

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**METODOLOGIAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO  
EFLUENTES TÓXICOS – UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nancy Aracely Eguigurems Rodríguez

Orientadora: Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega

São Carlos – SP

2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**METODOLOGIAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO  
EFLUENTES TÓXICOS – UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nancy Aracely Eguigurems Rodríguez

e-mail: nancy.eguigurems@estudante.ufscar.br

Trabalho de graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientadora: Profa. Dra. Vádila Giovana Guerra Béttega

São Carlos – SP

Setembro, 2022

## **BANCA EXAMINADORA**

Orientadora: Vádila Giovana Guerra Béttega, DEQ/UFSCar

Convidada: Gabriela Brunosi Medeiros, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: José Maria Correa Bueno, DEQ/UFSCar

Trabalho de Graduação apresentado no dia 12 de setembro de 2022 perante a seguinte banca examinadora.

## **DEDICATÓRIA**

*Ao meu irmão, Eduardo José Eguigurems Rodríguez.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Nancy Suyapa Rodríguez Portillo e José Eduardo Eguigurems Zamora, por todo o apoio incondicional, mesmo estando a mais de 5.000 Km de distância. Obrigada por acreditarem nos meus sonhos e fazerem todo o possível para me ajudar a alcançá-los, mesmo nos momentos que pensei em desistir.

Aos meus amigos de Honduras, por estarem presentes de uma ou outra forma, pelo apoio, pelas horas de desabafos e risadas, foram mais um incentivo para terminar este trabalho.

Aos amigos que fiz ao longo da graduação, pelo companheirismo, pelas horas de estudos e compartilhamento de frustrações. Obrigada por tornar São Carlos no meu segundo lar.

À Profa. Vádila Giovanna Guerra Béttega, por ter aceitado trabalhar comigo como orientadora na realização deste trabalho.

A todos os professores que contribuíram para meu desenvolvimento na graduação.

A todas as pessoas que influenciaram, direta ou indiretamente, na minha formação.

## EPÍGRAFE

*“No final, essa foi a escolha que você fez,  
e não importa o quão difícil foi fazê-la.  
O importante é que você fez.”*

**Cassandra Clare**

## RESUMO

Com o crescimento da população e a consequente expansão urbana, as atividades humanas que utilizam água geram, ao longo dos seus processos, diversos efluentes; os quais podem conter contaminantes nocivos tanto para a saúde humana como para o meio ambiente. A água é um dos recursos naturais mais valiosos e importantes que temos, sendo um dos responsáveis principais no desenvolvimento cultural e econômico da sociedade, ao mesmo tempo que é um bem escasso – especialmente em países em desenvolvimento, nos quais a crise hídrica tem atingido fortemente. No cenário atual, a possibilidade do reuso deste recurso é imprescindível. Porém, para que o reuso de águas residuárias seja possível, as mesmas precisam ser tratadas antes de serem reutilizadas ou devidamente descartadas *in natura* sem afetar negativamente os ecossistemas onde são despejadas. Existem diversas metodologias para tratar águas residuárias contendo compostos tóxicos, a depender do tipo de efluente a ser tratado. Estes contaminantes podem ser constituídos por matéria orgânica, metais, compostos fenólicos, nitrogenados, entre outros. Na revisão aqui apresentada, foram comparados: o tratamento biológico, processos oxidativos avançados e tratamento via adsorção para águas residuárias provenientes de descartes industriais; avaliando a eficiência de tratamento do ponto de vista ambiental junto com uma análise bibliométrica dos estudos e publicações feitos sobre essas metodologias através do uso do pacote *Bibliometrix*. A procura pelo reuso das águas residuárias teve um aumento a partir do ano 2015, sendo os tratamentos biológicos e de adsorção os mais estudados nos últimos 5 anos.

Palavras-chave: Tratamento de águas residuárias, Efluentes, Reuso

## ABSTRACT

With the continuous populational growth and the consequent urban expansion, human activities that use water generate, throughout their processes, several effluents; which may contain contaminants harmful to both human health and the environment. Water is one of the most valuable and important natural resources we have, being one of the main responsible in the cultural and economic development of society, yet at the same time, being a scarce commodity – especially in developing countries, where the water crisis has hit hard. In the current climate scenario, the possibility of reusing this resource is essential. However; in order for the reuse of wastewater to be possible, they need to be treated before they can be reused or properly disposed of in natura without negatively affecting the ecosystems where they are dumped. There are several methods to treat wastewater containing toxic compounds, depending on the type of effluent to be treated. These contaminants may consist of organic material, metals, phenolic compounds, nitrogen, amongst others. In the review presented here, the following methods for wastewater treatment were compared: biological treatment, advanced oxidative processes and adsorption treatment for wastewater from industrial waste; evaluating the efficiency of treatment from an environmental point of view together with a bibliometric analysis of the studies and publications made on these methodologies through the use of the package *Bibliometrix*. The demand for the reuse of wastewater increased from 2015, with biological and adsorption treatments being the most studied in the last 5 years.

Key-words: Wastewater treatment; Effluents; Reuse

## SUMÁRIO

<b>BANCA EXAMINADORA</b> .....	iii
<b>DEDICATÓRIA</b> .....	iv
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	v
<b>EPÍGRAFE</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xi
<b>LISTA DE TABELAS E QUADROS</b> .....	xii
<b>NOMENCLATURA</b> .....	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	21
2.1 Gerais.....	21
2.2 Específicos.....	21
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	23
3.1 Poluição Hídrica.....	23
3.2 Legislação Brasileira.....	25
3.2.1 CONAMA.....	26
3.2.2 CETESB.....	28
3.3 Tratamento De Águas Residuárias.....	30
3.3.1 Estratégia de pesquisa.....	30
3.3.2 Métodos Analíticos.....	31
3.3.2.1 <i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i> .....	32
3.3.2.2 <i>Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)</i> .....	33
3.3.2.3 <i>Carbono Orgânico Total (COT)</i> .....	35
3.3.3 Tratamentos biológicos.....	36

3.3.4 Processo Oxidativos Avançados (POAs).....	44
3.3.4.1 <i>Fenton</i> .....	45
3.3.4.2 <i>Foto-fenton</i> .....	49
3.3.4.3 <i>Fotocatálise</i> .....	50
3.3.4.4 <i>Pesquisa Bibliométrica – Resultados</i> .....	52
3.3.5 Adsorção.....	57
3.3.5.1 <i>Equilíbrio de adsorção</i> .....	60
3.3.5.1.1 <i>Isoterma de Freundlich</i> .....	61
3.3.5.1.2 <i>Isoterma de Langmuir</i> .....	62
3.3.5.2 <i>Pesquisa Bibliométrica – Resultados</i> .....	63
<b>4. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	69
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	71
<b>6. ANEXOS</b> .....	75

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Estrutura dividida do IPCC.....	17
<b>Figura 1.2.</b>	Distribuição geográfica da escassez hídrica.....	18
<b>Figura 3.1.</b>	Minimização de resíduos - “Triângulo invertido” .....	25
<b>Figura 3.2.</b>	Frasco de DBO, a incubadora e a determinação eletrométrica do OD, seguindo a metodologia tradicional da DBO.....	34
<b>Figura 3.3.</b>	Lagoa Aerada.....	37
<b>Figura 3.4.</b>	Lodos Ativados.....	37
<b>Figura 3.5.</b>	Filtros Biológicos.....	38
<b>Figura 3.6.</b>	Produção Científica por ano (Tratamentos Biológicos) .....	39
<b>Figura 3.7.</b>	Produção Científica por País (Tratamentos Biológicos) .....	40
<b>Figura 3.8.</b>	Produção Científica por ano (Tratamentos Biológicos: Reuso) .....	41
<b>Figura 3.9.</b>	Produção Científica por País (Tratamentos Biológicos: Reuso) .....	42
<b>Figura 3.10.</b>	Estrutura Conceitual Palavras Citadas (Tratamentos Biológicos: Reuso) .....	43
<b>Figura 3.11.</b>	Co ocorrência de Palavras Chave (Tratamentos Biológicos: Reuso). .....	44
<b>Figura 3.12.</b>	Radical Hidroxila Livre.....	45
<b>Figura 3.13.</b>	Equipamento Foto-fenton utilizado para tratamento de águas residuárias.....	50
<b>Figura 3.14.</b>	Diagrama simplificado do processo fotocatalítico.....	51
<b>Figura 3.15.</b>	Dendrograma – Palavras mais citadas (POAs).....	52
<b>Figura 3.16.</b>	Produção científica por ano (POAs).....	53
<b>Figura 3.17.</b>	Produção científica por país (POAs).....	54
<b>Figura 3.18.</b>	Produção científica por ano (POAs: Reuso) .....	55
<b>Figura 3.19.</b>	Produção científica por país (POAs: Reuso) .....	56
<b>Figura 3.20.</b>	Exemplo de isoterma de adsorção obtida com dados experimentais... ..	60
<b>Figura 3.21.</b>	Isotermas de adsorção.....	61
<b>Figura 3.22.</b>	Produção Científica por ano (Adsorção).....	63
<b>Figura 3.23.</b>	Co ocorrência de Palavras Chave (Adsorção).....	64
<b>Figura 3.24.</b>	Produção Científica por ano (Adsorção: Reuso) .....	66
<b>Figura 3.25.</b>	Produção científica por país (Adsorção: Reuso) .....	67
<b>Figura 3.26.</b>	Co ocorrência de Palavras Chave (Adsorção: Reuso) .....	68

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

### LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1.</b>	Padrão de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora.	27
<b>Tabela 3.2.</b>	Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos estabelecidos pela CETESB no decreto nº 8.468 de 1976.	29
<b>Tabela 3.3.</b>	Parâmetros para o controle da Reação Fenton.	47
<b>Tabela 3.4.</b>	Palavras chave mais relevantes (POAs: Reuso).	57
<b>Tabela 3.5.</b>	Palavras chave mais relevantes (Adsorção: Reuso).	65

### LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 3.1.</b>	Caracterização das águas residuárias de alguns ramos industriais.	24
<b>Quadro 3.2.</b>	Palavras-chave e filtros para obtenção da base de dados.	30
<b>Quadro 3.3.</b>	Características dos métodos analíticos.	32
<b>Quadro 3.4.</b>	Vantagens e desvantagens da DQO.	33
<b>Quadro 3.5.</b>	Fatores químicos, biológicos e físicos que afetam a DBO.	35
<b>Quadro 3.6.</b>	Parâmetros e variáveis para o controle da reação de Fenton.	48
<b>Quadro 3.7.</b>	Fatores que influenciam no processo de adsorção.	59

## NOMENCLATURA

<b>b</b>	Constante De Adsorção/Constante De Dessorção	[adimensional]
<b>C<sub>f</sub></b>	Concentração Final Do Soluto	[mg <sub>soluto</sub> /L <sub>solução</sub> ]
<b>CI</b>	Carbono Inorgânico	[mg/L]
<b>COT</b>	Carbono Orgânico Total	[mg/L]
<b>CT</b>	Carbono Total	[mg/L]
<b>DBO</b>	Demanda Biológico De Oxigênio	[mgO <sub>2</sub> /L]
<b>DQO</b>	Demanda Química De Oxigênio	[mgO <sub>2</sub> /L]
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante De Capacidade De Adsorção De Freundlich	[mg <sup>1-(1/n)</sup> (g <sup>-1</sup> ) L <sup>1/n</sup> ]
<b>OD</b>	Oxigênio Dissolvido	[mg/L]
<b>q</b>	Massa De Soluto Adsorvido Por Unidade De Massa De Adsorvente	[mg <sub>solutoadsorvido</sub> /g <sub>adsorvente</sub> ]

### Abreviações

<b>ANA</b>	Agência Nacional de Águas
<b>AR6</b>	6º Relatório de Avaliação
<b>CETESB</b>	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>ETE</b>	Estação de Tratamento de Esgoto
<b>IPCC</b>	Painel Internacional de Mudanças Climáticas
<b>MMA</b>	Ministro do Meio Ambiente
<b>OCDE</b>	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
<b>POA</b>	Processo Oxidativo Avançado
<b>SISNAMA</b>	Sistema Nacional do Meio Ambiente
<b>SPM</b>	Resumo para os Políticos
<b>TFI</b>	Inventários Nacionais de Gases de Efeito Estufa
<b>UNEP</b>	Nações Unidas pelo Meio Ambiente
<b>UNESCO</b>	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
<b>UNFCC</b>	Conferência Climática das Nações Unidas
<b>USEPA</b>	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>WMO</b>	Organização Meteorológica Mundial

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

A água é uma substância essencial e presente, de forma direta ou indireta, em todas as atividades humanas. Apesar de ser um dos recursos naturais mais comuns no planeta, é um recurso escasso, pois apenas 0,03% da água no planeta são aptas para as necessidades humanas (MIERZWA, 2001). Com o crescimento populacional e urbanização mundial aumentou a necessidade deste recurso. Segundo a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) (2020): uma pessoa necessita entre 50 e 90 litros de água potável por dia para suprir suas necessidades básicas. Porém, a má gestão dos recursos hídricos tem contribuído para uma significativa redução do provimento de água potável. (ALLEGRE *et al.*, 2004). Desta forma, a importância da preservação dos recursos hídricos surge com a necessidade e o reconhecimento da importância desse recurso à conservação da vida.

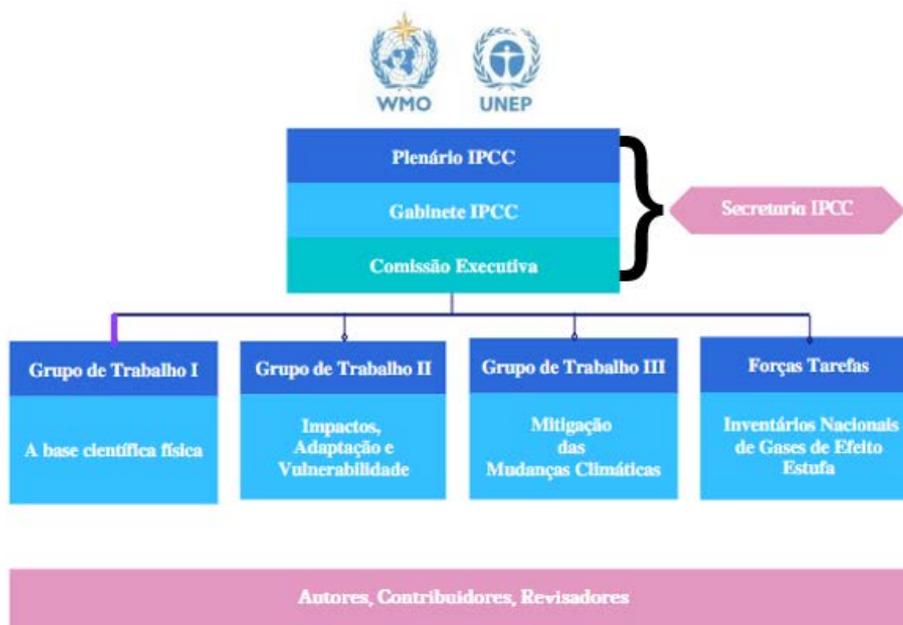
A água pode ter sua qualidade afetada por inúmeras atividades humanas, sejam elas domésticas, comerciais ou industriais. O foco dessa revisão são as águas residuárias provenientes de atividades industriais, por exemplo: farmacêutica, têxtil, de resinas, agropecuária, etc. Cada uma dessas atividades contribui na geração de águas residuárias contaminadas como resíduo, podendo conter diversas misturas de compostos orgânicos e inorgânicos nocivos para o meio ambiente e/ou à saúde humana se seu descarte não passar por tratamentos prévios e adequados, de modo a garantir que não haverá alterações significativas no local de descarte. A poluição pode ter origem química, física ou biológica, sendo que a adição de um tipo destes poluentes pode alterar outras características da água (PEREIRA, 2004).

Para que a água residuária possa ser reutilizada ou devidamente descartada *in natura* sem afetar negativamente os ecossistemas onde são despejadas, existem diversas leis em vigor e as indústrias devem garantir que seus descartes estejam dentro das normas estabelecidas por lei. Assim, as indústrias precisam aplicar diversas metodologias para poder realizar o tratamento dessas águas.

O Painel Internacional de Mudanças Climáticas (em inglês, *International Panel on Climate Changes* (IPCC)) é uma organização criada em 1988 pela Organização Meteorológica Mundial (WMO) e pelo Programa das Nações Unidas pelo Meio Ambiente (UNEP), sendo, atualmente, voltada à avaliação da ciência relacionada às mudanças climáticas. Atualmente, a adesão é aberta a todos os países membros da WMO ou da UNEP e conta com 195 membros.

A contribuição do IPCC para a diminuição das mudanças climáticas ocorre de maneira indireta. O órgão produz relatórios por meio dos quais são avaliadas as informações científicas, tecnológicas e socioeconômicas correntes a respeito do assunto; desse modo, os políticos podem dispor desses materiais como bases científicas para que iniciativas sejam tomadas, assim, as publicações são politicamente relevantes, porém, não prescritivos - isto é, não determinam categoricamente o que deve ser realizado - e elas também podem ser utilizadas para fundamentar negociações na Conferência Climática das Nações Unidas (UNFCCC).

Ainda sobre os relatórios, é importante destacar que eles são elaborados por conhecedores no assunto e baseados somente na literatura existente, de modo que o IPCC não conduz suas próprias pesquisas. Além disso, passam por endossamento entre os países membros do IPCC e os cientistas, o qual é realizado em três diferentes níveis: “aprovação” (discussão detalhada sobre o Resumo para os Políticos - IPCC Summaries for Policymakers, SPM); “adoção” (discussão para cada sessão para o Relatório Síntese) e a “aceitação” (processo para o relatório completo, após a aprovação dos SPMs). Até 2022, foram concluídos 6 relatórios de avaliação e estão sendo elaborados mais outros trabalhos. A Figura 1.1 mostra a estrutura dividida do IPCC.

**Figura 1.1** – Estrutura dividida do IPCC

Fonte: IPCC, 2022.

Como pode ser visto na Figura 1.1, o IPCC dividiu os autores dos relatórios em 3 grupos de trabalho, sendo eles:

- Grupo de Trabalho I: base científica
- Grupo de Trabalho II: impactos, adaptação e vulnerabilidade
- Grupo de Trabalho III: mitigação das mudanças climáticas

Além deles, existem também as Forças Tarefas: Inventários Nacionais de Gases de Efeito Estufa (TFI); Grupo de Tarefas sobre Suporte de Dados para Avaliações de Mudanças Climáticas (TG-Data); Grupo de Trabalho Ad-hoc sobre Estabilidade Financeira (ATG-Finance); Grupo de tarefas de gênero do IPCC; Grupo de Trabalho sobre a Organização do Futuro Trabalho do IPCC à luz do Global Stocktake.

O 6º Relatório de Avaliação, “*Assesment Report*”, (AR6), publicado pelo IPCC no ano de 2022, apresenta como principais constatações que o aquecimento global é inequívoco, causado por razões antropogênicas e que terá consequências na ordem de séculos e até milênios (IPCC, 2022). O relatório destaca que “os impactos relacionados ao clima resultam da combinação dos riscos diretamente relacionados a alteração climática e da vulnerabilidade e exposição dos sistemas humanos e naturais” (IPCC, 2022). Sendo assim,

conclui-se que populações que já se encontram em situação de vulnerabilidade econômica e social poderão sofrer mais intensamente os impactos listados pelo Grupo de Trabalho II.

O AR6 tem um capítulo inteiro com foco na água, nele é discutido os impactos das mudanças climáticas encima deste recurso e; conseqüentemente, na população. Hoje, muitas pessoas são afetadas pelos impactos hídricos provenientes das mudanças climáticas causadas pelo homem, como o aumento ou decréscimo na frequência e intensidade das chuvas. Segundo o AR6, aproximadamente meio bilhão de pessoas estão vivendo em áreas que se tornaram extremamente úmidas e 163 milhões de pessoas encontram-se morando em áreas que se tornaram extraordinariamente secas (IPCC, 2022).

Estima-se que mais da metade da população mundial é impactada por escassez extrema de água pelo menos um mês por ano, tanto por motivos climáticos como não-climáticos, contribuindo na precariedade hídrica. A precariedade hídrica surge de fatores ambientais, por exemplo: falta de água por secas, poluição geradora de chuvas ácidas, alagamentos, etc.; assim como fatores sociais, como as políticas e leis em vigor garantindo acesso à água limpa e a proteção dos corpos hídricos (BIJL *et al.*, 2018). A Figura 1.2 mostra a distribuição da escassez d'água mundialmente, baseada na quantidade de meses por ano que a escassez atinge 100%.

**Figura 1.2 – Distribuição geográfica da escassez hídrica**



Fonte: Adaptado de IPCC, 2022.

Percebe-se na Figura 1.2 que o continente Africano é um dos lugares mais impactados pela escassez hídrica, assim como a Austrália e algumas partes do México.

O Grupo II ainda cita que “anualmente, são produzidas 380 bilhões de m<sup>3</sup> de águas residuárias no mundo, o que equivale a 15% da água total utilizada para agricultura” (IPCC,

2022). Com o crescimento da população urbana, estima-se que a produção de águas residuárias será de 574 bilhões de m<sup>3</sup> até 2050 (Qadir *et al.*, 2020).

O tratamento de águas residuárias para reuso é citado como exemplo de adaptação aos impactos hídricos causados pelas mudanças climáticas. Thebo *et al.* (2017) notam que, mundialmente, 36 bilhões de hectares reutilizam águas residuárias como água para irrigação; entretanto, apenas 15% desse volume é devidamente tratado, podendo afetar negativamente à saúde humana. Além do potencial de reuso hídrico citado anteriormente, o AR6 nota que através dos processos para tratamento das águas residuárias, compostos como nitrogênio, fósforo e potássio podem ser recuperados e reutilizados nos solos agricultores.

Portanto, a necessidade e procura de tratamentos sustentáveis e de baixo custo para o tratamento das águas residuárias é imprescindível para proteção da saúde humana e dos ecossistemas onde são despejadas. Podendo ser estes tratamentos físicos, químicos, eletroquímicos, entre outros.

## Capítulo 2

### 2. OBJETIVOS

#### 2.1. Geral

Objetivou-se com esse trabalho fazer uma revisão bibliográfica a respeito dos diferentes métodos de tratamento de águas residuárias contendo compostos tóxicos, seja para o meio ambiente ou para o ser humano, apresentando o desenvolvimento dos estudos e pesquisas relacionadas à essas metodologias nos últimos 22 anos.

#### 2.2. Específicos

- Catalogar os diferentes tipos de resíduos tóxicos encontrados em águas residuárias;
- Apresentar as legislações e padrões vigentes, a nível nacional, para descarte e/ou reuso dessas águas;
- Apresentar o desenvolvimento dos estudos e pesquisas relacionadas às metodologias para tratamento de águas residuárias nos últimos 22 anos (2000-2022) através de análise bibliométrica, comparando entre tratamentos com e sem reuso das águas.

## Capítulo 3

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Poluição Hídrica

Entende-se como poluição das águas “adição de substâncias ou de formas de energias como óleos e combustíveis que, diretamente ou indiretamente, alteram as características físicas e químicas do corpo d’água de uma maneira tal, que prejudique a utilização das suas águas para usos benéficos” (PEREIRA, 2004). A poluição pode ter origem biológica, física ou química, ocasionando mudanças e alterações às características do corpo hídrico onde esses poluentes são descartados.

A poluição das águas utilizadas para atividades industriais possui diferenças de composição e vazão. No entanto, sabe-se que as águas residuárias industriais podem ser subdivididas pelo local de origem. Temos, assim:

- a. Águas sanitárias;
- b. Águas de resfriamento;
- c. Águas de processos.

As águas sanitárias entram na classificação de esgotos domésticos, não precisando do tratamento prévio pela indústria. As águas de resfriamento, por sua vez, podem conter traços de cromo, precisando do devido tratamento antes do descarte ou reuso dentro do processo (MIERZWA, 2001). Além disso, águas de resfriamento tem o potencial de impactar negativamente os microrganismos do corpo hídrico onde for feito o descarte caso haja variação na temperatura.

Por sua vez, as águas de processos são aquelas que têm contato direto com a matéria prima. Logo, essas águas apresentam as características específicas do(s) produto(s) sendo desenvolvido. O Quadro 1 apresenta a caracterização dos efluentes comumente encontrados nas águas residuárias de alguns ramos industriais.

**Quadro 3.1 - Caracterização das águas residuárias de alguns ramos industriais.**

<b>Ramo industrial</b>	<b>Efluentes</b>
<b>Têxtil</b>	Material em suspensão, ácido e álcalis, cor, óleos e graxas
<b>Óleos vegetais</b>	Material em suspensão, matéria orgânica, óleos e graxas
<b>Matadouros</b>	Material em suspensão, nutrientes, matéria orgânica, cor e microrganismos
<b>Fertilizantes</b>	Fósforo e nitrogênio
<b>Curtume</b>	Material em suspensão, cromo, cor, graxas
<b>Celulose</b>	Matéria orgânica e compostos não são biodegradáveis
<b>Siderúrgica e Metalúrgica</b>	Material em suspensão, fenóis, cianetos, amônia, fluoretos, ácido sulfúrico, metais pesados, óleos e graxas
<b>Pesqueira</b>	Matéria orgânica, nitrogênio, graxas e óleos

Fonte: Adaptado de Braga *et al.*, 2003.

Para que as águas residuárias possam ser reutilizadas ou devidamente descartadas sem afetar negativamente os ecossistemas onde são despejadas, existem diversas leis em vigor e as indústrias devem garantir que seus descartes estão dentro das normas estabelecidas por lei. Portanto, as indústrias devem adotar medidas para que esses resíduos atendam as conformidades impostas e minimizem os problemas relacionados ao descarte dos mesmos.

Beltrame (2000), cita no seu texto o “triângulo invertido”, conforme mostrado na Figura 3.1, conceito estabelecido pela OCDE (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico) e a USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) para a minimização de resíduos como um todo.

**Figura 3.1 – Minimização de resíduos - “Triângulo invertido”**



Fonte: Adaptado de Beltrame, 2000.

Seguindo o conceito do triângulo invertido, idealmente, o tratamento e eliminação dos resíduos deve ser feito no local de origem, caso não seja possível, o próximo passo deve ser a reciclagem; porém, se o resíduo não estiver dentro dos padrões para ser reciclado, o mesmo deve ser tratado de maneira a diminuir a sua toxicidade e potencial dano ao meio ambiente; finalmente, caso o tratamento do resíduo não seja suficiente, este deverá ser confinado e devidamente armazenado (BELTRAME, 2000).

### **3.2. Legislação Brasileira**

As indústrias no Brasil devem acatar aos padrões de qualidade ambiental descritos nas legislações prévias ao descarte dos efluentes gerados ao longo do processo em qualquer corpo de água. Tais padrões são rigorosos, as legislações definem se quaisquer poluentes podem estar no efluente a ser descartado, ou, qual a concentração máxima para descarte permitida dos diversos possíveis poluentes (VALVERDE *et al.*, 2016).

Dentre todos os resíduos gerados, o efluente líquido é o que representa maior volume na forma de águas residuárias. Desta forma, o efluente líquido é o que causa maior impacto ambiental, pois, conforme mencionado anteriormente, a água utilizada ao longo dos

processos industriais pode conter uma grande variedade de compostos químicos. Na indústria têxtil, por exemplo, o número de compostos químicos presentes nas águas residuárias pode ultrapassar oito mil, contendo ácidos, sais solúveis e insolúveis, corantes, etc. (SHARMA e SONI, 2021).

A legislação brasileira atribui os limites máximos permitidos para quaisquer tipos de despejo de resíduos, especialmente se o despejo dos mesmos será em corpos hídricos. Quaisquer instituições, seja pública ou privada, devem seguir rigorosamente as legislações vigentes no momento de descartar efluentes que possivelmente contém concentrações de químicos nocivos ao local de descarte (VON SPERLING, 2014). O Brasil possui uma grande extensão territorial, em situações como esta, não é incomum que os estados tenham a autonomia para definirem seus próprios padrões para descarte de efluentes para as indústrias locais, desde que todo novo padrão definido dentro do estado não ultrapasse os valores delimitados pela Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), precisando assim, ser sempre iguais ou mais rigorosos ainda (CONAMA, 2011).

No estado de São Paulo, o órgão responsável por realizar o controle, monitoramento e fiscalização de toda e qualquer irregularidade ambiental encontradas é a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), podendo aplicar advertências ou até autos de infração nos casos onde irregularidades são encontradas (SÃO PAULO, 1976).

### **3.2.1. CONAMA**

O CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), foi instituído pela Lei 6.938/81, a qual delibera sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto nº 99.274/90 (MMA, 2021). O CONAMA corresponde a cinco diferentes setores: órgãos federais, estaduais e municipais, entidades ambientalistas, setor empresarial e, seu conselho é liderado pelo Ministro do Meio Ambiente (MMA) e sua Secretaria Executiva exercida pelo Secretário Executivo do MMA (MMA, 2021).

Em 1986 foi criada a primeira resolução determinando os padrões e critérios para despejo de efluentes em corpos hídricos: a resolução CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986, o objetivo principal desta resolução era a preservação dos corpos hídricos através da não-deterioração dos mesmos causada por despejos sem tratamento adequado prévio, condenando os descartes de poluentes nos mananciais subterrâneos e classificando os tipos

de corpos hídricos (CONAMA, 1986). Assim, com o passar do tempo, outras modificações foram sendo implementadas, visando sempre suprir à condição atual. No ano 2000 teve sua primeira alteração pela resolução CONAMA nº 274, a qual foi posteriormente revogada, em 2005, pela resolução CONAMA nº 357, a qual determinou novas classes de corpos d'água, atualizou os padrões de descarte de efluentes previamente estabelecidos, assim como permitiu, no artigo 24, que os estados estabelecessem seus próprios padrões de descarte, desde que tais padrões fossem iguais ou mais rigorosos aos estabelecidos pelo CONAMA (CONAMA, 2005).

A última e mais recente atualização vigente foi em 2011, a resolução CONAMA nº 430/2011, que relaciona-se o bem-estar de todo o ecossistema envolvido com os padrões de descarte de efluentes, definindo que “resíduos não podem modificar a qualidade do corpo receptor, visto que essa alteração pode vir a alterar todo o equilíbrio ecológico” (CONAMA, 2011). A Tabela 3.1 apresenta as condições e padrões de despejo de efluentes provenientes de qualquer fonte poluidora, previstas no Art. 16 – I da resolução vigente da CONAMA.

**Tabela 3.1 – Padrão de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora**

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão</b>
<b>Cor</b>	Não especificado
<b>DBO</b>	Máximo de 120 mg/L
<b>Materiais Sedimentáveis</b>	<= 1 mL/L
<b>Materiais Flutuantes</b>	Ausência
<b>pH</b>	Entre 5 e 9
<b>Regime de Lançamento</b>	<= 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor
<b>Temperatura</b>	<= 40 °C

Fonte: Adaptado de CONAMA, 2011.

Ainda mais, os Art. 15-III e Art. 16-I da resolução CONAMA nº 357/2005, definem que “na ausência de padrões estabelecidos, devem-se assumir os disponíveis para a classe em que os corpos receptores estiverem enquadrados, impedindo assim que descartes com colorações extremas sejam realizados” (CONAMA, 2011).

### 3.2.2. CETESB

A CETESB, além de ser o órgão do estado de São Paulo responsável pelo monitoramento, controle, licenciamento e fiscalização das atividades geradoras de poluição – conforme foi determinado através do decreto nº 8.468 de 1976 estabelecido pelo Regulamento da Lei nº 997 do mesmo ano – atua também no controle e prevenção da poluição do meio ambiente no estado, desde a atualização do Regulamento citado acima pelo decreto 54.487 de 2009 (SÃO PAULO, 1976).

A Lei nº 997 determina que: “para corpos hídricos de Classe 1 não é admitido lançamentos de efluentes independentemente da origem, mesmo que previamente tratados” (SÃO PAULO, 1976). O Art. 4 da Resolução CONAMA 357/2005 define os corpos hídricos de Classe 1 as águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, natação, mergulho, irrigação de hortaliças que sejam ingeridas cruas e sem remoção de película.

A Lei nº 997 ainda define os parâmetros para que o despejo de águas residuárias com efluentes nas outras classes de corpos hídricos seja lícito, garantindo que o efluente não afetará negativamente nem causará desequilíbrios no ecossistema desses corpos hídricos. Alguns desses parâmetros são apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2 – Padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos estabelecidos pela CETESB no decreto nº 8.468 de 1976**

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão [mg/L]</b>
<b>Arsênico</b>	0,2
<b>Bário</b>	5,0
<b>Boro</b>	5,0
<b>Cádmio</b>	0,2
<b>Chumbo</b>	0,5
<b>Cianeto</b>	0,2
<b>Cobre</b>	1,0
<b>Cromo (total)</b>	5,0
<b>DBO</b>	≤ 60,0
<b>Estanho</b>	4,0
<b>Fenol</b>	0,5
<b>Ferro Solúvel</b>	15,0
<b>Fluoretos</b>	10,0
<b>Manganês</b>	1,0
<b>Mercúrio</b>	0,01
<b>Níquel</b>	2,0
<b>Prata</b>	0,02
<b>Selênio</b>	0,02
<b>Zinco</b>	5,0

Fonte: Adaptado de São Paulo, 1976.

O Art. 19-C, explicita que, no caso de efluentes líquidos procedentes de processos industriais devem ser coletados e tratados separadamente, por meio de equipamentos próprios e apropriados conforme a origem e natureza dos mesmos e, caso o destino final desse efluente seja o despejo em sistemas públicos de esgotamento sanitário, a instituição responsável deve fornecer amostragens frequentes e monitoradas para controlar que os padrões exigidos pela lei estão sendo atendidos (SÃO PAULO, 1976).

### 3.3. Tratamento de águas residuárias – Metodologias

#### 3.3.1. Estratégia de Pesquisa

Para o desenvolvimento e levantamento de metodologia apresentado nesta revisão bibliográfica, foram feitas pesquisas nos bancos de dados da *Web of Science* e no *SCOPUS* de maneira a obter uma base de dados para cada método apresentado. Visando garantir uma comparação justa entre as bases de dados, foram utilizadas as mesmas palavras chaves e filtros, mudando apenas o método a ser estudado. O Quadro 3.2 mostra as palavras-chave e os filtros utilizados para a pesquisa.

**Quadro 3.2 – Palavras-chave e filtros para obtenção da base de dados**

<b>Palavras-Chave</b>	
<i>Water treatment</i> (Tratamento de água)	
<i>Effluent</i> (Efluente)	
<i>Physical Adsorption</i> (Adsorção Física)	
<i>Advanced Oxidation Processes</i> (Processos Oxidativos Avançados)	
<i>Fenton OR Foto fenton OR Photocatalysis</i> (Fenton OU Foto fenton OU Fotocatálise)	
<i>Biological Processes OR Bio Processes</i> (Processos biológicos OU Bio processos)	
<b>Filtros para limpeza da base de dados</b>	
<b>Datas (yyyy-mm-dd)</b>	2001-01-01 → 2022-06-01
<b>Categoria:</b>	<i>Chemical Engineering</i> (Engenharia Química); <i>Enviornmental Sciences</i> (Ciências Ambientais); <i>Water Resources</i> (Recursos Hídricos); <i>Enviornmental Engineering</i> (Engenharia Ambiental); <i>Chemistry</i> (Química); <i>Green Sustainable Science Techonology</i> (Ciência da Tecnologia Verde e Sustentável)
<b>Tipo de documento</b>	<i>Article</i> (Artigo); <i>Review Article</i> (Artigo de Revisão); <i>Book</i> (Livro); <i>Chapter of Book</i> (Capítulo de Livro).
<b>Idiomas</b>	<i>English</i> (Inglês); <i>Portuguese</i> (Português).

Fonte: Acervo Pessoal.

Após ter as bases principais, acrescentou-se mais uma palavra-chave: “*Reuse OR Reutilization*” (Reuso OU Reutilização), para posterior comparação de produção destes estudos nos últimos 22 anos (2000 – 2022).

O tratamento das bases foi feito no programa R, através do pacote da *Bibliometrix*, o qual fornece as ferramentas para pesquisas bibliométricas quantitativas. Na sua essência, a bibliometria funciona através da aplicação de estatística e análise quantitativa das publicações e citações encontradas num banco de dados, como os citados anteriormente.

Assim, é possível avaliar o comportamento de produção de um determinado método, autores principais, palavras-chaves mais utilizadas, quais países contribuem mais nas pesquisas e avanços dos estudos, mapas conceituais, etc. (ARIA; CUCCURULLO, 2017).

Ainda mais, este pacote fornece seu Manual de Referências, contendo a documentação dos códigos necessários para fazer a análise bibliométrica do cruzamento das bases obtidas na *Web of Science* e no *SCOPUS*. Os códigos aplicados para o tratamento das bases encontram-se no Anexo A.

### **3.3.2. Métodos Analíticos**

O método analítico é definido como: “um modelo de estudo científico baseado na experimentação direta e na lógica empírica” (CONCEITOS DO MUNDO, 2017). Este método é o mais utilizado nas ciências, pois é baseado em experimentação e dados verificáveis, analisando o fenômeno que estuda, decompondo-o em seus elementos básicos. O Quadro 3.3 apresenta as características do método analítico.

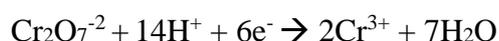
**Quadro 3.3 – Características dos métodos analíticos**

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão</b>
<b>Depende da amostragem</b>	Se aplica ao próprio processo de recolha de provas, de forma a não incorrer em falsas premissas por falhas na recolha de dados.
<b>Empiricamente verificável</b>	Propõe o estudo dos fenômenos e a verificação através do uso dos sentidos e instrumentos de medição.
<b>Factual</b>	Baseia-se em fatos verificáveis.
<b>Progressivo e autocorretivo</b>	Atualizado constantemente, modificando de um momento para o outro o que é dado como certo.

Fonte: Adaptado de Conceitos Do Mundo, 2017.

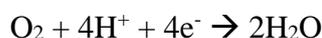
### 3.3.2.1. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

O método da Demanda Química de Oxigênio (DQO) analisa a quantidade de matéria orgânica, através do oxigênio dissolvido (OD), suscetível de ser oxidada e mineralizada por meios químicos que existam em uma amostra líquida. A DQO é expressa em mgO<sub>2</sub>/ L. Utiliza-se dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) como agente oxidante e as amostras devem estar em meio ácido e em temperaturas elevadas. A análise é feita a partir da seguinte reação:



A solução resultante é então analisada por espectrofotometria, onde é determinado o consumo de Cr<sup>6+</sup>, o qual absorve na região de 400 nm, ou a produção de Cr<sup>3+</sup>, o qual absorve na região de 600 nm (SPERLING, 1998).

Pela estequiometria da reação, considera-se que o número de mols de oxigênio que a amostra teria consumido na oxidação do mesmo material é igual a 6/4, ou seja, 1,5 vezes o número de mols de dicromato, já que este último aceita 6 elétrons por íon enquanto que o oxigênio aceita apenas quatro, como apresentado na reação a seguir:



Logo, o número de mols de O<sub>2</sub> requeridos para a oxidação é 1,5 vezes o número de moles do dicromato consumido

O Quadro 3.4 apresenta algumas vantagens e desvantagens deste método, segundo Sperling (1998).

**Quadro 3.4 – Vantagens e desvantagens da DQO**

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
O teste gasta apenas de 2 a 3 horas para ser completamente realizado;	Certos constituintes inorgânicos podem ser oxidados e interferir no resultado;
O resultado dá uma indicação do oxigênio requerido para a estabilização da matéria orgânica;	O teste não fornece informação sobre a taxa de consumo da matéria orgânica ao longo do tempo;
O teste não é afetado pela nitrificação, dando indicação apenas da oxidação da matéria orgânica carbonácea e não da nitrogenada;	No processo de avaliação da DQO são oxidadas, tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do efluente, o que leva a uma superestimação do oxigênio consumido.
O processo não está sujeito a tantas variáveis e não requer tantos equipamentos.	

Fonte: Adaptado de Sperling, 1998.

### 3.3.2.2. *Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)*

A Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) refere-se à quantidade de oxigênio molecular necessária para garantir a estabilização da matéria orgânica decomposta aerobiamente por via biológica, ou seja, é a medida das necessidades respiratórias da população microbiológica a ser analisada (ENASA ENGENHARIA, 2017).

Para mensurar a DBO é feito um teste padrão,  $DBO_5$ , o qual precisa ser realizado a temperatura constante durante um período de incubação de 5 dias, através da diferença do oxigênio dissolvido antes e depois dos 5 dias de incubação é possível mensurar o valor de DBO da amostra estudada; este método é comumente utilizado para avaliar a eficiência de plantas de tratamento de água, estações de tratamento de esgoto (ETE), dentre outras (SPERLING, 2005). A Figura 3.2 mostra um frasco de DBO, a incubadora e a determinação eletrométrica do OD, seguindo a metodologia tradicional da DBO.

**Figura 3.2:** Frasco de DBO, a incubadora e a determinação eletrométrica do OD, seguindo a metodologia tradicional da DBO



Fonte: Oliveira; *et. al*, 2006.

Por ser uma reação bioquímica, existem diversos fatores químicos, biológicos e físicos que determinam a DBO. O Quadro 3.5 apresenta os fatores principais que afetam a DBO.

**Quadro 3.5 – Fatores químicos, biológicos e físicos que afetam a DBO**

<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>
<b>Microrganismos</b>	Precisa existir um grupo misto de microrganismo que seja capaz de oxidar a matéria orgânica em água e CO <sub>2</sub> .
<b>Nutrientes</b>	Indispensáveis para garantia de microrganismo vivos durante todo o período de incubação.
<b>pH</b>	Faixa ideal para garantia de sobrevivência dos microrganismos: 6,5 a 8,5.
<b>Temperatura</b>	Aumenta ou diminui a velocidade da reação de oxidação.
<b>Tempo</b>	O período de incubação é de 5 dias, neste período aproximadamente 70% da matéria orgânica é oxidada.
<b>Tóxicos</b>	A presença de mercúrio, cobre, zinco, cádmio, chumbo, cianetos, formaldeídos, influenciam no sistema enzimático dos microrganismos, podendo leva-los à morte.

Fonte: Adaptado de Enasa Engenharia, 2017.

### 3.3.2.3. *Carbono Orgânico Total (COT)*

Uma outra possibilidade de análise é caracterizar a matéria orgânica dissolvida e em suspensão em água por meio do método do Carbono Orgânico Total (COT). Esta técnica funciona a partir da oxidação do composto orgânico em uma solução, a identificação do carbono mineralizado se dá através de um aparelho de espectroscopia infravermelho. Diferente da DQO e DBO, o COT não depende do estado de oxidação da matéria orgânica presente, mas, como o foco do COT é o carbono presente, não é uma técnica que pode ser utilizada para substituir a DBO (CLESCERI, GREENBERG, EATON, 1998). O COT presente em uma amostra qualquer a ser tratado é quantificado pela Equação 3.1:

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde CT é o valor do Carbono total e CI é referente à quantidade de material inorgânico, como alguns sais ou CO<sub>2</sub> dissolvido, por exemplo.

Segundo Oliveira (2005), o valor habitual de COT para águas subterrâneas não contaminadas é de aproximadamente 1 mgC/L, para águas superficiais é em média de 5 mgC/L e esgoto não tratado pode atingir centenas de mgC/L.

Existem diversos aparelhos que fazem a análise de COT por diferentes métodos oxidativos, estes métodos geram a degradação térmica com alta temperatura, catalisadores e oxigênio ou a fotodegradação com UV apenas e/ou associado a oxidantes químicos como, por exemplo, persulfato (CLESCERI, GREENBERG, EATON, 1998).

Um dos métodos melhor ajustado para obter o valor de COT no efluente, é a partir de oxidação em água supercrítica. Este método apresenta a vantagem de ser extremamente eficiente em pouco tempo de processo e ainda, como a água está em estado supercrítico, os sais inorgânicos são insolúveis nela, solubilizando apenas a parte orgânica. Desta forma, obtém-se uma leitura direta do COT.

### **3.3.3. Tratamento biológico**

O tratamento biológico é uma das metodologias mais utilizadas nas indústrias, visto a vasta aplicabilidade do método no tratamento de diversos tipos de resíduos industriais, podendo ocorrer por via aeróbia ou anaeróbia, conforme a necessidade do efluente a ser tratado.

Para o tratamento de efluentes indústrias muito complexos, como por exemplo, águas residuárias provenientes da indústria têxtil, os tratamentos por via aeróbia são mais utilizados (BRAGA, 2018). Alguns exemplos de tratamentos aeróbios são: lagoas aeradas, lodos ativados e filtros biológicos, conforme apresentado nas Figuras 3.3, 3.4 3 3.5; respectivamente.

**Figura 3.3 – Lagoa Aerada**



Fonte: São Vicente News, 2012.

**Figura 3.4 – Lodos Ativados**



Fonte: Gratt, 2022.

**Figura 3.5 – Filtros Biológicos**

Fonte: Ensys, 2014.

Segundo Braga (2018), os efluentes da indústria têxtil possuem uma alta carga de material orgânico e compostos solúveis, tendo assim uma possibilidade de redução dos valores tanto de DQO como de DBO através do tratamento biológico, pois através da ação dos microrganismos anaeróbios os compostos biodegradáveis presentes são oxidados. Baêta (2012), nota que: “Nesse processo, devido a reação entre a matéria orgânica e o oxigênio, há a formação de alguns produtos minerais, como gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) e fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ).” Dessa maneira, são gerados sub-resíduos que devem, posteriormente, serem descartados de maneira adequada.

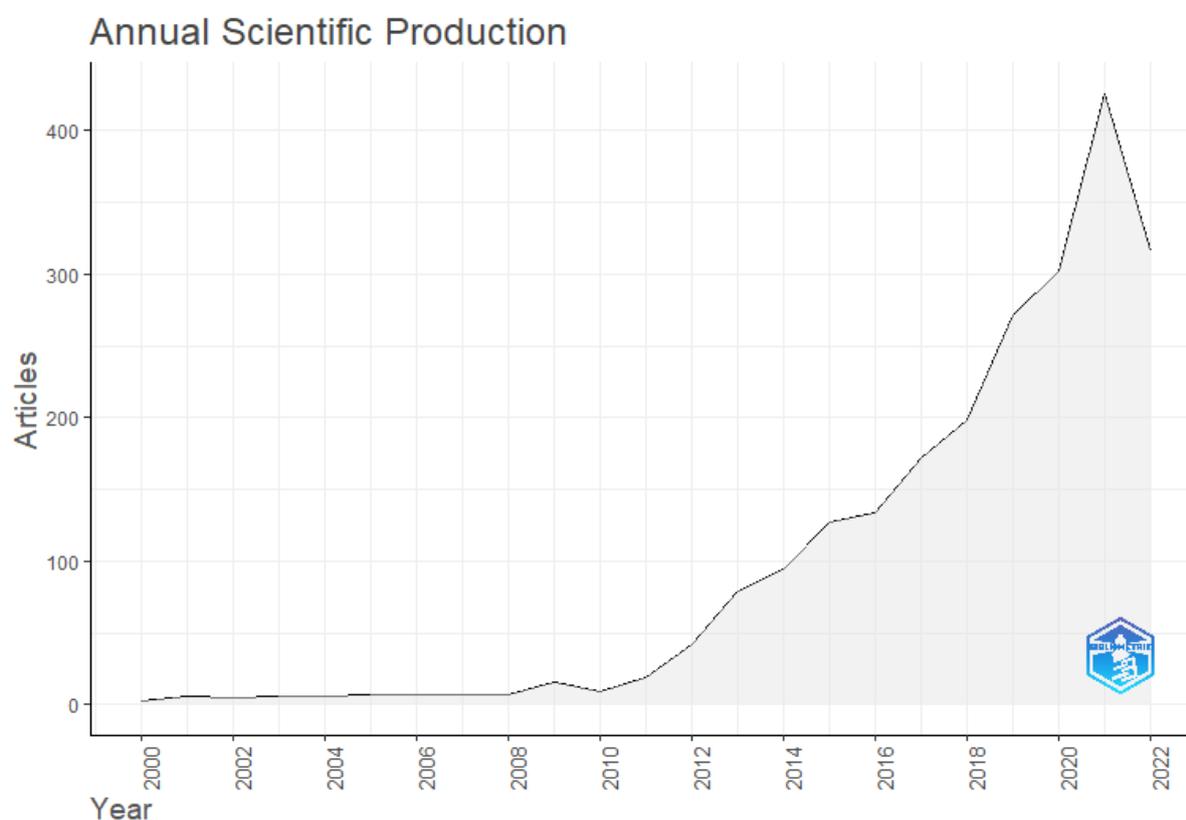
Contudo, apesar do tratamento biológico proporcionar uma eficiência de degradação adequada, uma das maiores dificuldades ao tratar águas residuárias provenientes da indústria têxtil são os corantes, visto que há muitos tipos que são resistentes ao processo de degradação, diminuindo a eficiência da remoção de cor e ainda precisando pelo menos de mais um tratamento desses efluentes para remoção da cor de forma que esteja dentro dos parâmetros estabelecidos por lei (BRAGA, 2018).

Esta limitação não é característica apenas das águas residuárias derivadas das indústrias têxteis, o mesmo impasse é encontrado em outras áreas com efluentes contendo características particulares resistentes à degradação biológica. Por exemplo, existem pesquisas que estudam a utilização de tratamento biológico em efluentes contendo compostos fenólicos em baixas concentrações, pois em concentrações acima de 50 mg/L

esses compostos inibem o crescimento dos microrganismos, evitando a degradação desejada (SPERLING, 2005). Portanto, os estudos e as pesquisas de novas tecnologias com maiores eficiências e baixo custo operacional e de implantação são cada vez mais procuradas.

Através da pesquisa e análise feita através do *Bibliometrix* para tratamento de águas residuárias por meio de tratamentos biológicos, observou-se que, nos últimos 22 anos houveram mais de 2.000 publicações feitas, sendo 1.376 artigos de pesquisa. Conforme apresentado na Figura 3.6, a produção anual científica desses estudos começou a causar maior impacto a partir do ano 2010.

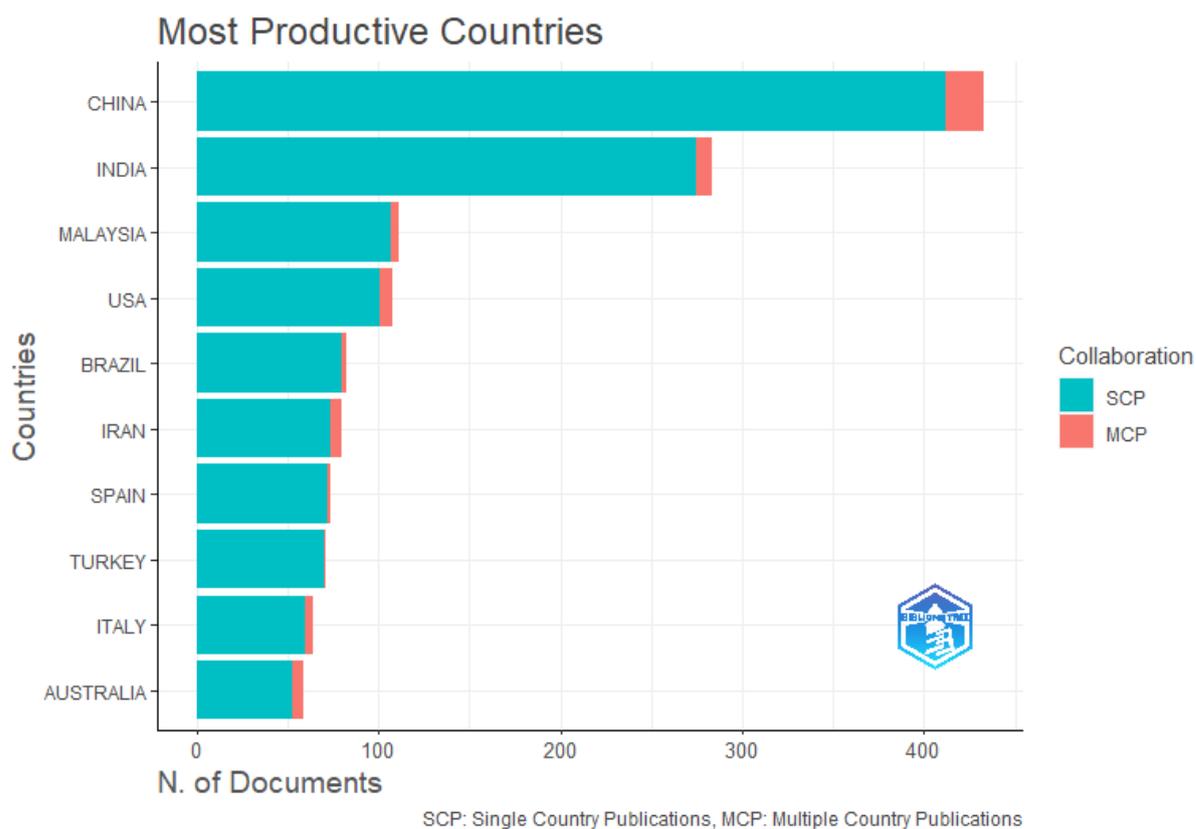
**Figura 3.6 – Produção Científica por ano (Tratamentos Biológicos)**



Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

A partir análise bibliométrica desses estudos obteve-se a taxa de crescimento anual de produção de 23,58%. O Brasil ocupa o 5º lugar entre os países que mais contribui no desenvolvimento e publicação desses estudos, como mostra a Figura 3.7.

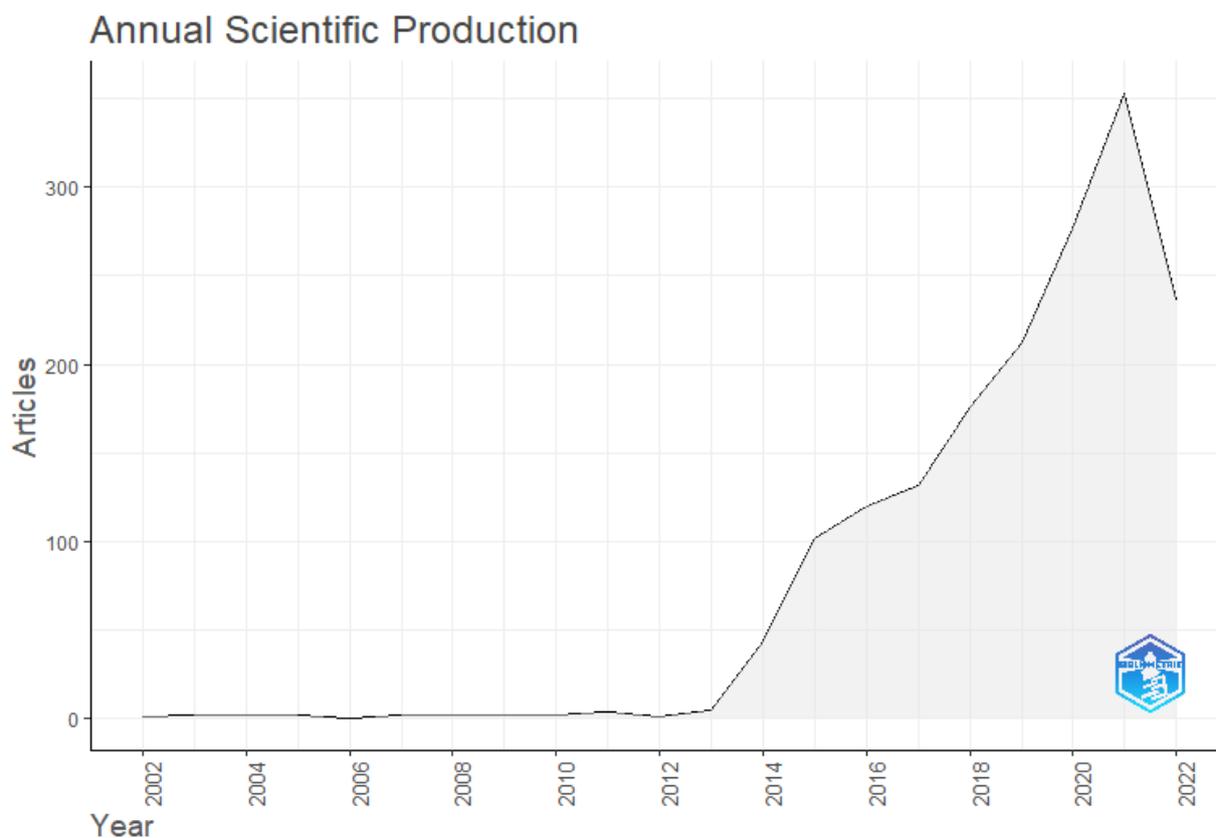
**Figura 3.7 – Produção Científica por País (Tratamentos Biológicos)**



Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

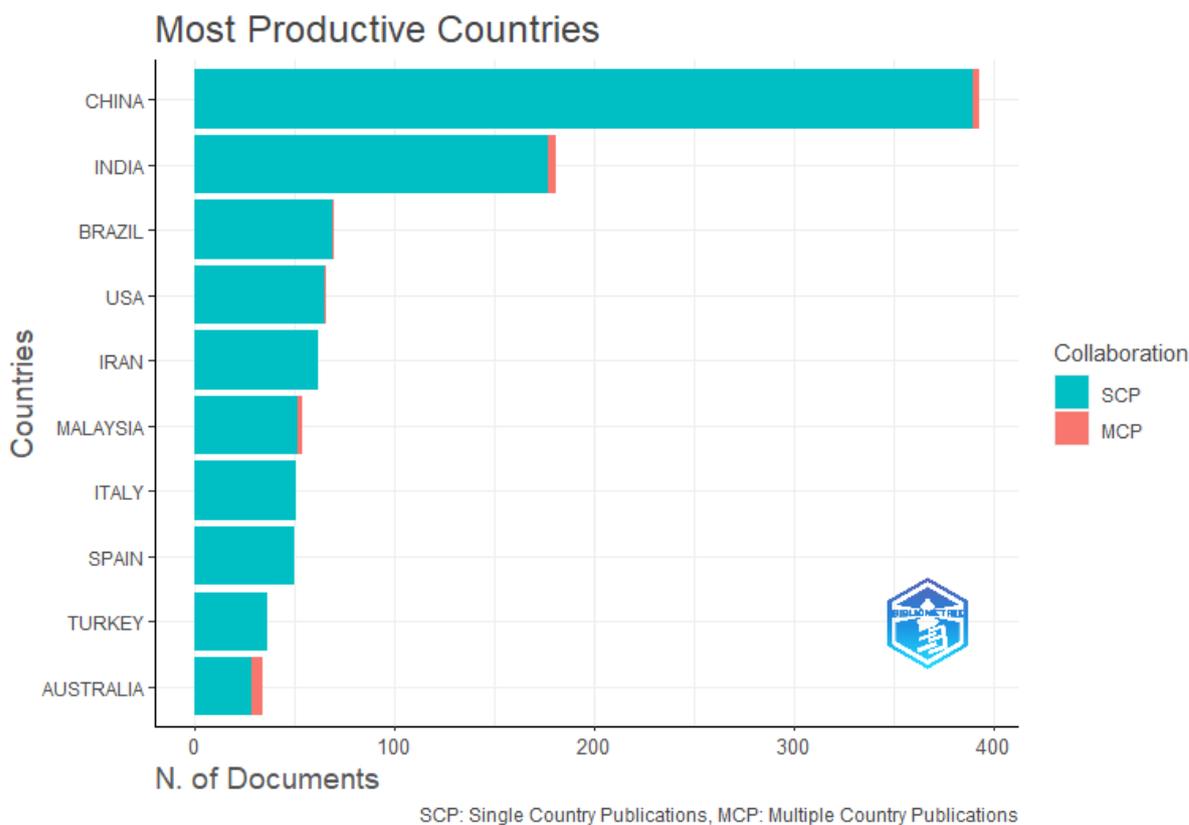
Pela Figura 3.7, observa-se que China e Índia são responsáveis por aproximadamente 32% de todas as publicações referente ao tratamento biológico para tratamento de águas residuárias contendo efluentes.

Por sua vez, ao acrescentar o filtro “Reuso OU Reutilização” para a pesquisa, notou-se, pela Figura 3.8, que a produção científica para tratamentos biológicos voltada para o reuso das águas de processo começou a ter mais procura a partir do ano 2013, com taxa de crescimento anual de 30,89%.

**Figura 3.8 – Produção Científica por ano (Tratamentos Biológicos: Reuso)**

Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Nessa análise, a quantidade de publicações foi de 2.269 para 1.678, ou seja, aproximadamente 74% da base inicial inclui alguma proposta de reuso das águas residuárias através do tratamento biológico. No quesito de contribuições por país, o Brasil é o 3º país que mais contribui com publicações mundialmente, conforme apresentado na Figura 3.9.

**Figura 3.9 – Produção Científica por País (Tratamentos Biológicos: Reuso)**

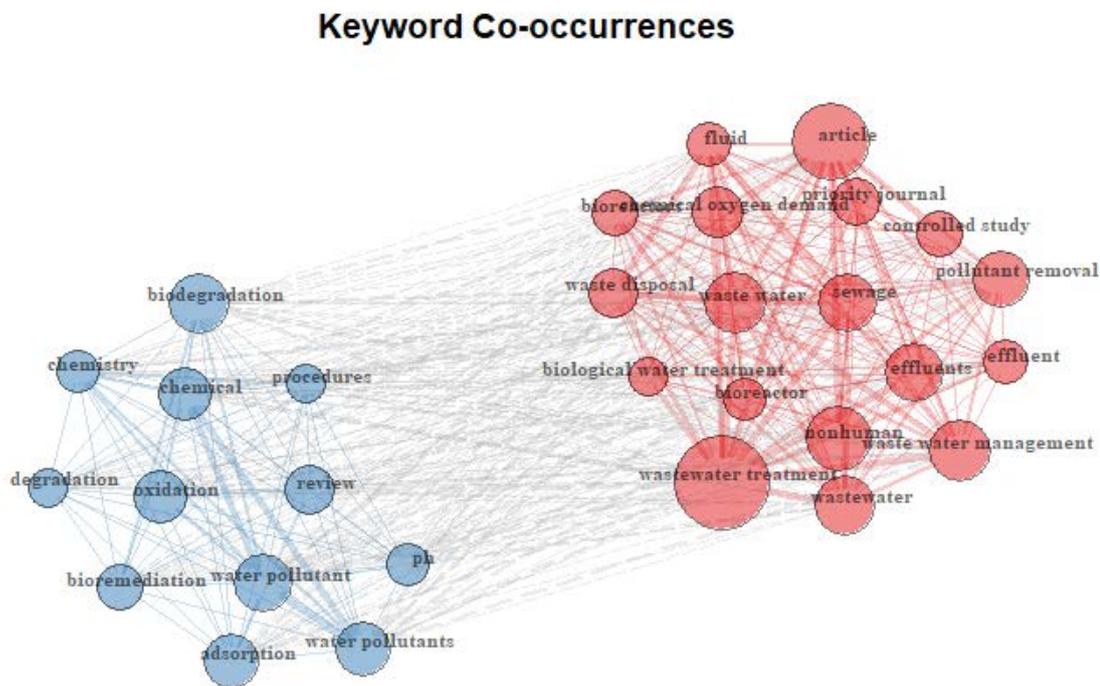
Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Portanto, ao analisarmos o comportamento destas publicações ao longo do tempo, é possível concluir que, mesmo não sendo um método tão eficiente em relação ao nível de degradação atingido, é uma metodologia amplamente utilizada e pesquisada. Ainda mais, através das Figuras 3.10 e 3.11 percebe-se a relação entre as áreas de pesquisa e as palavras-chave entre as publicações para este tipo de tratamento.

A Figura 3.10 mostra a estrutura conceitual das palavras citadas, no mínimo, 100 vezes na base de dados analisada, enquanto a Figura 3.11 apresenta a coocorrência de palavras chave entre as publicações encontradas na base tratada. Sendo cada área delimitada pelos pontos principais tratados dentro de uma determinada categoria. Por exemplo, a área em roxo mostra as palavras citadas mais relevantes para o tratamento de águas residuárias.



**Figura 3.11 – Coocorrência de Palavras Chave (Tratamentos Biológicos: Reuso)**

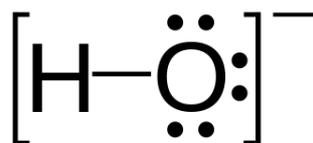


Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Observa-se na Figura 3.11 que a palavra mais recorrente entre as publicações é “wastewater treatment” (tratamento de águas residuárias). Além disso, a coocorrência das palavras chave utilizadas nestas publicações é significativa.

### 3.3.4. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) baseiam-se na geração de radicais hidroxilas livres ( $\bullet\text{OH}$ ) para remoção de poluentes orgânicos presentes nas águas residuárias, cuja estrutura química está apresentada na Figura 3.12.

**Figura 3.12 – Radical Hidroxila Livre**

Fonte: Acervo Pessoal.

Os radicais hidroxilas livres diferenciam-se por possuírem potencial de redução muito elevado, ou seja, são altamente reativos e instáveis, reagindo rapidamente com a molécula orgânica a ser degradada e por atuarem de maneira não seletiva, o que possibilita a sua implementação para tratamento de efluentes provenientes de diversas fontes (NOGUEIRA, 2007).

Existem diversos tipos de POAs utilizados hoje em dia, por exemplo: o Fenton, o Foto-Fenton, a Fotocatálise, a Eletrólise, a Ozonização, a Sonólise, as tecnologias de Oxidação Eletroquímica, dentre outros. Para a pesquisa e desenvolvimento desta revisão, foram estudados o Fenton, o Foto-Fenton e a Fotocatálise, os quais serão explicados na sequência.

#### 3.3.4.1. *Fenton*

No ano 1894, Henry John Horstman Fenton estudou a oxidação de ácido tartárico em uma solução de peróxido de hidrogênio – assim como outros agentes oxidantes que provaram ser menos eficientes – na presença de ferro; esses experimentos induziram à descoberta de um método de degradação de compostos orgânicos via oxidação, hoje em dia conhecido como Reação de Fenton (J. CHEM., 1894).

A reação de Fenton consiste na oxidação de íons ferrosos em íons férricos na presença do peróxido de hidrogênio, formando radical hidroxila e íon hidroxila, como pode-se observar na seguinte reação:



Conforme mencionado anteriormente, os radicais hidroxila são extremamente instáveis e reativos, visto que seu potencial de redução é bem elevado, vide a reação apresentada a seguir:



De tal modo, esses radicais apresentam a capacidade de reagirem rapidamente de forma não seletiva com compostos orgânicos diversos, se destacando, portanto, como um bom composto para tratamento de efluentes contaminados.

Contudo, as características do radical hidroxila têm como desvantagem que o tempo de vida do mesmo é muito curto, podendo se degradar rapidamente se não entrar em contato com o composto que se deseja ser oxidado (NOGUEIRA, 2007). Na literatura, a forma genérica para demonstrar a reação de Fenton durante a degradação dos compostos orgânicos pode ser descrita através da reação abaixo (J. CHEM., 1984).



Embora esta metodologia apresenta facilidade operacional do processo, é de extrema importância monitorar e controlar as condições reacionais, evitando variações abruptas que fugam das condições ótimas, garantindo assim que a reação possa acontecer sem estimular a geração de reações secundárias indesejadas que levam ao desperdício dos reagentes através da formação de radicais menos eficientes do que a hidroxila e, em alguns casos, levando à precipitação do ferro (NOGUEIRA, 2007).

Segundo Gomes (2009), a reação de Fenton é controlada principalmente pelos seguintes fatores: a temperatura, o pH e a razão molar entre os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio. A Tabela 3.3 apresenta as faixas recomendadas pela literatura para esses parâmetros.

**Tabela 3.3 – Parâmetros para o controle da Reação Fenton**

<b>Parâmetro</b>	<b>Padrão</b>
<b>Temperatura</b>	$\geq T_{amb}$
<b>pH</b>	2,5 - 3
<b>Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	$\approx 1:20$

Fonte: Adaptado de Gomes, 2009.

Para esta reação, sabe-se que quanto mais alta for a temperatura, melhor o rendimento do processo, porém, a mesma apresenta boa capacidade de degradação em temperatura ambiente. Assim, não é necessário gerar um gasto de energia adicional ao processo para aquecer o sistema.

O controle do pH é essencial para evitar a diminuição da eficiência e ação dos radicais. Valores abaixo do intervalo apresentado na Tabela 3.3 podem levar ao consumo dos radicais hidroxilas pelos íons H<sup>+</sup>, por sua vez, valores acima do intervalo prejudicam a ação dos radicais através da precipitação do ferro induzida pelo meio reacional (GOMES, 2009).

Finalmente, Gomes (2009) cita que a razão molar entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio tem valor definido, aproximadamente 1:20, de forma a minimizar reações secundárias e, conseqüentemente, minimizar o desperdício de reagentes. Ainda, Gomes (2009) explica que, quantidades altas de íons ferrosos em relação ao peróxido de hidrogênio podem potencialmente aumentar muito a produção de radicais, gerando reações secundárias com os próprios íons. Entretanto, se a proporção entre os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio for muito baixo, a reação diminui na sua eficiência, pois a baixa proporção dificulta o encontro entre o ferro e o peróxido de hidrogênio (GOMES, 2009).

As pesquisas que implementam a reação de Fenton devem controlar e monitorar, na sua metodologia, tanto os parâmetros previamente mencionados, como o tempo de operação e as variáveis específicas do modo de operação: a vazão de alimentação dos reagentes e a concentração dos mesmos (NOGUEIRA, 2007). O Quando 3.6 apresenta as especificações da metodologia para estudos do uso da reação de Fenton para degradação.

**Quadro 3.6 – Parâmetros e variáveis para o controle da reação de Fenton**

<b>Parâmetro / Variável</b>	<b>Padrão</b>
<b>Temperatura</b>	Quanto maior a temperatura, melhor a eficiência da reação, porém a capacidade de degradação em temperatura ambiente é alta o suficiente para não precisar de gastos energéticos com aquecimento.
<b>pH</b>	O meio de operação deve ser ácido para evitar reações secundárias, com ponto ótimo em torno de pH 3. O monitoramento e controle do pH ao longo do estudo é essencial.
<b>Tempo de Operação</b>	É determinado ao longo do processo, a partir da coleta e análise de diversas alíquotas para determinação da concentração dos compostos orgânicos presentes, quando a concentração desejada é atingida, define-se o tempo de operação.
<b>Modo de Alimentação</b>	Recomenda-se a alimentação contínua, de modo a controlar a formação dos radicais hidroxilas, evitando o desaproveito do radical.
<b>Vazão</b>	Depende da cinética da reação, com a razão molar ótima entre íon ferroso e peróxido de hidrogênio de aproximadamente 1:20. A vazão é uma variável que deve ser estudada para definir o melhor rendimento da reação.
<b>Concentração dos Reagentes</b>	O peróxido de hidrogênio comumente utilizado é uma solução comercial de concentração de 30% (v/v). O íon ferroso é uma solução criada a partir de um sal de ferro II qualquer, de forma que uma alíquota de mesmo volume de solução uma solução de íon ferroso e de peróxido de sódio comparativamente possuam a proporção de 1:20 molar, assim como recomendado pela literatura.

Fonte: Adaptado de Nogueira, 2007.

### 3.3.4.2. Foto-fenton

O processo de Foto-fenton, assim como o processo de Fenton, baseia-se na reação de Fenton, apresentada na seguinte reação.



De maneira que o íon ferroso reage com o peróxido de hidrogênio, formando o íon férrico, o íon hidroxila e o radical hidroxila, o qual é responsável pela degradação da matéria orgânica, conforme mencionado no processo de Fenton.

O que diferencia o processo de Fenton e o processo do Foto-fenton é que, no Foto-fenton, acontece a regeneração do íon férrico para íon ferroso na presença de luz e, assim, inicia-se um processo cíclico no qual a quantidade de ferro necessária e utilizada diminui consideravelmente (BARONI, 2010). Para que essa regeneração possa ocorrer, utiliza-se radiação ultravioleta (UV) em comprimentos de ondas abaixo de 400 nm.

Esta é uma metodologia muito interessante do ponto de vista ambiental e econômico, pois tem a grande vantagem da regeneração do íon férrico, assim, o gasto com reagentes diminui, assim como a quantidade de resíduos gerados pós-tratamento dos efluentes também é reduzida significativamente. No entanto, não é um método facilmente implementado como a reação de Fenton, pois apresenta alta complexidade da operação e do equipamento. Um exemplo do tipo de equipamento que pode ser utilizado para o processo de Foto-fenton é apresentado na Figura 3.13.

**Figura 3.13 – Equipamento Foto-fenton utilizado para tratamento de águas residuárias**



Fonte: Adaptado de Enviolet GmbH.

#### 3.3.4.3. *Fotocatálise*

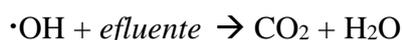
Serpone e Emeline (2002) definem a fotocatalise como “o aumento da velocidade de uma fotoreação pela ação de um catalisador”. A fotocatalise é um processo utilizado para o tratamento de águas contendo efluentes contaminantes e/ou tóxicos, visando a remoção dos efluentes através da neutralização do contaminante, sem deixar resíduos perigosos no meio ambiente. Dentro do reator fotocatalítico, o fotocatalisador absorve a radiação ultravioleta e passa por um processo oxidativo, produzindo radicais livres e os oxidantes produzidos degradam o efluente a ser tratado (THERMO OFF, 2017). A Figura 3.14 mostra, de maneira simplificada, a reação fotocatalítica utilizando a radiação UV proveniente da luz solar.

**Figura 3.14 – Diagrama simplificado do processo fotocatalítico**



Fonte: ThermoOff, 2017.

Este processo utiliza foto catalisadores sólidos em forma de um metal semiconductor como catalisador e oxigênio como agente oxidante o qual, em meio aquoso, gera uma hidroxila radical (NOGUEIRA; JARDIM, 1996). Nas indústrias, o semiconductor mais utilizado é o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), pois é um catalisador inerte, portanto, não gerará reações secundárias indesejadas pelo contato do  $TiO_2$  com o efluente a ser tratado. Ainda mais, o  $TiO_2$  apresenta baixo custo dado à sua abundância na superfície terrestre (ÖZKAN, 2004). De maneira geral, a reação que leva à degradação de efluentes contendo compostos orgânicos é dada pela reação a seguir.

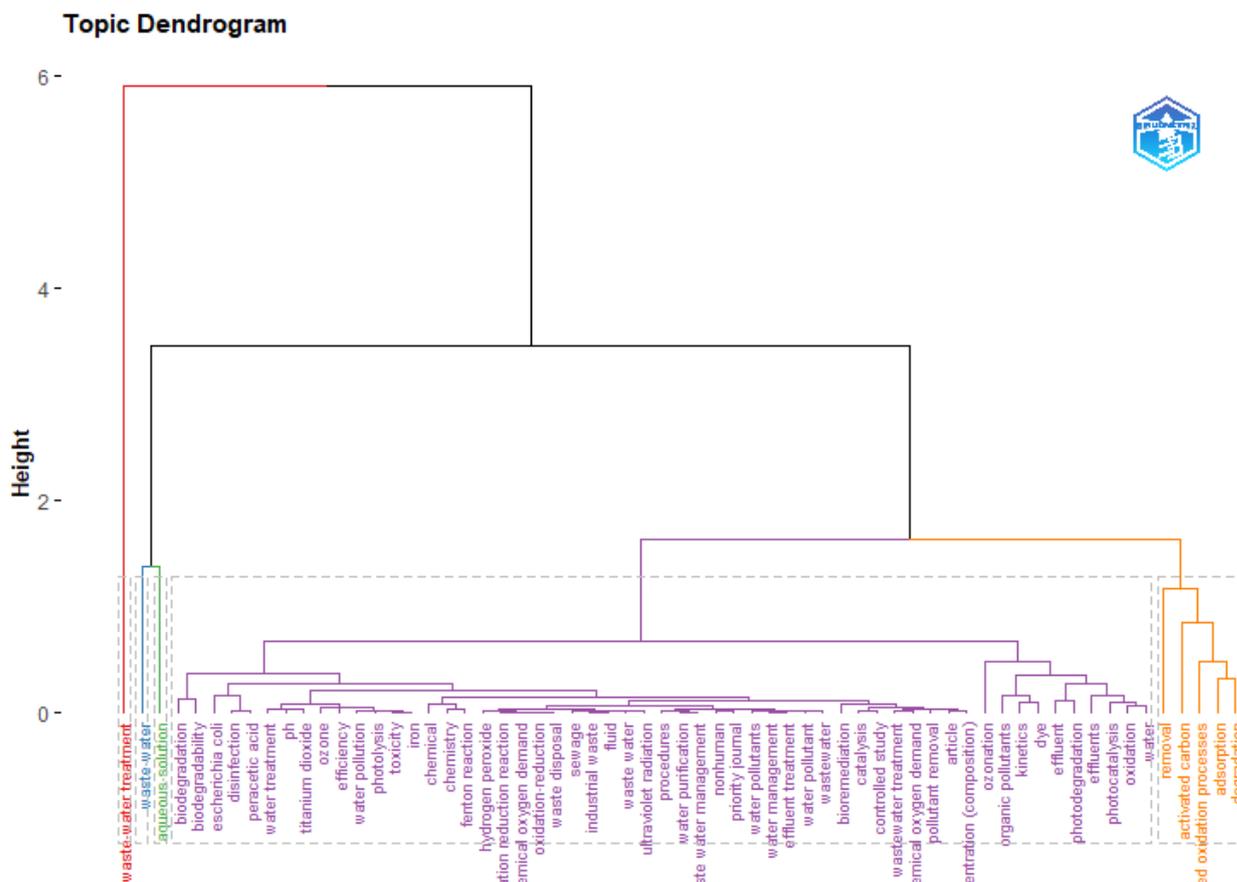


A fotocatalise é uma metodologia muito interessante de ser estudada, pois tem a vantagem da possibilidade da utilização da luz solar para promover a reação fotocatalítica, conseqüentemente à degradação do efluente a ser tratado. Contudo, dependendo das condições do local da empresa, não é viável depender da luz solar. Além disso, os reatores fotocatalíticos apresentam muita complexidade na sua projeção e implementação e se a utilização da luz solar não for uma opção viável, leva à necessidade de utilizar lâmpadas UV, elevando ainda mais o custo dos materiais necessários para implementação do projeto (SERPONE; EMELINE, 2002).

### 3.3.4.4. Pesquisa Bibliométrica - Resultados

Para a análise bibliométrica para tratamento de águas residuárias por meio de POAs, a pesquisa foi feita encima de todos os POAs, sem a distinção entre os processos acima citados. Conforme apresentado na Figura 3.15, o tratamento de águas, os parâmetros dos processos oxidativos avançados e a remoção e/ou degradação de efluentes estão relacionados entre si. O vermelho é para tratamento de águas residuárias, o qual conecta com águas residuárias (representado em azul) e soluções aquosas (representado em verde) e com os diversos métodos de POAs (representado em verde) e remoção, em laranja. Esses dois últimos tópicos são subdivididos em níveis de granularidade cada vez menor, como observado na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Dendrograma – Palavras mais citadas (POAs)

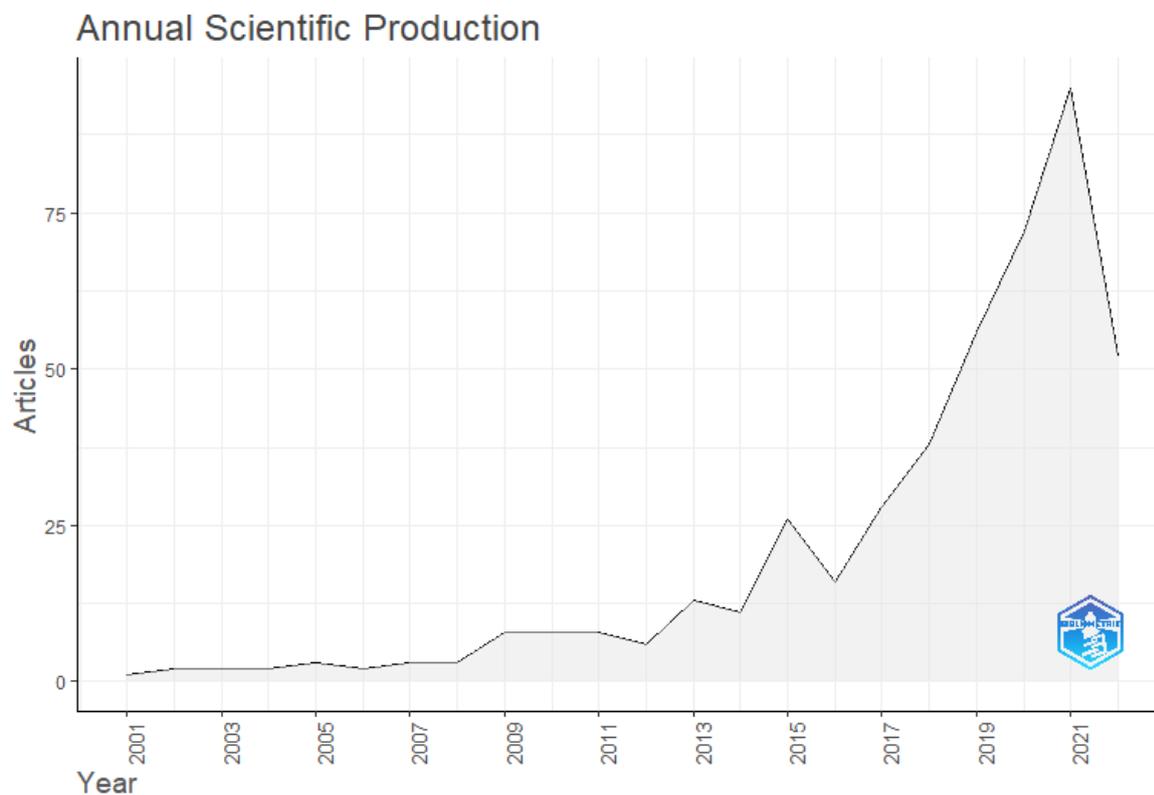


Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Por sua vez, a pesquisa resultou em 456 publicações referentes ao tratamento de águas residuárias através da aplicação de processos oxidativos avançados. A produção anual

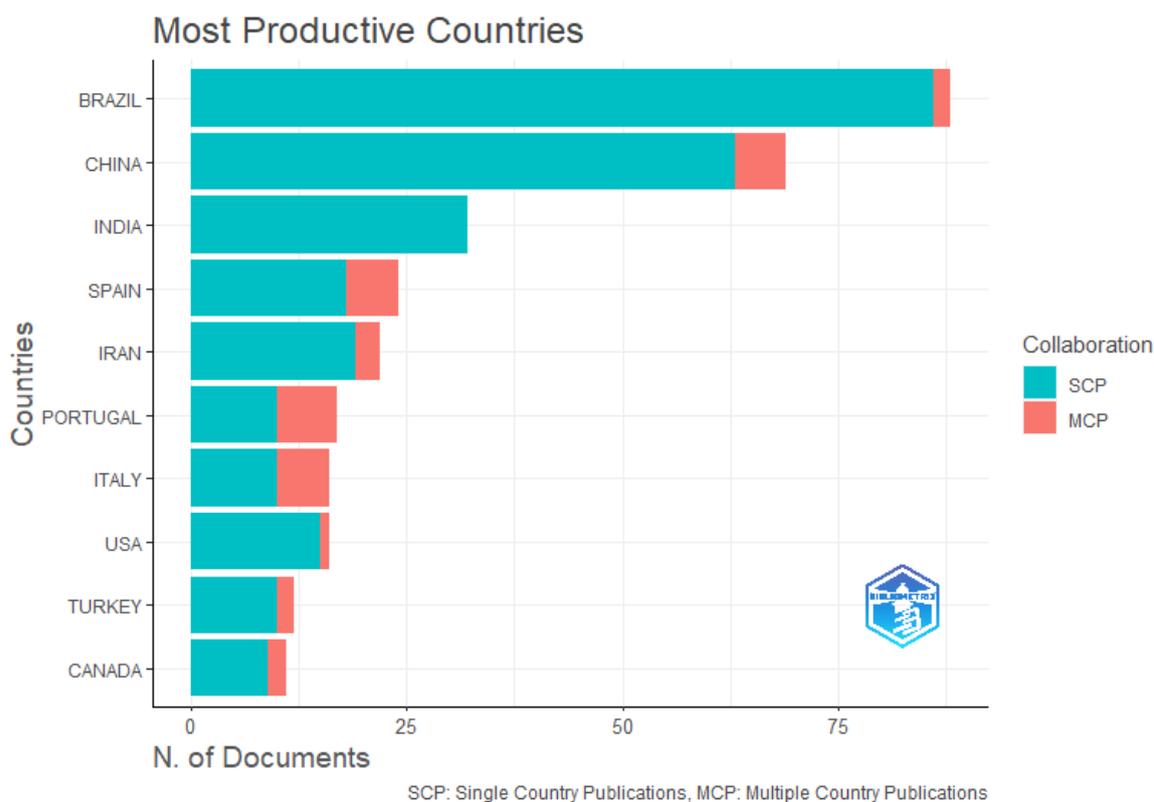
científica desses estudos, mostrada na Figura 3.16, começou a apresentar um comportamento crescente a partir de 2016, com taxa de crescimento anual de 20,70%.

**Figura 3.16 – Produção científica por ano (POAs)**



Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

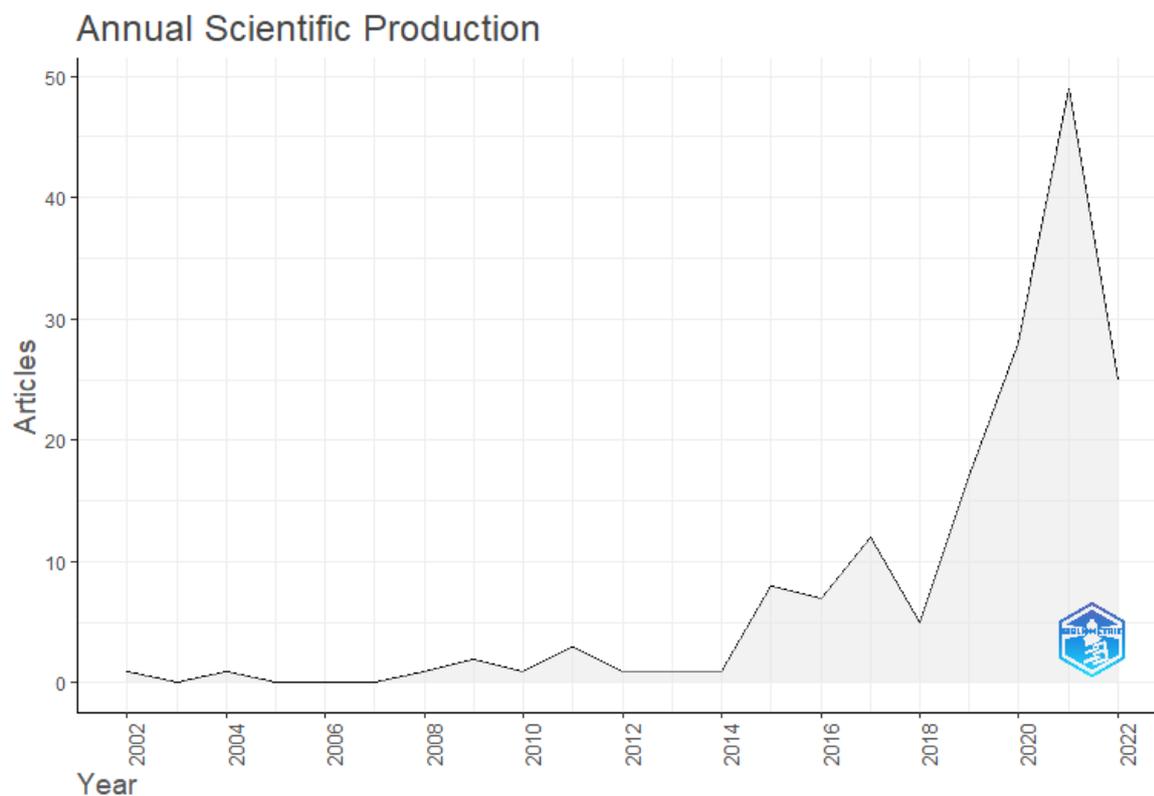
O Brasil é responsável por 18,20% das publicações totais encontradas, sendo assim, o país que mais contribui mundialmente com a pesquisa e publicação desses estudos, conforme apresentado na Figura 3.17.

**Figura 3.17 – Produção científica por país (POAs)**

Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

A partir da Figura 3.17, percebe-se o impacto e importância do Brasil como alavanca dos estudos destes métodos.

Ao refinar a base de dados com o termo de “Reuso OU Reutilização”, o número de publicações encontradas diminuiu em 64%, com um total de 163 documentos encontrados. Dentre eles, 122 são artigos de pesquisa. A Figura 3.18 apresenta produção anual das publicações científicas referentes aos POAs, visando o reuso das águas tratadas.

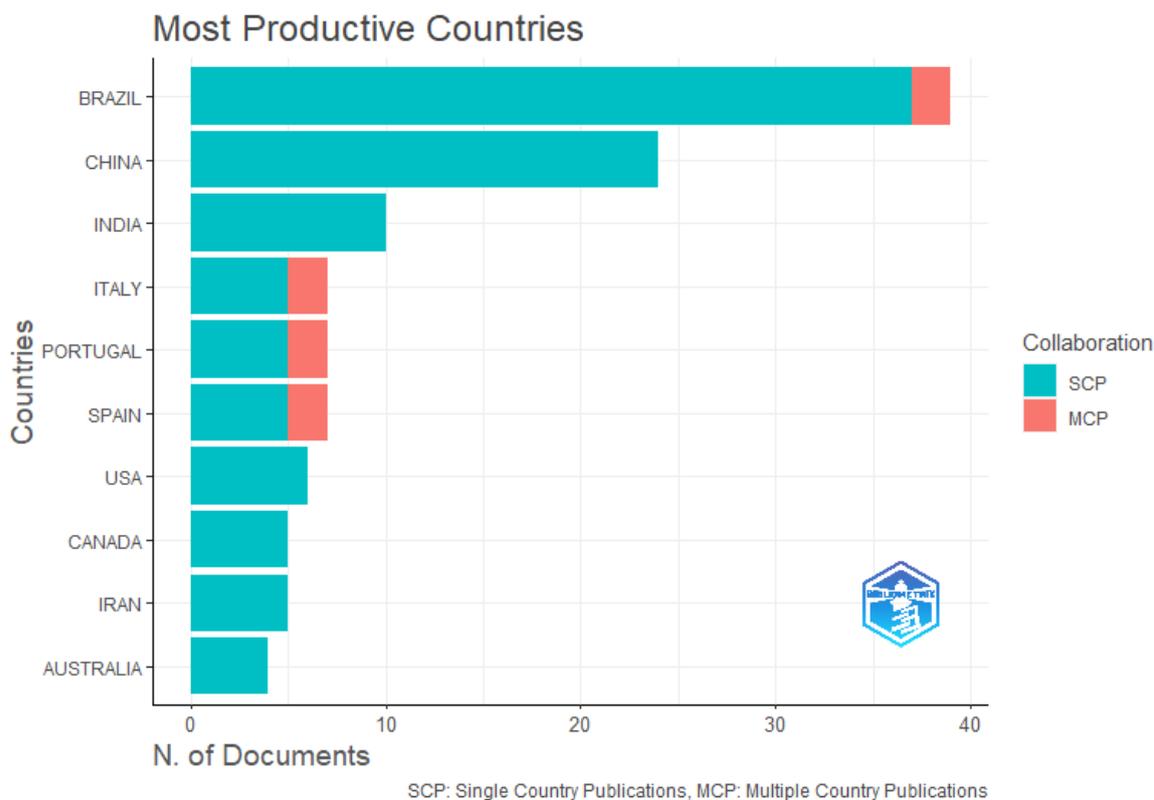
**Figura 3.18 – Produção científica por ano (POAs: Reuso)**

Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

A pesquisa mostra que este tipo de publicações começou em 2002, mas a produção efetivamente aumentou a partir de 2016. Estes estudos aumentaram numa taxa anual de 22,28%, segundo obtido pela análise bibliométrica.

Seguindo o comportamento da Figura 3.17 apresentada anteriormente, a Figura 3.19 mostra que o Brasil lidera também nas publicações dos processos oxidativos avançados voltados para o reuso das águas residuárias.

**Figura 3.19 – Produção científica por país (POAs: Reuso)**



Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Portanto, pela Figura 21, fica evidente quão significativa é a colaboração das pesquisas brasileiras nos processos para tratamento de águas residuárias através de POAs mundialmente. Dentro da base tratada para análise bibliométrica, as publicações brasileiras representam 44% de todas as publicações dentro das especificações previamente definidas.

A análise bibliométrica forneceu as palavras-chave mais relevantes utilizadas pelos autores, apresentadas na Tabela 4, em ordem decrescente de ocorrência.

**Tabela 3.4 – Palavras chave mais relevantes (POAs: Reuso)**

<b>Palavra Chave do Autor</b>	<b>Artigos</b>
<b>Processos oxidativos avançados</b>	26
<b>Adsorção</b>	21
<b>Água residuária</b>	18
<b>Tratamento de água residuária</b>	13
<b>Toxicidade</b>	11
<b>Fotocatálise</b>	10
<b>Desinfecção</b>	9
<b>Peróxido de hidrogênio</b>	8
<b>Fenton</b>	8
<b>Demanda química de oxigênio</b>	8

Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Com os dados da Tabela 4, percebe-se que “Fotocatálise” é mais recorrente do que, por exemplo, “Fenton”. Como mencionado anteriormente, mesmo que a fotocatalise seja um processo com boa eficiência de degradação, os equipamentos necessários são caros, e a implementação do processo é complexo.

Analisando a Tabela 4 em união com as informações das Figuras 19 e 20, levantou-se um questionamento. Há relação entre as palavras chave mais relevantes e os países com mais publicações sobre o tema? Se sim, porque que as pesquisas brasileiras focariam na fotocatalise e não em outros POAs que sejam economicamente viáveis e de fácil implementação?

Contudo, com as informações obtidas da análise bibliométrica, não é possível fazer a análise necessária para responder as questões acima, já que outros tipos de cruzamentos precisariam ser feitos.

### **3.3.5. Adsorção**

A adsorção trata-se de uma operação de transferência de massa. São duas etapas, nas quais o sólido e o fluido se separam de forma diferenciada e há uma propensão de que um se acumule na superfície do outro (BLANCO, 2001). Sólidos que possuem a capacidade de concentrar determinadas substâncias em sua superfície são chamados de adsorventes e são utilizados para separá-las de fluidos líquidos ou gasosos. Adsorvato é a substância que se acumula na superfície do adsorvente.

A adsorção pode ser dividida em adsorção física e química. Adsorção física também é conhecida como fisissorção e neste processo as camadas do fluido e do soluto se sobrepõem, já na adsorção química há a formação de apenas uma camada adsorvida (FOUST, 1982). A adsorção química tem origem na interação química entre as moléculas de adsorvato e os sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, que resulta numa ligação mais forte e específica que a fisissorção. Na fisissorção, a interação física pode ser atribuída às forças de Van der Waals, provenientes da polarização induzida das moléculas.

O processo adsortivo é útil para remover substâncias presentes em baixas concentrações e que sejam resistentes a tratamentos usuais, como a degradação biológica. A adsorção é uma das técnicas mais eficientes no tratamento de águas residuárias e é amplamente utilizado na indústria para reduzir de seus efluentes compostos que sejam nocivos ao meio ambiente (BORBA *et al.*, 2006).

O processo de adsorção pode ser afetado por diversos fatores, segundo Foust (1982), deve-se levar em consideração o tipo de adsorvente, a concentração do soluto, o pH, a temperatura, o tempo de contato e agitação (FOUST, 1982). O Quadro 3.7 sintetiza esses fatores e seus impactos na adsorção.

**Quadro 3.7 – Fatores que influenciam no processo de adsorção**

<b>Fator</b>	<b>Impacto na Adsorção</b>
<b>Dimensões da partícula de adsorvente</b>	A área de superfície do adsorvente influencia diretamente na cinética de adsorção. Compostos com menores diâmetros moleculares possuem maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido, fazendo com que a adsorção seja maior e o processo mais eficiente.
<b>pH</b>	Valores baixos de pH propiciam a adsorção de ácidos orgânicos, porém, alto pH favorece a adsorção de bases orgânicas. No entanto, cada contexto possuirá um valor ótimo de pH diferente.
<b>Temperatura</b>	A temperatura interfere na extensão da adsorção, afeta a constante de velocidade de adsorção, a energia cinética das moléculas, a difusão no interior dos poros do material e a solubilidade do adsorvato na solução.
<b>Velocidade de agitação</b>	Com o aumento da velocidade de agitação, a resistência superficial à transferência de massa é diminuída.

Fontes: Adaptado de Foust, 1982.

A matéria-prima que dá origem ao material adsorvente também influencia suas características, bem como a ativação sofrida por ele, uma vez que esses aspectos determinam os grupos funcionais e a hidrofobicidade do material, por exemplo. O adsorvente mais utilizado comercialmente é o carvão ativado, porém é um material relativamente caro.

Uma possibilidade que vem sendo cada vez mais estudada é a utilização de materiais de resíduos agrícolas como bioadsorventes para bioadsorção. Tem-se como exemplo a casca de pinhão (SILVA, 2017), casca de banana (SILVA, 2014), casca de café (SILVA, 2019) e bagaço de cana-de-açúcar (JORGE et al, 2015).

A bioadsorção é considerada uma técnica com maior viabilidade econômica e ambientalmente consciente, pois fornece mais uma utilidade para o resíduo. Porém, para que este método possa ser implementado em proporção industrial, é necessário analisar as características químicas e físicas da solução e do bioadsorvente (ARAÚJO, 2011).

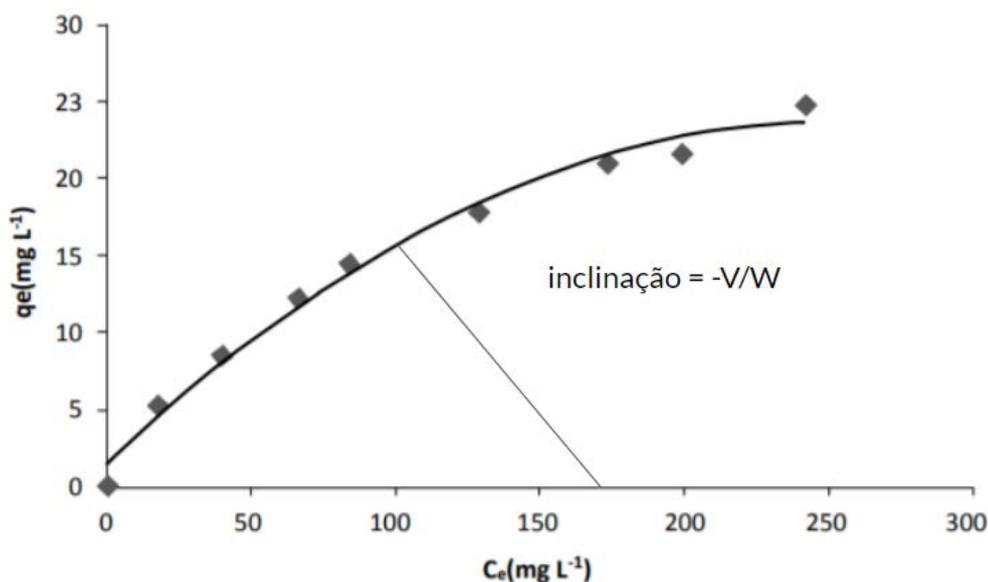
### 3.3.5.1. Equilíbrio de adsorção

Para determinação do equilíbrio de adsorção, é necessário obter a isoterma do processo, isto é feito através de experimentos em batelada. Cabe mencionar que, apesar dos experimentos serem feitos em batelada, a isoterma obtida pode ser utilizada para projeção de sistemas em batelada ou para colunas de adsorção.

O experimento para determinação da isoterma de adsorção consiste em adicionar massas idênticas do adsorvente em frascos contendo a mesma quantidade de volume de soluções com diferentes concentrações previamente determinadas de adsorvente. A seguir, os frascos são submetidos à agitação constante durante o mesmo intervalo de tempo até atingir o equilíbrio. A solução é filtrada para retirar o material adsorvente e a concentração do soluto restante é adquirida.

A isoterma de adsorção é construída com os dados de concentração na fase líquida no equilíbrio e de concentração de soluto na fase sólida, ou seja, a fração que não se encontra mais em solução. A Figura 3.20 mostra a construção da isoterma experimental, onde o eixo x é a concentração final do soluto e o eixo y é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente.

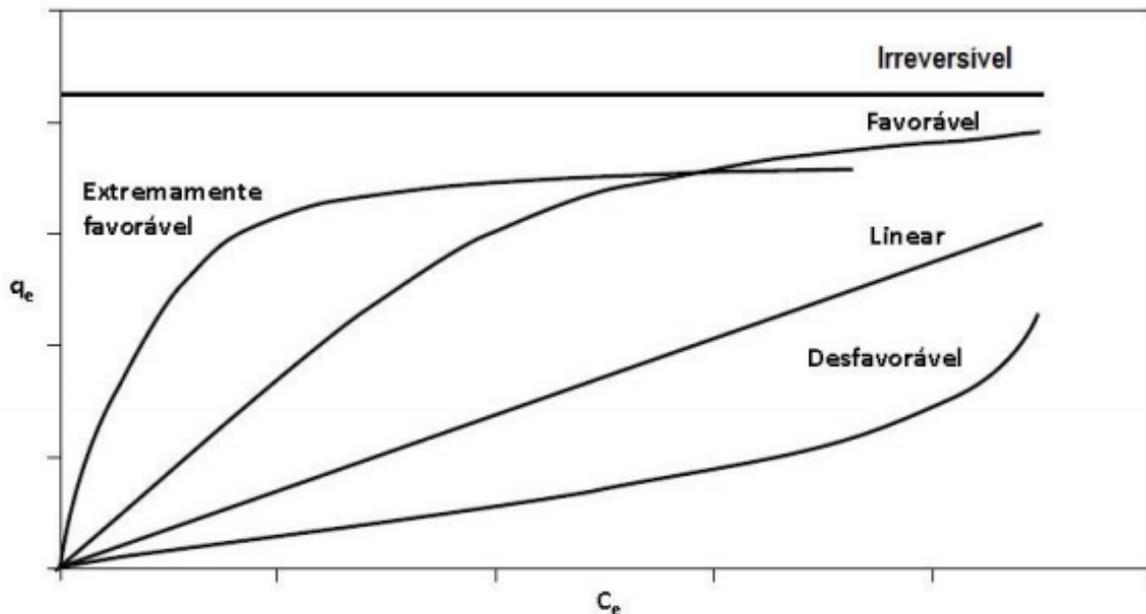
**Figura 3.20 – Exemplo de isoterma de adsorção obtida com dados experimentais.**



Fonte: Adaptado de Nascimento *et al.*, 2014

As isotermas podem possuir inúmeros formatos, mas todos possuem a mesma finalidade, prover informações acerca do processo de adsorção. A Figura 3.21 mostra os formatos que podem apresentar.

**Figura 3.21 – Isotermas de adsorção.**



Fonte: CUSSLER, 2006.

De acordo com McCABE *et al* (2001), as isotermas côncavas são consideradas favoráveis, devido a sua alta capacidade de remoção em níveis baixos de concentração de adsorvatos no fluido. Entretanto, as isotermas convexas são desfavoráveis, devido à baixa eficiência de remoção em baixas concentrações.

Existem modelos de isotermas propostos para descrever o comportamento dessas curvas. Dentre eles, destacam-se os modelos de Langmui e Freundlich, que são adequados para descrever a maioria dos casos de adsorção. Ambos os modelos são equações de dois parâmetros, o que significa que além de  $q$  e  $C_e$ , apenas outros dois parâmetros compõem o modelo e podem ser obtidos via ajuste de dados.

#### 3.3.5.1.1. *Isoterma de Freundlich*

O modelo de Freundlich foi construído através das seguintes considerações:

- As taxas de adsorção e dessorção variam com a energia dos sítios ativos;

- A distribuição de energia dos sítios ativos é exponencial;
- A cobertura da superfície do material adsorvivo pode ser multicamada.

A isoterma de Freundlich é obtida pela Equação 3.2:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Aplicando logaritmo na Equação 3.2, obtém-se a Equação 3.3:

$$\log(q) = \log(K_F) + (1/n) \log(C_e) \quad (\text{Equação 3.3})$$

Onde  $q$  é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente,  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich,  $C_e$  é a concentração final do soluto.

Dessa forma, utilizando a reta obtida por  $\log q$  em função de  $\log C_e$ , obtêm-se os parâmetros do modelo de Freundlich,  $K_F$  e  $(1/n)$ .

#### 3.3.5.1.2. *Isoterma de Langmuir*

Diferente do modelo de Freundlich, o modelo de Langmuir foi construído com as seguintes hipóteses simplificadoras:

- Não há interação entre as moléculas ligadas aos sítios ativos;
- O número de sítios ativos na superfície é limitado;
- A distribuição de energia dos sítios ativos é equitativa;
- Cada sítio ativo se liga apenas a uma molécula, formando uma monocamada.

Com essas considerações, a equação para a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 3.4:

$$q = bq_m C_e / (1 + bC_e) \quad (\text{Equação 3.4})$$

Através da linearização da Equação W, obtém-se a equação 3.5:

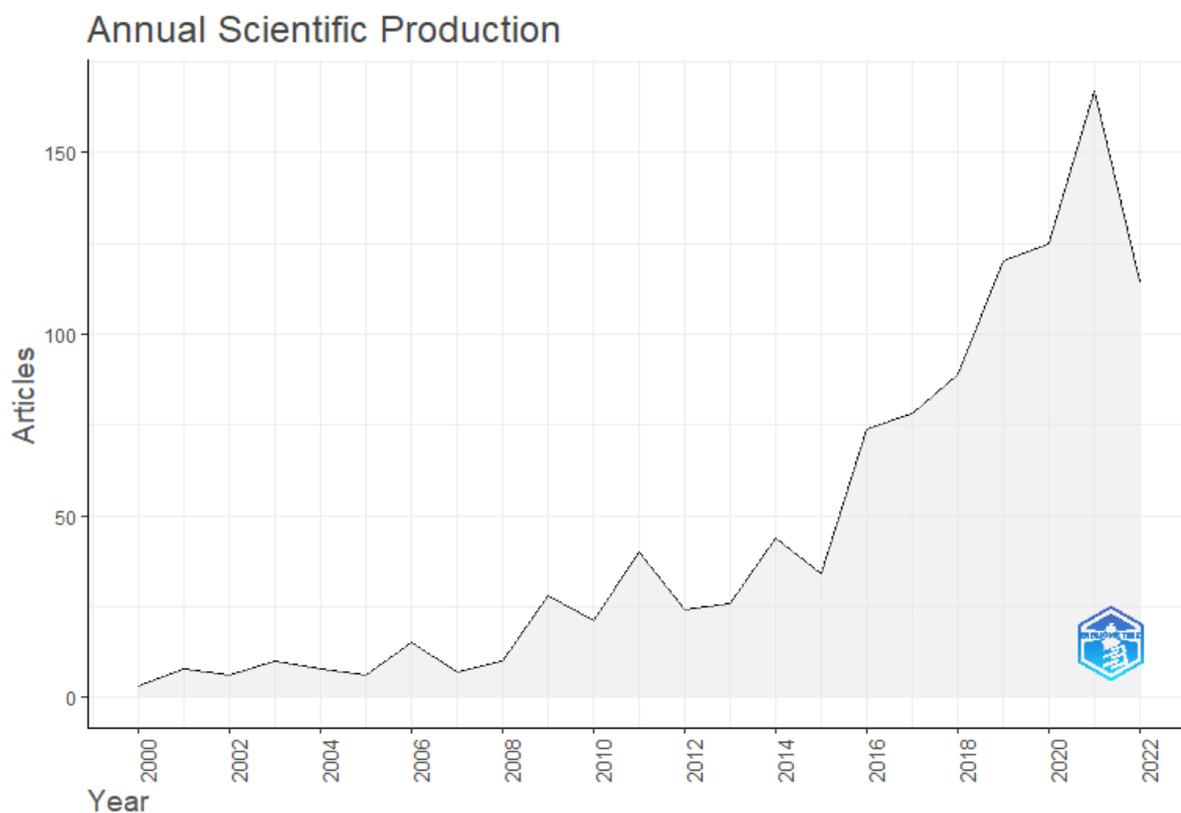
$$1/q = 1/q_m + 1/bq_m C_e \quad (\text{Equação 3.5})$$

A Equação 3.5 facilita na criação da isoterma, sendo possível construir a reta  $1/q$  em função de  $1/C_e$  e obter os parâmetros do modelo de Langmuir,  $b$  e  $q_m$ .

### 3.3.5.2. Pesquisa Bibliométrica - Resultados

Os resultados da pesquisa referente às publicações científicas sobre o tratamento de águas residuárias através da adsorção nos últimos 22 anos retornou um total de 1.065 documentos publicados, sendo 872 artigos de pesquisa. A Figura 3.22 mostra o comportamento crescente da produção científica por ano.

**Figura 3.22 – Produção Científica por ano (Adsorção)**

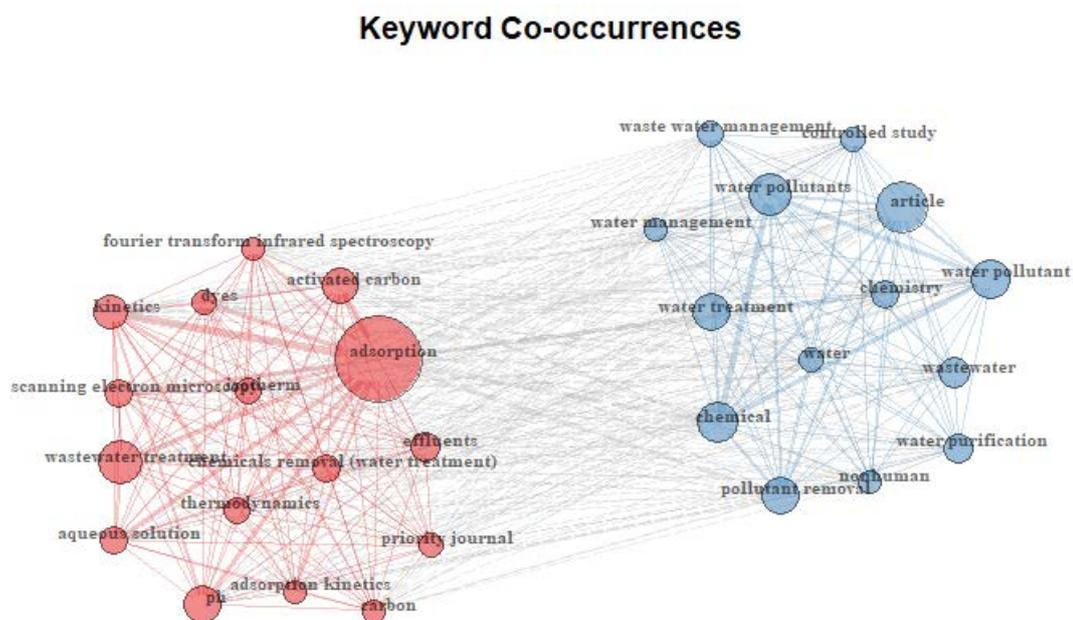


Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

A partir da Figura 3.22, observa-se um aumento considerável nas publicações a partir de 2015. A análise bibliométrica aprontou um crescimento anual de produção de 17,98% das publicações sobre adsorção como tratamento de águas residuárias.

Contudo, a quantidade de artigos dentro das especificações de pesquisa é muito grande, impossibilitando, assim, analisar os dados obtidos com grau de especificidade. A Figura 3.23 e a Tabela 3.5 mostram a não-especificidade da base de dados, uma vez que pouco pode ser concluído pelas palavras chave coocorrentes ou pelas palavras chave mais relevantes para os autores.

**Figura 3.23 – Coocorrência de Palavras Chave (Adsorção)**



Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

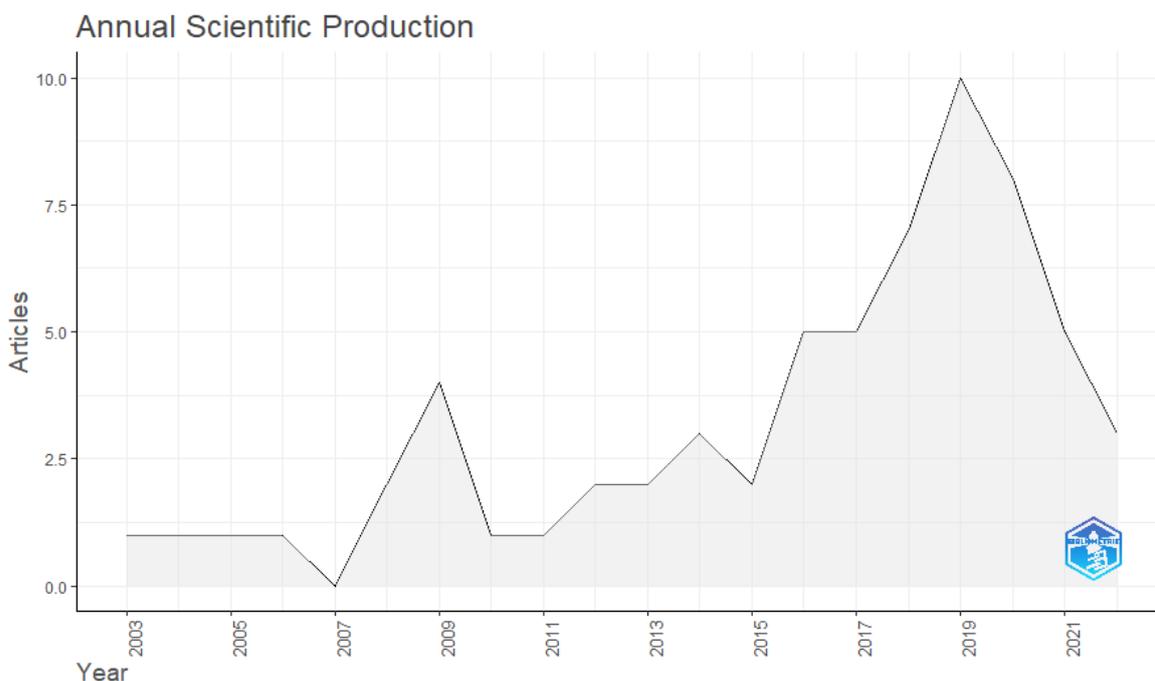
**Tabela 3.5 – Palavras chave mais relevantes (Adsorção)**

<b>Palavra Chave do Autor</b>	<b>Artigos</b>
<b>Adsorção</b>	382
<b>Termodinâmica</b>	78
<b>Tratamento de águas residuárias</b>	72
<b>Carvão ativado</b>	68
<b>Águas residuárias</b>	63
<b>Biossorção</b>	51
<b>Tratamento de água</b>	45
<b>Equilíbrio</b>	42
<b>Isoterma</b>	40
<b>Azul de metileno</b>	40

Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Assim, com as informações de volumetria da base de dados junto com as informações fornecidas pela análise bibliométrica na Figura 3.23 e Tabela 3.5, percebe-se que o método de adsorção é muito estudado e utilizado como tratamento para águas residuárias. Além disso, as palavras chave mais relevantes da base de dados apontam à importância do bom entendimento do processo, especificamente a termodinâmica e equilíbrio de adsorção.

O refinamento da base de dados com o termo “Reuso OU Reutilização” teve um grande impacto na volumetria da mesma. Das 1.065 publicações científicas encontradas inicialmente, apenas 64 são publicações voltadas para o reuso das águas residuárias tratadas por adsorção. A Figura 3.24 mostra a produção científica por ano destas publicações.

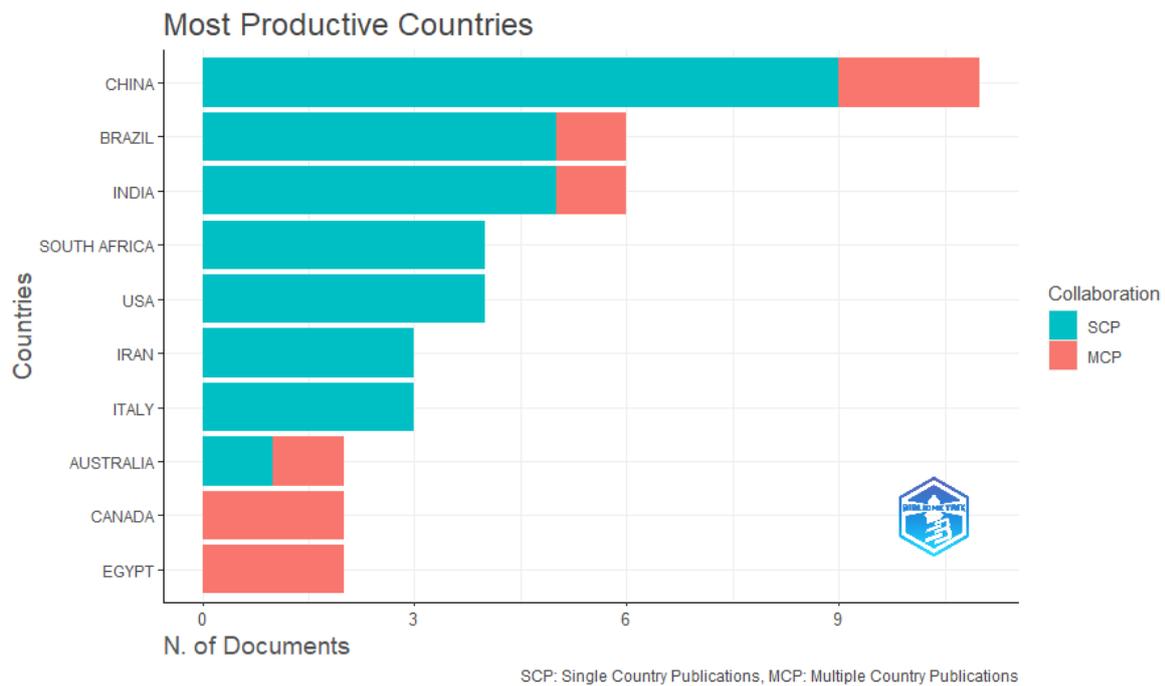
**Figura 3.24 – Produção Científica por ano (Adsorção: Reuso)**

Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Nota-se na Figura 3.24 que esses tipos de estudos começaram a ser publicados em 2003, com um aumento entre os anos 2007 e 2009, seguido de um declínio acentuado entre 2009 e 2010. A análise bibliométrica da base de dados apresentou uma taxa de crescimento anual de 6,29%, resultado do crescimento de produção a partir de 2015 e de novo em 2017, atingindo um máximo de 10 publicações científicas em 2019.

Apesar da base de dados ter sido reduzida em 94%, o Brasil ocupa o segundo lugar nas publicações científicas envolvendo o tema de tratamento de águas residuárias por adsorção com foco no reuso; conforme apresentado na Figura 3.25, perdendo apenas para China.

**Figura 3.25 – Produção científica por país (Adsorção: Reuso)**

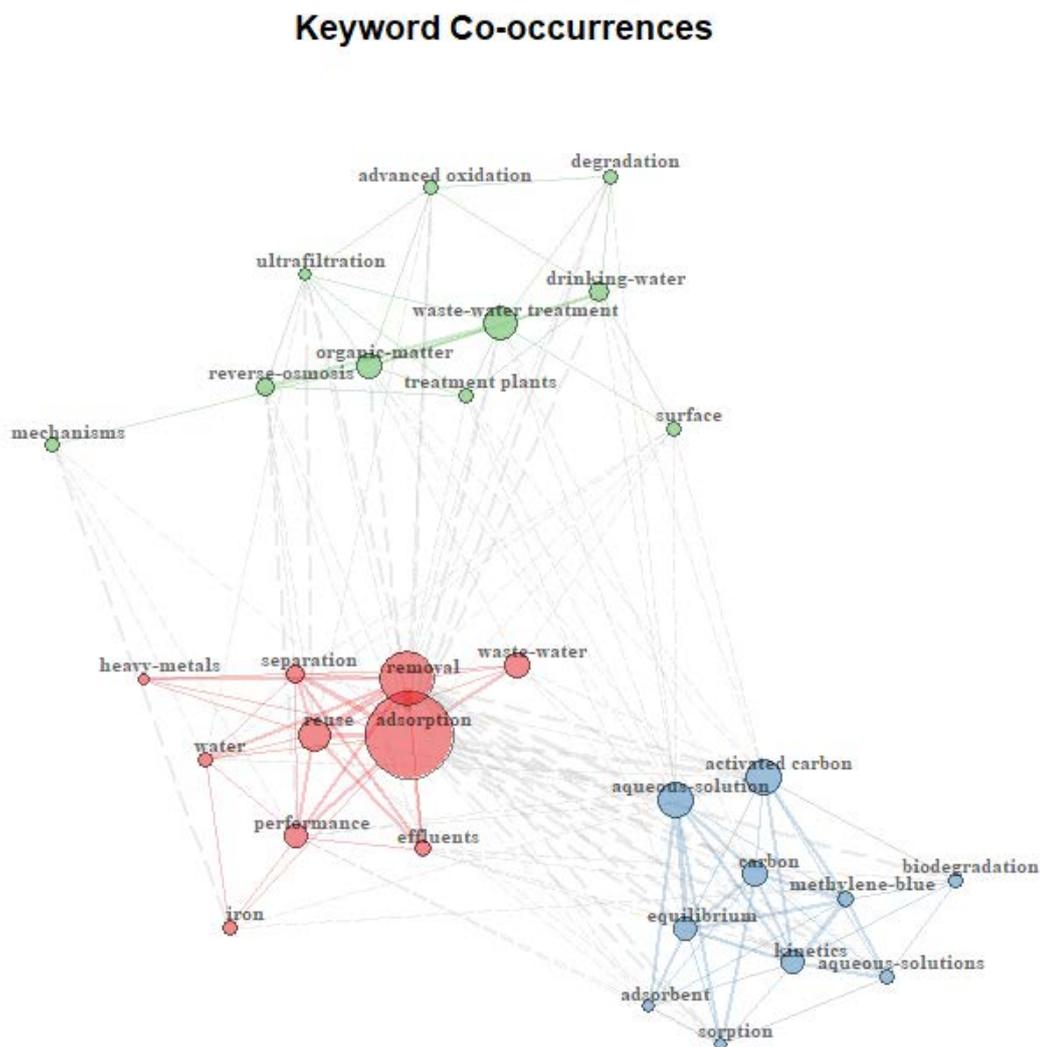


Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

Através da Figura 3.25 conclui-se que o Brasil é responsável por 9,38% da produção científica voltada ao reuso das águas residuárias tratadas por adsorção.

Por sua vez, a coocorrência de palavras chave para a base de dados refinada, apresentada na Figura 3.26, mostra uma maior dispersão entre as mesmas.

Figura 3.26 – Coocorrência de Palavras Chave (Adsorção: Reuso)



Fonte: Acervo pessoal, *Bibliometrix*.

A Figura 3.26 mostra que a palavra chave com mais coocorrências é “Adsorção”, o que é esperado pela natureza da pesquisa. Diferente da Figura 3.23, a Figura acima mostra uma maior dispersão entre os termos coocorrentes dada a especificidade da base de dados final.

## Capítulo 4

### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando o trabalho aqui apresentado, percebe-se o quanto a poluição hídrica é um problema mundial de toda a sociedade. Sendo que, populações que já se encontram em situação de vulnerabilidade econômica e social sofrem mais intensamente as consequências da falta de água potável. Assim, é de extrema importância avaliar o impacto que as atividades domésticas, comerciais e industriais têm encima da poluição dos corpos hídricos.

Atualmente existem diversos tipos de metodologias e equipamentos que auxiliam no controle e tratamento das águas poluídas, sendo possível avaliar o nível de poluição e, após o tratamento, a eficiência e degradação dos efluentes presentes. As leis ambientais em vigor servem como guia para o despejo correto de águas residuárias *in natura*, mas o controle e fiscalização de atividades poluidoras deixa muito a desejar.

Das metodologias apresentadas, conclui-se que o tratamento biológico é um dos mais estudados e aplicados na prática, por conta da alta eficiência e possibilidade de degradar vários tipos de efluentes. Os processos oxidativos avançados apresentam alto potencial para aplicação industrial, mas estes equipamentos podem ser muito caros, o que inviabiliza o seu uso como tratamento padrão. A adsorção é considerada uma metodologia de tratamento muito eficiente para baixas concentrações, o que pode ser muito interessante considerando que a sua aplicação é relativamente fácil e, como apresentado no trabalho, os estudos de biossorventes vêm aumentando no âmbito acadêmico, diminuindo o valor a ser gasto com adsorventes. Porém, este método gera mais um resíduo após o adsorvente atingir concentração máxima, sendo necessário o tratamento do mesmo.

Como sugestões para os próximos trabalhos, considera-se que a análise bibliométrica dos tratamentos biológicos e POAs pode ser refinado ainda mais, separando diferentes bases de dados para Biorreatores, Fenton, Fotocatálise, etc. Assim, pode ser feita uma análise ainda mais específica sobre estes temas.

Por fim, é evidente que para mitigar o problema da poluição hídrica é necessário não só desenvolver tecnologias e equipamentos para o tratamento, mas também é de extrema importância a conscientização de que a água é um recurso escasso e os problemas que a falta deste recurso vai ter no futuro da sociedade.

## Capítulo 5

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ARAÚJO, Rosana Reis de Lima. **Modelagem do processo de biossorção de chumbo utilizando a macrófita aquática Eichhornia Crassipes**. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

ARIA, M. & CUCCURULLO, C. (2017). **Bibliometrix: An R-tool for comprehensive science mapping analysis**, Journal of Informetrics, 11(4), pp 959-975, Elsevier.

BARONI, P.; **Degradação de Fenol por Processo Eletroquímico Foto Assistido em Escala Piloto**, 2010. 120f. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2010.

BELTRAME, L. T. C.; **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Natal. Rio Grande do Norte. 2000.

BIJL D. L. et al., **A Global Analysis of Future Water Deficit Based On Different Allocation Mechanisms**. Water Resources Research, 2018.

BLANCO, Soeli Francisca Mazzini Monte. **Remoção de fenol em solução aquosa com carvão mineral**. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BORBA, Carlos Eduardo et al. **Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006.

BRAGA, K. L.; **Tratamento de efluente têxtil empregando o processo fotocatalítico combinado com o biológico**. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia e Ciências. Rio de Janeiro. 2018.

CARETTA, M.A., A. MUKHERJI, M. ARFANUZZAMAN, R.A. BETTS, A. GELFAN, Y. HIRABAYASHI, T.K. LISSNER, J. Liu, E. LOPEZ GUNN, R. MORGAN, S. MWANGA, and S. SUPRATID, 2022: **Water**. In: **Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Sixth**

**Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [H.-O. Pörtner, D.C. Roberts, M. Tignor, E.S. Poloczanska, K. Mintenbeck, A. Alegría, M. Craig, S. Langsdorf, S. Löschke, V. Möller, A. Okem, B. Rama (eds.)]. Cambridge University Press. In Press.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Lewis Publishers, 1999.

CONAMA. **Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986**, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, publicada no Diário Oficial da União em 30/07/86; Brasília, DF. Disponível em: <[https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1986/res\\_conama\\_20\\_1986\\_revvd\\_classificacaoaguas\\_altrd\\_res\\_conama\\_274\\_2000\\_revvd\\_357\\_2005.pdf](https://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Portaria/1986/res_conama_20_1986_revvd_classificacaoaguas_altrd_res_conama_274_2000_revvd_357_2005.pdf)>. Acesso em: 17/07/2022.

CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005** do Conselho Nacional do Meio Ambiente – Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União Brasília. Disponível em: <[www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf)>. Acesso em: 17/07/2022.

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; “Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA”, publicada no Diário Oficial da União em 16/05/2011; Brasília, DF. Disponível em: <[https://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res\\_CONAMA/Resolucao\\_CONAMA\\_430\\_2011.pdf](https://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf)>. Acesso em: 17/07/2022.

CUSSLER, G. **Non-conventional low – cost adsorbents for dye removal: a review**, *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1061 – 1085, 2006.

FOUST, Donald F. et al. **Photoinduced reactions of (.eta. 5-C5H5) 2MH3 and (.eta. 5-C5H5) 2M (CO) H (M= Nb, Ta) and the molecular structure of (.eta. 5-C5H5) 2Ta (CO) H**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 104, n. 21, p. 5646-5650, 1982.

GOMES, L. M. **Estudo da otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo**. 2009. 106f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2009.

J. CHEM. Soc., Trans., 1894,65, 899-910.

JORGE, Isabella R.; TAVARES, Fernanda P.; SANTOS, Kássia G. dos. **Remoção do corante azul de metileno no tratamento de efluentes por adsorção em bagaço de cana de açúcar**. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 2, n. 1, p. 491-500, 2015.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

MENEGHINI, A. L. B. **Simulação numérica e ensaios experimentais de remoção de fenol em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal da Fronteira do Sul, 2017.

MIERZWA, F. **A poluição das águas**. 2001. Disponível em: <[http://www.phd.poli.usp.br/phd/grad/phd2218/material /Mierzwa/Aula4-OMeioAquaticoII.pdf](http://www.phd.poli.usp.br/phd/grad/phd2218/material/Mierzwa/Aula4-OMeioAquaticoII.pdf)>. Acesso em: 02/08/2022.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e ambientais**. Imprensa Universitária. Fortaleza, 2014.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. Quím. Nova vol.30 no.2 São Paulo mar./abr. 2007.

NOGUEIRA, Rafael F. P.; JARDIM, Wilson F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Campinas, SP, 1996.

ÖZKAN, A. et al. **Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO<sub>2</sub> or Ag- TiO<sub>2</sub> particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry ,163 :29–35, 2004.

OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão**. Química Nova, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2005.

PEREIRA, R. S., **Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos**. Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. IPH-UFRGS. V. 1, n.1. p. 2-16. 2004.

QADIR, M. et al., **Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source**. 2020

SÃO PAULO (Estado), **Lei nº 8.468 de 08 de setembro de 1976** Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio-ambiente.

SÃO PAULO (Estado), **Lei nº 997 de 31 de maio de 1976**, Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente.

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. **Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis**. International Journal of Photoenergy,4: 91, 2002.

SHARMA, J.; SHARMA, S; SONI, V.; **Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review**. Elsevier, Ecotoxicology and Environmental Safety. v. 45, p. 1-17, 2021.

SILVA, Daniela. **Tratamento de águas residuárias da indústria têxtil por biossorção**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SILVA, Mariane et al. **Utilização da biomassa de cascas de café (coffea arabica) como biossorvente para a remoção do agroquímico Diuron® de matrizes aquosas**. 2019.

SILVA, Nayara Cristina Romano. **Utilização da casca de banana como biossorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

THEBO, A. L., P. DRECHSEL, E. F. LAMBIN and K. L. Nelson. **A global, spatially-explicit assessment of irrigated croplands influenced by urban wastewater flows**. Environmental Research Letters, 2017.

THERMO OFF. **Conheça o Processo de Fotocatálise**. [S. l.], 2017.

UNESCO, WWAP - World Water Assessment Program, **Water for people, Water for life**, First published by the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), Paris, UNESCO, 2020.

UN Water, 2020: **United Nations World Water Development Report 2020: Water and Climate Change**. UNESCO, Paris. [Disponível em: < <https://en.unesco.org/themes/water-security/wwap/wwdr/2020> >].

USEPA. **Guidelines for water reuse, Manual Technology Transfer**. 1992. 15p. Disponível em: <[www.epa.gov.br](http://www.epa.gov.br)>. Acesso em: 06/08/2022.

VALVERDE, R. P.; MORAIS, A. C. M.; CAIXETA, L. R.; CARNEIRO, G. T.; **Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de Fenton e Fotocatálise heterogênea**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil. 2016, 11, 35.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte. UFMG/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1996. p. 243.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

## ANEXO A

### **Código *Bibliometrix***

```

library(bibliometrix)

# ADSORCAO_REUSO

#scopus: converter para o padrão do bibliometrix
AR1 <-
convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/adsorcao_reuso/adsorcao_reuso_scopus.bib", dbsource
= "scopus", format = "bibtex")

#web of science: converter para o padrão do bibliometrix
AR2 <-
convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/adsorcao_reuso/adsorcao_reuso_savedrecs.bib",
dbsource = "isi", format = "bibtex")

#unir as bases, excluindo artigos que estejam duplicados - removeu 3 duplicatas
AR_M1 <- mergeDbSources(AR1, AR2, remove.duplicated = TRUE)

#mapa de estrutura conceitual, pegou palavras chave citadas no minimo 10 vezes
AR_CS1 <- conceptualStructure(AR_M1,field="ID", method="CA", minDegree=10, clust=5,
stemming=FALSE, labels=10, documents=10)

#overview da base de dados
AR_results1 <- biblioAnalysis(AR_M1, sep = ";")

#informações gerais
options(width=100)
AR_S1 <- summary(object = AR_results1, k = 10, pause = FALSE)

#graficos gerais (produção anual...)
plot(x = AR_results1, k = 10, pause = FALSE)

#referências mais citadas:
AR_CR <- citations(AR_M1, field = "article", sep = ";")
cbind(AR_CR$Cited[1:10])

#The function AuthorProdOverTime calculates and plots the authors' production (in terms of
number of publications, and total citations per year) over the time.
AR_topAU <- authorProdOverTime(AR_M1, k = 10, graph = TRUE)

#palavras-chave
keywords <- AR_results1[["ID"]]
write.table(keywords,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/adsorcao_reuso/keywords.csv", sep=";",
row.names=FALSE)

# Create keyword co-occurrences network
AR_NetMatrixkeyword1 <- biblioNetwork(AR_M1, analysis = "co-occurrences", network =
"keywords", sep = ";")
# Plot the network

```

```

net=networkPlot(AR_NetMatrixkeyword1, normalize="association", weighted=T, n = 30, Title =
"Keyword Co-occurrences", type = "fruchterman", size=T,edgesize = 5,labelsiz=0.7)

# Create a country collaboration network
AR_CountryCollaboration <- metaTagExtraction(AR_M1, Field = "AU_CO", sep = ";")
AR_NetMatrix2 <- biblioNetwork(AR_CountryCollaboration, analysis = "collaboration",
network = "countries", sep = ";")
net=networkPlot(AR_NetMatrix2, n = dim(AR_NetMatrix2)[1], Title = "Country Collaboration",
type = "circle", size=TRUE, remove.multiple=FALSE,labelsiz=0.7,cluster="none")

# ADSORCAO

#scopus: converter para o padrão do bibliometrix
AD1 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/adsorca/adsorca_scopus.bib", dbsource =
"scopus", format = "bibtex")

#web of science: converter para o padrão do bibliometrix
AD2 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/adsorca/adsorca_savedrecs.bib", dbsource
= "isi", format = "bibtex")

#unir as bases, excluindo artigos que estejam duplicados - removeu 19 duplicatas
AD_M1 <- mergeDbSources(AD1, AD2, remove.duplicated = TRUE)

#mapa de estrutura conceitual - pegou palavras chave citadas 30 vezes no mínimo
AD_CS1 <- conceptualStructure(AD_M1,field="ID", method="CA", minDegree=30, clust=5,
stemming=FALSE, labelsiz=10, documents=10)

#overview da base de dados
AD_results1 <- biblioAnalysis(AD_M1, sep = ";")

#informações gerais
options(width=100)
AD_S1 <- summary(object = AD_results1, k = 10, pause = FALSE)

#graficos gerais (produção anual...)
plot(x = AD_results1, k = 10, pause = FALSE)

#referências mais citadas:
AD_CR <- citations(AD_M1, field = "article", sep = ";")
cbind(AD_CR$Cited[1:10])

#The function AuthorProdOverTime calculates and plots the authors' production (in terms of
number of publications, and total citations per year) over the time.
#AD_topAU <- authorProdOverTime(AD_M1, k = 10, graph = TRUE)

#palavras-chave
AD_keywords <- AD_results1[["ID"]]
write.table(AD_keywords,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/adsorca/keywords.csv", sep=";",
row.names=FALSE)

# Create keyword co-occurrences network
AD_NetMatrixkeyword1 <- biblioNetwork(AD_M1, analysis = "co-occurrences", network =
"keywords", sep = ";")
# Plot the network

```

```
net=networkPlot(AD_NetMatrixkeyword1, normalize="association", weighted=T, n = 30, Title =
"Keyword Co-occurrences", type = "fruchterman", size=T,edgesize = 5,labelsiz=0.7)
```

```
# BIO
```

```
#scopus: converter para o padrão do bibliometrix
```

```
BIO1 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio/bio_scopus.bib", dbsource = "scopus",
format = "bibtex")
```

```
#web of science: converter para o padrão do bibliometrix
```

```
BIO2 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio/bio_savedrecs.bib", dbsource = "isi",
format = "bibtex")
```

```
#unir as bases, excluindo artigos que estejam duplicados - removeu 67 duplicatas
```

```
BIO_M1 <- mergeDbSources(BIO1, BIO2, remove.duplicated = TRUE)
```

```
#mapa de estrutura conceitual - pegou palavras chave citadas 100 vezes no mínimo - pegar
dendograma e MCA
```

```
BIO_CS1 <- conceptualStructure(BIO_M1,field="ID", method="CA", minDegree=100, clust=5,
stemming=FALSE, labelsiz=10, documents=10)
```

```
#overview da base de dados
```

```
BIO_results1 <- biblioAnalysis(BIO_M1, sep = ";")
```

```
#informações gerais - colar no txt
```

```
options(width=100)
```

```
BIO_S1 <- summary(object = BIO_results1, k = 10, pause = FALSE)
```

```
#graficos gerais - salvar prod anual, países mais produtivos
```

```
plot(x = BIO_results1, k = 10, pause = FALSE)
```

```
#referências mais citadas:
```

```
BIO_CR <- citations(BIO_M1, field = "article", sep = ";")
```

```
BIO_REF <- cbind(BIO_CR$Cited[1:10])
```

```
write.table(BIO_REF,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio/referencias.csv",
row.names=FALSE) sep=";",
```

```
#The function AuthorProdOverTime calculates and plots the authors' production (in terms of
number of publications, and total citations per year) over the time.
```

```
#AD_topAU <- authorProdOverTime(AD_M1, k = 10, graph = TRUE)
```

```
#palavras-chave
```

```
BIO_keywords <- BIO_results1[["ID"]]
```

```
write.table(BIO_keywords,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio/keywords.csv",
row.names=FALSE) sep=";",
```

```
# Create keyword co-occurrences network
```

```
BIO_NetMatrixkeyword1 <- biblioNetwork(BIO_M1, analysis = "co-occurrences", network =
"keywords", sep = ";")
```

```
net=networkPlot(BIO_NetMatrixkeyword1, normalize="association", weighted=T, n = 30, Title =
"Keyword Co-occurrences", type = "fruchterman", size=T,edgesize = 5,labelsiz=0.7)
```

```
# BIO_REUSO
```

```
#scopus: converter para o padrão do bibliometrix
```

```

BIOR1 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio_reuso/bio_reuso_scopus.bib",
dbsource = "scopus", format = "bibtex")

#web of science: converter para o padrão do bibliometrix
BIOR2 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio_reuso/bio_reuso_savedrecs.bib",
dbsource = "isi", format = "bibtex")

#unir as bases, excluindo artigos que estejam duplicados - removeu 15 duplicatas
BIOR_M1 <- mergeDbSources(BIOR1, BIOR2, remove.duplicated = TRUE)

#mapa de estrutura conceitual - pegou palavras chave citadas 100 vezes no mínimo - pegar
dendograma e MCA
BIOR_CS1 <- conceptualStructure(BIOR_M1,field="ID", method="CA", minDegree=100,
clust=5, stemming=FALSE, labelsiz=10, documents=10)

#overview da base de dados
BIOR_results1 <- biblioAnalysis(BIOR_M1, sep = ";")

#informações gerais - colar no txt
options(width=100)
BIOR_S1 <- summary(object = BIOR_results1, k = 10, pause = FALSE)

#graficos gerais - salvar prod anual, paises mais produtivos
plot(x = BIOR_results1, k = 10, pause = FALSE)

#referências mais citadas:
BIOR_CR <- citations(BIOR_M1, field = "article", sep = ";")
BIOR_REF <- cbind(BIOR_CR$Cited[1:10])
write.table(BIOR_REF,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio_reuso/referencias.csv", sep=";",
row.names=FALSE)

#The function AuthorProdOverTime calculates and plots the authors' production (in terms of
number of publications, and total citations per year) over the time.
#AD_topAU <- authorProdOverTime(AD_M1, k = 10, graph = TRUE)

#palavras-chave
BIOR_keywords <- BIOR_results1[["ID"]]
write.table(BIOR_keywords,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/bio_reuso/keywords.csv", sep=";",
row.names=FALSE)

# Create keyword co-occurrences network
BIOR_NetMatrixkeyword1 <- biblioNetwork(BIOR_M1, analysis = "co-occurrences", network =
"keywords", sep = ";")
net=networkPlot(BIOR_NetMatrixkeyword1, normalize="association", weighted=T, n = 30, Title
= "Keyword Co-occurrences", type = "fruchterman", size=T,edgesize = 5,labelsiz=0.7)

# POA_reuso

#scopus: converter para o padrão do bibliometrix
POAR1 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA_reuso/POA_reuso_scopus.bib",
dbsource = "scopus", format = "bibtex")

#web of science: converter para o padrão do bibliometrix
POAR2 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA_reuso/POA_reuso_savedrecs.bib",
dbsource = "isi", format = "bibtex")

```

```

#unir as bases, excluindo artigos que estejam duplicados - removeu 0 duplicatas
POAR_M1 <- mergeDbSources(POAR1, POAR2, remove.duplicated = TRUE)

#mapa de estrutura conceitual - pegou palavras chave citadas 10 vezes no mínimo - pegar
dendograma e MCA
POAR_CS1 <- conceptualStructure(POAR_M1,field="ID", method="CA", minDegree=10,
clust=5, stemming=FALSE, labels=10, documents=10)

#overview da base de dados
POAR_results1 <- biblioAnalysis(POAR_M1, sep = ";")

#informações gerais - colar no txt
options(width=100)
POAR_S1 <- summary(object = POAR_results1, k = 10, pause = FALSE)

#graficos gerais - salvar prod anual, paises mais produtivos
plot(x = POAR_results1, k = 10, pause = FALSE)

#referências mais citadas:
POAR_CR <- citations(POAR_M1, field = "article", sep = ";")
POAR_REF <- cbind(POAR_CR$Cited[1:10])
write.table(POAR_REF,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA_reuso/referencias.csv", sep=";",
row.names=FALSE)

#The function AuthorProdOverTime calculates and plots the authors' production (in terms of
number of publications, and total citations per year) over the time.
#AD_topAU <- authorProdOverTime(AD_M1, k = 10, graph = TRUE)

#palavras-chave
POAR_keywords <- POAR_results1[["ID"]]
write.table(POAR_keywords,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA_reuso/keywords.csv",
sep=";", row.names=FALSE)

# Create keyword co-occurrences network
POAR_NetMatrixkeyword1 <- biblioNetwork(POAR_M1, analysis = "co-occurrences", network
= "keywords", sep = ";")
net=networkPlot(POAR_NetMatrixkeyword1, normalize="association", weighted=T, n = 30,
Title = "Keyword Co-occurrences", type = "fruchterman", size=T,edgesize = 5,labels=0.7)

# POA

#scopus: converter para o padrão do bibliometrix
POA1 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA/POA_scopus.bib", dbsource =
"scopus", format = "bibtex")

#web of science: converter para o padrão do bibliometrix
POA2 <- convert2df("C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA/POA_savedrecs.bib", dbsource =
"isi", format = "bibtex")

#unir as bases, excluindo artigos que estejam duplicados - removeu 2 duplicatas
POA_M1 <- mergeDbSources(POA1, POA2, remove.duplicated = TRUE)

#mapa de estrutura conceitual - pegou palavras chave citadas 25 vezes no mínimo - pegar
dendograma e MCA

```

```

POA_CS1 <- conceptualStructure(POA_M1,field="ID", method="CA", minDegree=25, clust=5,
stemming=FALSE, labels=10, documents=10)

#overview da base de dados
POA_results1 <- biblioAnalysis(POA_M1, sep = ";")

#informações gerais - colar no txt
options(width=100)
POA_S1 <- summary(object = POA_results1, k = 10, pause = FALSE)

#graficos gerais - salvar prod anual, paises mais produtivos
plot(x = POA_results1, k = 10, pause = FALSE)

#referências mais citadas:
POA_CR <- citations(POA_M1, field = "article", sep = ";")
POA_REF <- cbind(POA_CR$Cited[1:10])
write.table(POA_REF,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA/referencias.csv",          sep=";",
row.names=FALSE)

#The function AuthorProdOverTime calculates and plots the authors' production (in terms of
number of publications, and total citations per year) over the time.
#AD_topAU <- authorProdOverTime(AD_M1, k = 10, graph = TRUE)

#palavras-chave
POA_keywords <- POA_results1[["ID"]]
write.table(POA_keywords,"C:/Users/nancy/Downloads/TG/POA/keywords.csv",          sep=";",
row.names=FALSE)

# Create keyword co-occurrences network
POA_NetMatrixkeyword1 <- biblioNetwork(POA_M1, analysis = "co-occurrences", network =
"keywords", sep = ";")
net=networkPlot(POA_NetMatrixkeyword1, normalize="association", weighted=T, n = 30, Title
= "Keyword Co-occurrences", type = "fruchterman", size=T,edgesize = 5,labels=0.7)

```