-1</sup>) presented the highest equilibrium concentration ( $C_e$  of 1.683 g OM g<sup>-1</sup>, Table 4). A high value of  $C_e$  indicates that the equilibrium is reached at higher concentrations of removing OM, which requires more time, during successive adsorption-desorption on the covering surface [20]. In addition, the smallest value was calculated in the sample *in natura*,  $C_e = 1,637$  g OM g<sup>-1</sup>; however, values of  $C_e$  varied in small quantity, 460 mg between the highest and the smallest values.

Finally, considering the pseudo-second order rate constant, values of  $k_2$  (Table 4) were estimated using the linear coefficient of the pseudo-second order equation. Samples *in natura* and acid-treated under soft conditions (0.01 and 0.1 mol HCl L<sup>-1</sup>) presents a  $k_2$  around  $12 \times 10^{-5}$  L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; samples treated at 0.25, 0.5 and 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup> presented the following velocity constant:  $23 \times 10^{-5}$ ,  $32 \times 10^{-5}$  and  $49 \times 10^{-5}$  L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, respectively. Best result was obtained in the sample treated with 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup>, 282% higher than the sample *in natura*, reinforcing that the acid treatment was favorable to the adsorptive process in most of the analyzed attributes.

Once the velocity constant was determined, the relative velocities were calculated. Results varied depending on the amount of OM removed per unit of time, at a rate of  $k_2 \times d[\text{OM}]^2/dt$  (Table 5). When compared the samples acid-modified, those treated at higher concentrated acid presented higher velocities, resulting in a

1 shorter removal time (Fig. 3). For instance, sample 0.5 and 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup> presented a  $v_1$  (velocity between 0.0  
2 and 0.5 h) of  $16.8 \times 10^{-2}$  and  $18.0 \times 10^{-2}$  g OM h<sup>-1</sup>, respectively; and  $v_2$  (velocity between 0.5 and 1.0 h) of  
3  $21.3 \times 10^{-2}$  and  $22.8 \times 10^{-2}$  g OM h<sup>-1</sup>. Thus, considering the quantity treated at the first hour, ~70% of all OM were  
4 removed. In the other samples, quantities removed were quantified around ~ 40-50%, and velocities varying  
5 between 0.08-0.592 g OM h<sup>-1</sup>. In addition, sample *in natura* presented the same velocity observed in the sample  
6 0.5 mol HCl L<sup>-1</sup> ( $16.8 \times 10^{-2}$  g OM h<sup>-1</sup>), however,  $v_2$  between both samples were different in 126% ( $21.6 \times 10^{-2}$  in  
7 sample *in natura* and  $38.0 \times 10^{-2}$  g OM h<sup>-1</sup> in sample 0.5 mol HCl L<sup>-1</sup>, Table 6). Based in this result, is possible to  
8 consider that *in natura P. gounellei* presented originally the same quantity of adsorption sites observed in the  
9 samples treated in the higher acid concentrations; however, the saturation occurred in the first minutes of  
10 adsorption, removing approximately 21% of the OM in solution, decreasing in the next calculated velocities  
11 (Table 6).  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21

22  
23 Statistical differences evidenced that higher acid concentrations applied in the chemical modification  
24 led to a production of a material of higher efficiency and potential to be applied in the treatment of natural  
25 water bodies rich in organic matter, in special those used as drinking fountain in animal creations/livestock  
26 activity.  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 5. Velocity of OM removal in function of the time ( $v = -k_2 \times d[OM]^2/dt$ ), considering the adsorption process involving the cactus *P. gounellei* (acid-modified and *in natura*) for the removal of organic matter presents in natural water.

Sample (mol HCl L <sup>-1</sup> )	$-k_2 \times d[OM]^2/dt$ (g OM h <sup>-1</sup> )*					
	0-0.5 h	0.5-1 h	1-6 h	6-12 h	12-24 h	24-48 h
0.00**	16.8	26.4	3.9	1.7	1.7	0.1
0.01	8.0	48.0	3.2	1.8	1.5	0.1
0.1	13.4	48.0	3.2	1.7	1.3	0.2
0.25	10.2	59.2	3.8	1.8	0.9	0.1
0.5	16.8	59.2	4.3	1.7	0.6	0.1
1.0	18.0	61.2	5.3	1.4	0.4	0.0

\* [OM] refers to the removed OM concentration; values on scale  $\times 10^2$ .

\*\* Sample and concentration 0.00 mol HCl L<sup>-1</sup> refer to the sample *in natura*, non-acid-treated.

15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65

Table 6. Percentage of the removed OM in function of the velocity (considering each analyzed time in relation to the time zero, at the beginning of the adsorption process), for the adsorption process involving the cactus *P. gounellei* (acid-modified and *in natura*) for the removal of organic matter presents in natural water.

Sample (mol HCl L <sup>-1</sup> )	%Removal (%)												Total (%)
	0-0.5 h		0.5-1 h		1-6 h		6-12 h		12-24 h		24-48 h		
	v <sub>1</sub>	%R <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	%R <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	%R <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	%R <sub>4</sub>	v <sub>5</sub>	%R <sub>5</sub>	v <sub>6</sub>	%R <sub>6</sub>	
0.00**	16.8	21.3	21.6	27.4	6.9	8.8	4.3	5.4	3.0	3.8	1.6	0.04	66.8a
0.01	8.0	10.2	28.0	35.5	7.3	9.3	4.6	5.8	3.0	3.9	1.6	0.01	64.7a
0.1	13.4	17.0	30.7	39.0	7.8	9.8	4.7	6.0	3.0	3.9	1.6	0.01	75.7ab
0.25	10.2	12.9	34.7	44.0	9.0	11.4	5.4	6.8	3.1	4.0	1.6	0.0	79.3b
0.5	16.8	21.3	38.0	48.2	9.9	12.6	5.8	7.3	3.2	4.1	1.6	0.0	93.6c
1.0	18.0	22.8	39.6	50.3	11.1	14.0	6.2	7.9	3.3	4.2	1.6	0.0	99.3c

\* [OM] refers to the removed OM concentration; values on scale ×10<sup>2</sup>.

\*\* Sample and concentration 0.00 mol HCl L<sup>-1</sup> refer to the sample *in natura*, non-acid-treated.

Values in the same column followed by the same letter, are not statistically different at p < 0.05 from each other, according to ANOVA One-way and Duncan's test.

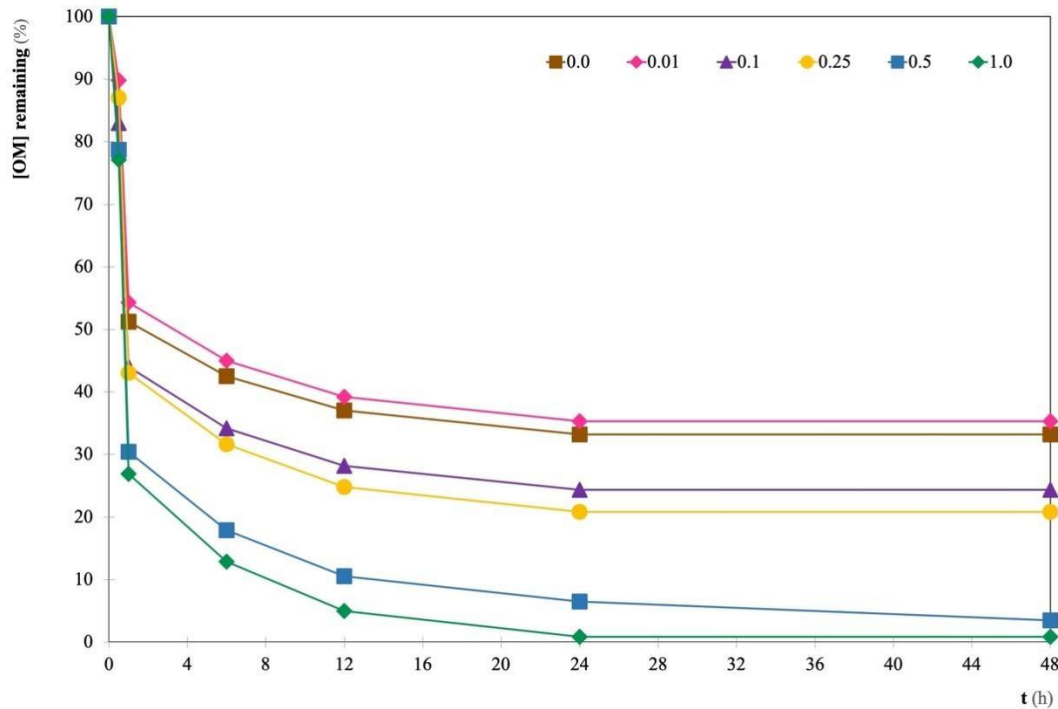


Figure 3. [OM] monitoring during the adsorptive process using the cactus *P. gounellei* acid-modified and *in natura* in the treatment of natural waters rich in OM, at different times of adsorption (0-48 h). Monitored levels refer to the OM concentration remaining in solution/suspension.

#### 4. CONCLUSION

According to the presented data, our findings supported the following conclusions:

- The present study indicates the possibility of removing the OM present in samples of natural water, using the *P. gounellei* cactus as an alternative adsorbent material, intending the good practices in livestock and animal welfare;
- In all samples, the Freundlich adsorption model is the most fitted in the elucidation of the adsorptive processes, indicating the formation of multilayers, in addition to the action of chemical and physical interaction between the adsorbed OM and the surface;
- All isotherms are type C (Constant partition), indicating a constant flow of the adsorbed and desorbed concentrations until reach the equilibrium, in addition to indicate a great affinity between the adsorbent (*P. gounellei*) and the adsorbate (OM);
- When compared to the sample *in natura*, samples treated with HCl presented better results, indicating more favorable conditions for the adsorption effectiveness. In addition, higher concentrations



of HCl induce a more intense adsorption and a better capacity for the OM fixation on the adsorbent surface;

- Values of  $1/n$  and  $K_F$  indicate that sample acid treated with HCl 0.25 mol L<sup>-1</sup> presented better results, presenting the highest intensities ( $1/n$ ) and capacity ( $K_F$ ) of adsorption;
- Regarding to the adsorption kinetics, the model of pseudo-second order is the most suited in the assessed conditions, indicating an increase in the OM removal speed as a function of the square of the adsorbate concentration; and
- Concerning to the efficiency of OM removal, after the first hour, samples treated at higher acid concentrations (0.5 and 1.0 mol HCl L<sup>-1</sup>) remove approximately 70% of all OM in solution; after 48 h, natural water are significantly clear of OM (93-99% of remotion). In addition, *P. gounellei in natura* presents an initial velocity equal to the samples treated at higher acid concentration; however, after the first hour, the quantity of OM removed decrease significantly, indicating a fast surface saturation when compared to the other samples.

In a future perspective, the next stage of this study will be to scale-up the use of the proposed technology in the treatment of larger quantities (volumes) of natural waters, monitoring the levels of organic matter, in addition to assessing the effect and real impact on animal welfare.

### Acknowledgments

The authors thank FACEPE (Pernambuco Science Foundation, State of Pernambuco, Brazil) and CNPq (National Council for Scientific and Technological Development, Brazil) for the founding support (Processes FACEPE 0154-1.06/18 and CNPq 403436/2016-8).

### References

- [1] J. F. Hocquette, R. Botreau, B. Picard, A. Jacquet, D. W. Pethick, N. D. Scollan, Opportunities for predicting and manipulating beef quality, *Meat Sci.* 92 (2012) 197–209. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.04.007>.
- [2] M. Sinclair, S. Zito, C.J.C. Phillips, The impact of stakeholders' roles within the livestock industry on their attitudes to livestock welfare in Southeast and East Asia, *Animals.* 7 (2017) 1-12. <https://doi.org/10.3390/ani7020006>.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65
- [3] A. Sundrum, Organic livestock farming, *Livest. Prod. Sci.* 67 (2001) 207–215.  
[https://doi.org/10.1016/S0301-6226\(00\)00188-3](https://doi.org/10.1016/S0301-6226(00)00188-3).
- [4] E. Lehtikainen, T. Parviainen, J. Helenius, M. Jalava, A.O. Salonen, M. Kumm, Cattle production for exports in water-abundant areas: The case of Finland, *Sustain.* 11 (2019) 1075–1104. <https://doi.org/10.3390/su11041075>.
- [5] A. Nardone, B. Ronchi, N. Lacetera, M.S. Ranieri, U. Bernabucci, Effects of climate changes on animal production and sustainability of livestock systems, *Livest. Sci.* 130 (2010) 57–69.  
<https://doi.org/10.1016/j.livsci.2010.02.011>.
- [6] P. K. Thornton, J. van de Steeg, A. Notenbaert, M. Herrero, The impacts of climate change on livestock and livestock systems in developing countries: A review of what we know and what we need to know, *Agric. Syst.* 101 (2009) 113–127. <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2009.05.002>.
- [7] A. Matilainen, M. Vepsäläinen, M. Sillanpää, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 159 (2010) 189–197.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.06.007>.
- [8] H. Duan, R. Ma, S.A. Loiselle, Q. Shen, H. Yin, Y. Zhang, Optical characterization of black water blooms in eutrophic waters, *Sci. Total Environ.* 482–483 (2014) 174–183.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.113>.
- [9] S. Umar, M. T. Munir, T. Azeem, S. Ali, W. Umar, A. Rehman, M.A. Shah, Effects of Water Quality on Productivity and Performance of Livestock: A Mini Review, *veterinaria* 2 (2014) 11–15.
- [10] M. Sillanpää, M. C. Ncibi, A. Matilainen, M. Vepsäläinen, Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review, *Chemosphere.* 190 (2018) 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113>.
- [11] R. Mohtashami, J. Q. Shang, Treatment of automotive paint wastewater in continuous-flow electroflotation reactor, *J. Clean. Prod.* 218 (2019) 335–346.  
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.01.326>.
- [12] L. O. Paulista, P. H. Presumido, J. D. P. Theodoro, A. L. N. Pinheiro, Efficiency analysis of the electrocoagulation and electroflotation treatment of poultry slaughterhouse wastewater using aluminum and graphite anodes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018) 19790–19800.  
<https://doi.org/10.1007/s11356-018-2184-y>.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65
- [13] T. C. Hsu, Experimental assessment of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution by oyster shell powder, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 995–1000.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.105>.
- [14] Y. H. Xu, T. Nakajima, A. Ohki, Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite, *J. Hazardous Materials* 92 (2002) 275–287.  
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00020-1).
- [15] F. Rubio, A. C. Gonçalves, A. P. Meneghel, C. R. T. Tarley, D. Schwantes, G. F. Coelho, Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material, *Water Sci. Technol.* 68 (2013) 227–233.  
<https://doi.org/10.2166/wst.2013.233>.
- [16] V. T. Nascimento, N. P. Moura, M. A. S. Vasconcelos, M. I. S. Maciel, U. P. Albuquerque, Chemical characterization of native wild plants of dry seasonal forests of the semi-arid region of northeastern Brazil, *Food Res. Int.* 44 (2011) 2112–2119.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.12.024>.
- [17] M. V. F. Santos, M. A. Lira, J. C. B. D. Junior, A. Guim, A. C. L. Mello, M. V. Cunha, Potential of Caatinga forage plants in ruminant feeding, *Rev. Bras. Zootec.* 39 (2010) 204–215.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-35982010001300023>.
- [18] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [19] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 57 (1907) 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [20] Y. S. Ho, G. McKay, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (2018) 332–340.  
<https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- [21] CETESB, National guide for collecting and preserving samples: water, sediment, aquatic communities and liquid effluents, second ed., ANA, Brasília, 2011.
- [22] Eurachem Europe, Eurachem Guide. <http://www.eurachem.org/index.php/publications/guides>, 2019 (accessed 20 October 2020).
- [23] ISO 17.025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, International Organization for Standardization, Geneva, 2005.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65
- [24] UN-WHO, Good Laboratory Practice (GLP), second ed., WHO Library Cataloguing-in-Publication Data, Geneva, 2008.
- [25] E. M. Thurman, Amount of organic carbon in natural waters, first ed., Lidgen Librarian, Dordrecht, 1985.
- [26] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc. (1960)3973–3993. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>.

