



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação da remoção de metais pesados de efluentes utilizando flocculantes naturais: uma revisão na literatura

Autor: Dalci Potrick Junior

Orientador: Débora Jung Luvizetto Faccin

Coorientador: Vânia Espindola Pahim

Porto Alegre, outubro de 2022

Autor: Dalci Potrick Junior

Avaliação da remoção de metais pesados de efluentes utilizando floculantes naturais: uma revisão na literatura

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Débora Jung Luvizetto Faccin

Coorientador: Vânia Espindola Pahim

Banca Examinadora:

Doutora, Caroline Borges Agustini, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Mestra, Paola Del Vecchio, Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha

Porto Alegre

2022

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecer a Deus por ter me guiado e me inspirado nos momentos mais difíceis da vida, principalmente após o falecimento do meu pai.

Depois agradecer a minha família, especialmente a minha mãe (Natália Teixeira Potrick) e ao meu pai (Dalci Potrick) por ter me dado amor e educação, tudo o que era necessário para me desenvolver como cidadão. Além disso, dedico esse trabalho de conclusão de curso a ele que tinha o maior orgulho de dizer aos seus amigos que eu seria um futuro engenheiro, infelizmente ele não conseguiu presenciar a conclusão deste meu trabalho, mas sei que ele iria chorar de alegria vendo que estou me tornando um engenheiro.

Não poderia deixar de agradecer a minha querida namorada (Luíza M. Tozzi Votto Lima) que me deu todo o suporte necessário para eu continuar enfrentando esse desafio que é concluir a minha faculdade e demais outros que eu tive ao longo de toda essa trajetória.

Agradecer a todos os meus amigos que me apoiaram de alguma forma durante a faculdade (Rafael Quines, Giuberto Malheiros, Rafael Bremm Padilha, William Eduardo, Ygor Pires, Murilo Paim Ramos, Giordano Flores, Luis Deitos, Mattheus Favero, Gustavo Tognon, Erick Grigs, Rubens Zobot, Giorgio Rama, David Silva, Michael Perreira, Bruno Askidamini).

Agradecer a todo corpo docente da faculdade de engenharia química da UFRGS por todos os ensinamentos passados, especialmente a professora Débora Jung Luvizetto Faccin.

Agradecimento também a Vânia Espindola Pahim por toda ajuda na revisão deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos, cada vez mais a sociedade vem se preocupando em preservar a água e, como a sua demanda aumentou, a quantidade de efluentes gerados acompanha a mesma tendência. Entre os diversos tipos de contaminantes presentes nos efluentes, os metais pesados (arsênio, cálcio, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, níquel, chumbo, zinco) estão entre os mais danosos à saúde humana e ao meio ambiente. Sendo assim, sendo estudado formas para aperfeiçoar a remoção desses contaminantes nos efluentes. Em vez de usar sequestrantes de metais, avalia-se como alternativa a utilização de floculantes capazes de sequestrar os metais pesados e removê-los pela formação de flocos possibilitando a sedimentação de tais metais. Entre as moléculas aptas, estão os floculantes naturais, polímeros oriundos de matrizes renováveis. Os principais floculantes naturais são derivados da quitosana, do alginato, da lignina e da pectina. Ainda, além das moléculas citadas acima, existem floculantes naturais que são produzidos por diferentes microrganismos que são classificados como biofloculantes. Para realização deste trabalho, foram selecionadas 18 publicações científicas que, ao todo, avaliaram a performance de 23 floculantes naturais. Os resultados dos trabalhos são promissores, especialmente das seguintes moléculas que apresentam um desempenho superior a 99% de remoção para pelo menos um dos nove metais pesados estudados: biofloculante produzido por bactéria isolada dos resíduos dos porcos, alginato de sódio-quitosana, quitosana-b-poli(n-vinilcaprolactama), quitosana-b-(poli(n-vinilcaprolactama); poli(ácido acrílico)), lignina *Arábica*, lignina *Typha domingensis*, quitosana e poli(ácido acrílico) e biofloculante produzido pela *Nocardiosis sp.* GRG 3 (KT235642). A lignina *Arábica* é o floculante natural que obteve os melhores resultados comparado com as demais 23 moléculas, nos estudos realizados, ela conseguiu remover 100% de Cr, 99,98% de Pb, 99,92% de Zn e 98,40% de Ni. Cabe salientar que a maioria dos estudos utilizaram um efluente sintético, necessitando de uma complementação de estudos para verificar a performance de tais floculantes naturais em efluentes industriais.

Palavras-chave: *Floculantes Naturais, Metais Pesados, Tratamento de Efluentes, Sequestrantes de Metais*

ABSTRACT

In recent years, society has been increasingly concerned with preserving water and, as its demand has increased, the quantity of effluents generated follows the same trend. Among the various types of contaminants present in effluents, heavy metals (arsenic, calcium, cadmium, chromium, copper, mercury, nickel, lead, zinc) are among the most harmful to human health and the environment. Therefore, ways to improve the removal of these contaminants in effluents have been studied. Instead of using a metal sequestrant, the use of flocculants capable of sequestering heavy metals and removing them through the formation of flocs is evaluated as an alternative, allowing the sedimentation of such metals. Among the suitable molecules are natural flocculants, which are polymers from renewable matrices. The main natural flocculants are derived from chitosan, alginate, lignin, and pectin. In addition to the molecules mentioned above, there are natural flocculants that are produced by different microorganisms that are classified as bioflocculants. To carry out this work, 18 scientific publications were selected to analyze the performance of 23 natural flocculants, the results of the works found in the literature are promising, especially of the following molecules that present an excellent performance for at least one of the nine heavy metals studied: bioflocculant produced by bacteria isolated from the residues of pigs, chitosan-sodium alginate, chitosan-g-poly(n-vinylcaprolactam), chitosan-g-(poly(n-vinylcaprolactam); poly(acrylic acid)), *Arabic* lignin, *Typha domingensis* lignin, chitosan, poly(acrylic acid) and bioflocculant produced by *Nocardioopsis* sp. GRG 3 (KT235642). *Arabic* lignin is the natural flocculant that obtained the best results compared to the other 23 molecules, in the studies carried out, it managed to remove 100% of Cr, 99.98% of Pb, 99.92% of Zn, and 98.40% of Ni. It should be noted that most studies use synthetic effluent, requiring complementation of studies to verify the performance of such natural flocculants in industrial effluents.

Keywords: *Natural Flocculants, Heavy Metals, Effluent Treatment, Metal Sequestrants*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma de um processo de tratamento de efluente.....	6
Figura 2 - Remoção de sólidos em uma unidade de sedimentação.....	6
Figura 3 - Ilustração do processo de floculação.	8
Figura 5 - Fórmula química da poliacrilamida.	10
Figura 6 - Estrutura química da quitosana.	11
Figura 7 - Estrutura química da pectina extraída da planta <i>Opuntia ficus-indica</i>	13
Figura 8 - Estrutura química do alginato de sódio.	14

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sumário de doenças causadas pelos metais pesados.	3
Tabela 2 – Síntese da busca inicial nas bibliotecas eletrônicas.	16
Tabela 3 – Resultados de todos os derivados da quitosana, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.	23
Tabela 4 – Resultados de todos os biofloculantes, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.	24
Tabela 5 – Resultados de todos os derivados do alginato, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.	25
Tabela 6 – Resultados de todos os derivados da lignina, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.	25
Tabela 7 – Resultados da pectina, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.	26
Tabela 8 – Resultados dos melhores floculantes.	26

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Metais Pesados	3
2.2	Tratamento de Efluentes	5
2.3	Floculação e Coagulação	6
2.4	Floculantes	9
2.5	Floculantes Naturais Atuantes em Metais Pesados	10
2.6	Sequestrantes de Metais	15
3	Materiais e Métodos	16
4	Resultados	17
4.1	Quitossana	18
4.2	Biofloculantes Microbianos	19
4.3	Alginato	21
4.4	Pectina	21
4.5	Lignina	22
5	Discussão e Considerações	22
6	Conclusões e Trabalhos Futuros	29
	REFERÊNCIAS	30

1 Introdução

A água é uma substância química essencial para a vida e preservá-la é fundamental para a nossa sociedade, contudo, com o crescimento da população e a rápida urbanização das grandes metrópoles, a sua preservação foi sendo negligenciada nas gerações passadas. Foi nos últimos anos que esse tipo de pauta, com uma sociedade mais consciente ambientalmente, foi ganhando espaço no debate popular e tornando-se tópico fundamental de políticas sociais e até objetivo de grandes empresas.

A água para consumo humano deve conter pequenas concentrações de substâncias e elemento químico e, apesar do planeta terra ser repleto de água, apenas uma porcentagem pequena de toda ela é considerada potável para ser consumida e a sua demanda é alta. Como a sociedade vem crescendo demograficamente, a utilização da água também está aumentando. Para suprir a sociedade com os bens de consumo requeridos, a indústria e a agricultura necessitam de grandes quantidades de água.

Como a indústria emprega grandes volumes de água, ela também gera grandes quantidades de efluentes e neles podem ter os mais diversos tipos de contaminantes dependendo da indústria, os metais pesados são um exemplo de contaminante que pode estar presente num efluente industriais (indústria siderúrgica, produção de baterias e pilhas). Em altas concentrações, os metais pesados são elementos químicos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente também, sendo assim, o efluente contendo esse tipo de químico não pode ser negligenciado e tratado como se fosse um efluente comum. Os metais pesados podem ocasionar uma grande variedade de enfermidades ao homem uma vez que os seres vivos não conseguem excretar tais substâncias, possibilitando que ocorra a contaminação via ingestão de alimentos que tiveram contato direto e indireto com estes metais. Sendo assim é necessário empregar as tecnologias mais avançadas no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados para garantir a maior remoção possível desses elementos químicos e zelar pela saúde da sociedade.

Para o tratamento de efluente contaminados com metais pesados, utiliza-se atualmente compostos químicos orgânicos capazes de sequestrar os íons metálicos solubilizados e formar substanciais que são removíveis. Essas moléculas são conhecidas como sequestrantes de metais. Porém os sequestrantes de metais não conseguem remover os metais pesados, já que eles apenas capturam os íons dispersos, é necessário o acréscimo de mais um processo para separar a junção formada entre os sequestrantes de metais e os metais pesados dos efluentes. Além disso, é sabido que existem moléculas orgânicas que conseguem remover contaminantes diversos, presentes nos efluentes, através da formação de flocos que permitem a sedimentação em tempo hábil, essas moléculas são chamadas de floculantes. Consequentemente vem sendo estudado e desenvolvido floculantes que conseguem sequestrar os metais pesados presentes nos efluentes contaminados e agregá-los em flocos para serem removidas por sedimentação, unindo a função dos sequestrantes de metais e dos floculantes em apenas uma molécula.

Como existe uma grande variedade de compostos orgânicos que exercem a função de floculante, o objetivo deste estudo é identificar os principais floculantes naturais capazes de agir em metais pesados e que sejam oriundos de matrizes renováveis e ainda que não sejam

prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, estando alinhado com os anseios atuais da sociedade. Com isso, através de uma revisão bibliográfica, busca-se apontar o flocculante natural sustentável capaz de remover uma grande variedade de metais pesados de forma eficaz analisando os resultados encontrados na literatura.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os tópicos essenciais para a compreensão do trabalho, serão abordados aspectos relevantes ao tratamento de efluentes, agentes floculantes naturais e contaminantes como os metais pesados. As informações básicas relacionadas ao tratamento de efluente descritas neste capítulo foram encontradas no livro “Tratamento de efluente – Concepção, Projeto e Operação de Estação de Tratamento”, cujo autor é Sidney Seckler, as demais referências utilizadas serão indicadas ao longo do texto.

2.1 Metais Pesados

Entre as substâncias químicas indesejadas normalmente encontradas nos efluentes industriais, estão os metais pesados. Esse termo não tem uma definição clara no meio acadêmico, já que ele pode ser atribuído tanto a metais e metalóides com densidade acima a 4 g/cm^3 quanto metais que apresentam característica tóxica ao corpo humano (EL-GAAYDA et al., 2021).

Neste trabalho o termo será utilizado para mencionar os elementos químicos que são metais tóxicos para o homem e também prejudiciais ao meio ambiente, mesmo em pequenas doses, já que eles são bioacumulativos e não são biodegradáveis. Entre essa definição estão os seguintes elementos: Vanádio (V), Cromo (Cr), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Arsênio (As), Selênio (Se), Chumbo (Pb), Cadmio (Cd), Mercúrio (Hg) (EL-GAAYDA et al., 2021).

Alguns metais são essenciais para o bom funcionamento do corpo humano, uma vez que exercem funções no metabolismo dos seres vivos enquanto que outros não têm função alguma. Magnésio (Mg), Ferro (Fe), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Selênio (Se), Cobalto (Co), Molibdênio (Mo), Cromo (Cr), Magnésio (Mg), Vanádio (V), e Níquel (Ni) são exemplos de metais essenciais para o bom funcionamento do metabolismo dos organismos vivos. Porém mesmo os metais que exercem um papel essencial na bioquímica dos organismos podem ser tóxicos se eles excederem as dosagens adequadas (EL-GAAYDA et al., 2021). Além da concentração do metal pesado, a valência do íon também influencia na sua toxicidade. Cromo (Cr), Arsênio (As), Cadmio (Cd), Chumbo (Pb), Antimônio (Sb) e Mercúrio (Hg) estão entre os metais pesados mais tóxicos, as reações bioquímicas que ocorrem nos metabolismos das células são prejudicadas na presença destes elementos químicos (EL-GAAYDA et al., 2021).

Na Tabela 1, está apresentado os metais pesados, seus íons e também as doenças que eles desencadeiam à saúde humana.

Tabela 1 – Sumário de doenças causadas pelos metais pesados.

Metal	Forma	Efeitos na saúde
Mercúrio	Hg ⁺² , Hg ⁺	Doença de Parkinson
		Afeta várias zonas do cérebro e as suas funções (tremores cerebelares, mudanças de visão, perda de audição, falta de controle muscular, hipoestesia, perda de memória e disrupção do sistema nervoso).
		Acumulação nos rins causa alta exposição a esses tecidos.
		Danos no ao DNA e nos cromossomos.
		Cansaço e dores de cabeça.
		Reações alérgicas causadas pelo contato do mercúrio metálico com a pele.

Tabela 1 – Sumário de doenças causadas pelos metais pesados.

(continuação)

Metal	Forma	Efeitos na saúde
Mercúrio	Hg ⁺² , Hg ⁺	Efeitos negativos na reprodução, como danificação do DNA dos espermatozoides, desordens congênitas e abortos.
		Danos no intestino e no estômago, sintomas de náusea.
		Cólica e vômito.
Zinco	Zn ⁺²	Anemia
		Danos ao pâncreas.
		Queda nos níveis de colesterol HDL.
		Danos aos rins.
		Irritações na pele.
		Disrupção de funções imunes e risco de infecção.
		Infecção respiratória.
		Diarreia
		Afeta o crescimento e o desenvolvimento.
		Carcinógeno para os pulmões, pele, fígado, bexiga e rins.
Arsênio	As ⁺³ , As ⁺⁵	Lesões na pele.
		Doença do pé preto.
		A doença vaso oclusiva leva à gangrena de extremidades.
		Defeito no nascimento.
		Neuropatia periférica, encefalopatia.
		Hepatomegalia, cirrose, heme alterado metabolicamente.
		Depressão da medula óssea.
		Diabetes
		Danos gastrointestinais
		Degeneração dos túbulos proximais, papilar e necrose cortical
		Vômitos severos, diarreia e morte
		Câncer
Chumbo	Pb ⁺²	Disrupção do sistema nervoso.
		Fraqueza nos dedos, punhos e tornozelos.
		Aumento da pressão sanguínea.
		Anemia
		Danos ao cérebro, rins e morte.
		Infertilidade
		Desordens mentais
		Aborto
		Dano aos órgãos responsáveis pela produção de esperma.
		Doença de itai-itai
Cádmio	Cd ⁺²	Causa câncer
		Danos nos pulmões que podem causar morte.
		Doença nos rins
		Danos na cavidade pulmonar.
		Irritações severas no estômago, gerando vômito e diarreia.
		Ossos quebradiços
Anemia		

Tabela 1 – Sumário de doenças causadas pelos metais pesados.

(conclusão)

Metal	Forma	Efeitos na saúde
Cádmio	Cd ⁺²	Danos nos nervos e no cérebro
		Defeitos no nascimento
		Perda de peso
		Reações alérgicas na pele
Níquel	Ni ⁺² , Ni ⁺³	Erupção e piora do eczema.
		Asma, conjuntivite, inflamação
		Danos ou morte celular
		Sensibilização da pele
		Problemas nos rins e nos pulmões
		Fibrose pulmonar e dermatite da pele
		Carcinogênico
		Queda de cabelo e toxicidade dermatológica e hipersensibilidade em humanos.

FONTE: (EL-GAAYDA et al., 2021).

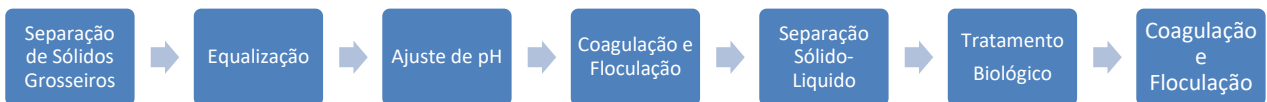
2.2 Tratamento de Efluentes

O tratamento de efluentes tem como principais finalidades atender os parâmetros dos órgãos ambientais, diminuir as mudanças antropogênicas e evitar desastres ambientais. Para alcançar tais objetivos é necessário o emprego de diversos processos químicos, físicos e biológicos. A corrente a ser tratada passa por uma cadeia de operações unitárias cujo resultado final é um efluente que se enquadra nos parâmetros determinados pelos órgãos competentes.

O tratamento ocorre numa estação de tratamento de efluente (ETE) e cada etapa do processo visa corrigir algum parâmetro que não esteja adequado. Cada processo está ligado por uma ordem lógica que influencia no resultado da etapa subsequente, necessitando que todos os processos estejam funcionando na sua qualidade máxima para não prejudicar o resultado final como todo. Entre os parâmetros que são acompanhados estão: cor, turbidez, sólidos grosseiros e microscópicos presentes, microrganismos e compostos químicos solubilizados.

Os processos normalmente empregados para alcançar os parâmetros desejados são respectivamente: a separação de sólidos grosseiros (pré-tratamento), equalização, ajuste de pH, a coagulação e a floculação, separação sólido-líquido, tratamento biológico e novamente uma etapa de coagulação e floculação. Na Figura 1 está apresentado um fluxograma de uma estação de tratamento de efluente padrão.

Figura 1 – Fluxograma de um processo de tratamento de efluente.

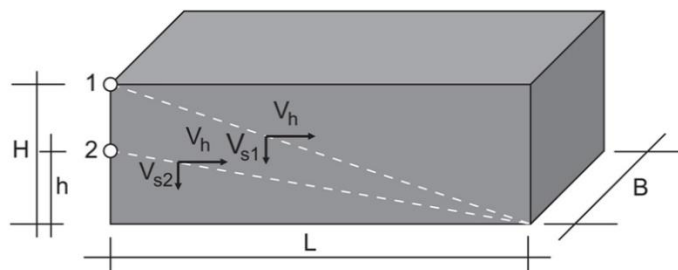


2.3 Flocculação e Coagulação

A separação de sólidos existentes nos líquidos está presente na maioria dos processos de tratamento de efluente, há diversas operações unitárias que podem ser empregadas para a realização dessa tarefa, como gradeamento, filtração, flotação e sedimentação.

Entre essas operações mencionadas, a sedimentação é a mais simples e econômica, não necessitando, por exemplo, de tantos equipamentos e cuidados quanto a flotação, porém o seu emprego depende das características do sólido indesejado presentes no líquido. Para ocorrer a separação dos sólidos por sedimentação, basta que eles tenham densidade superior à água e também o tempo suficiente para alcançar o fundo do sedimentador. Como é ilustrado na Figura 2, as duas partículas possuem velocidade horizontal V_h e velocidades verticais V_{s1} e V_{s2} , ambas necessitam percorrer L de distância para chegar ao fundo mesmo havendo uma distinção espacial no seu ponto de origem, mostrando que a V_{s1} é maior do que a V_{s2} .

Figura 2 - Remoção de sólidos em uma unidade de sedimentação.



Fonte: (SECKLER, 2017).

A sedimentação é bastante eficaz na separação de sólidos grosseiros, porém essa operação unitária torna-se ineficaz quando a dimensão do material retido na água é muito pequena, já que materiais menores não alcançam uma velocidade de sedimentação elevada o suficiente para serem retirados por sedimentação gravitacional (SECKLER, 2017).

Segundo Sidney Seckler (2017), esses minúsculos sólidos presentes na água são diferenciados através dos seus tamanhos. Partículas com dimensões maiores a $1\ \mu\text{m}$ são classificadas como partículas em suspensão e aquelas com dimensões inferiores a $10^{-3}\ \mu\text{m}$ são definidas como partículas solubilizadas, ainda se define que o material cuja dimensão está entre $10^{-3}\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$ seja caracterizado como partícula coloidal.

Além das baixas velocidades de sedimentação, os sólidos coloidais presentes na água sofrem a influência de três fenômenos naturais que inviabilizam a decantação: o movimento browniano, o efeito Tyndall e as interações eletrostáticas. O movimento browniano é o movimento aleatório e incontrolável das partículas presentes em um fluido, ocasionadas pelas frequentes colisões entre as diversas moléculas no meio, sendo nesse caso causada em grande parte pela água (SECKLER, 2017). O efeito Tyndall é a interação entre as partículas coloidais e a luz, ele gera a dispersão dos raios luminosos e a energização dos pequenos sólidos contidos na mistura coloidal (HUANG et al., 2021).

As partículas coloidais possuem cargas elétricas nas suas superfícies, normalmente de carácter negativo, principalmente em sistemas aquáticos naturais. Isso faz com que surja uma elevada estabilidade na fase líquida, impossibilitando a aglomeração das partículas coloidais devido às repulsões coulombianas (SECKLER, 2017).

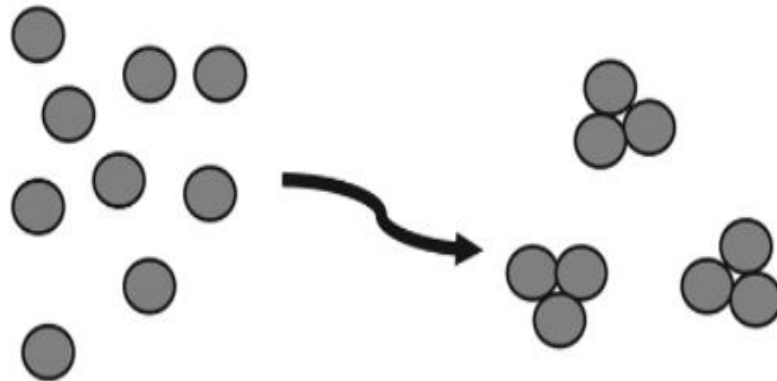
Para separar as partículas coloidais através da sedimentação é necessário realizar antecipadamente dois processos, que são respectivamente a coagulação e a floculação. Esses dois são os processos mais empregados no tratamento de efluentes, uma vez que são simples, versáteis e eficientes (LUO et al. 2021). Além disso, cabe mencionar que eles não ficam restritos à sedimentação, também podem ser empregados nas operações de flotação com ar dissolvido (SECKLER, 2017).

A coagulação tem objetivo de desestabilizar as partículas coloidais presentes no meio aquoso através da inserção de substâncias químicas com cargas elétricas opostas aos coloides encontrados no efluente a ser tratada. Os coagulantes utilizados, quando inorgânicos, frequentemente são compostos por íons positivos como Fe^{+3} e Al^{+3} . Esses compostos irão se acumular na região de interface sólido-líquido das partículas dispersas e irão neutralizá-las. Portanto, observando os aspectos físico-químicos, a coagulação é encarregada pela perturbação dos coloides, não devendo ser relacionada como uma operação unitária responsável pela formação de flocos, essa função fica incumbida na próxima etapa do processo. Sendo assim, na teoria, a distribuição granulométrica das partículas coloidais existentes na água bruta e na coagulada é a mesma (SECKLER, 2017).

Logo após a coagulação, acontece a floculação, que é considerada uma das etapas mais importantes no tratamento da água, uma vez que ela acelera o processo de sedimentação que naturalmente é muito lento, tornando o tratamento viável economicamente e operacionalmente. Segundo Seckler (2017), a floculação é o processo físico-químico no qual

as partículas coloidais se aglutinam e conseqüentemente aumentam as suas dimensões, modificando assim a granulometria dos sólidos dispersos no efluente, como é ilustrado na Figura 3.

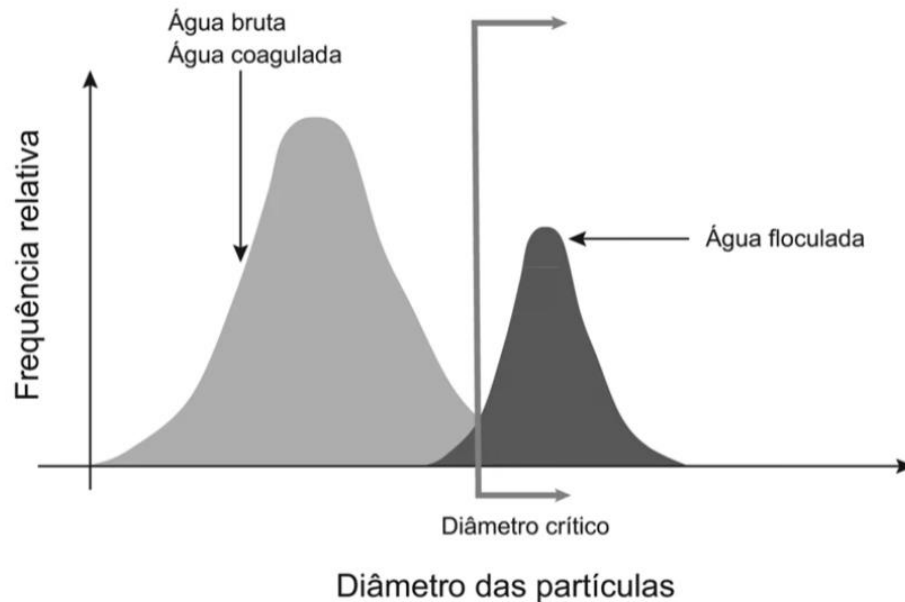
Figura 3 - Ilustração do processo de floculação.



Fonte: (SECKLER, 2017)

Com o aumento das dimensões das partículas dispersas no corpo hídrico, os processos de separação sólidos-líquidos, tais como a sedimentação gravitacional e a flotação com ar dissolvido, tornam-se viáveis. Na figura 4, está apresentada a distribuição granulométrica para um meio aquoso bruto e coagulado versus floculado, percebe-se que o diâmetro médio das partículas é maior no meio em que ocorreu a floculação e que grande parte das partículas contidas nele passam o diâmetro crítico, definindo como o tamanho necessário para sedimentar.

Figura 4 - Distribuição granulométrica esperada para as partículas coloidais presentes na água bruta, coagulada e floculada.



Fonte: (SECKLER, 2017)

Segundo Howe et al. (2016), o processo de formação de flocos ocorre basicamente por três métodos distintos: floculação pericinética, floculação ortocinética e sedimentação diferencial. A floculação pericinética ocorre quando as pequenas partículas dispersas no meio aquoso colidem entre si graças ao movimento browniano aleatório das moléculas de água. Já a floculação ortocinética acontece quando a agitação da água forma gradientes de velocidade que provocam colisões entre os colóides contidos no corpo hídrico. Outro meio de ocorrer a formação de flocos é pela sedimentação diferencial, nela uma partícula grande decanta em direção aos pequenos corpos e forma partículas de maiores dimensões.

2.4 Floculantes

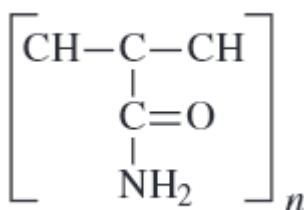
Os floculantes são compostos químicos utilizados para intensificar o processo de floculação (LUO et al., 2021). A aplicação dessas substâncias está crescendo, não ficando restritas apenas ao tratamento de efluente. Os floculantes, por exemplo, estão sendo estudados para aplicação de coleta de microalgas (YIN et al., 2021). As suas estruturas moleculares são constituídas de pequenas substâncias que se repetem por toda extensão da molécula, sendo essas pequenas unidades definidas como monômeros. A massa molar de um floculante pode variar, estando ela diretamente relacionada com o número de unidades químicas repetidas presentes no polímero e podendo chegar a números na casa dos milhões; sendo assim, não é possível determinar exatamente a massa molar dos floculantes, por isto o usual é se falar em faixas como “massa molar alta”, “média”, “baixa” ou “muito alta”, sendo que essas faixas, numericamente, ainda podem sofrer alterações conforme o fabricante (BULATOVIC, 2007).

Os floculantes também podem apresentar diversas cargas elétricas, estruturas tridimensionais e diferentes faixas de solubilidade na água. Algumas classificações segmentam

a molécula através da sua origem enquanto que outras através do seu comportamento elétrico. Para a classificação da origem da molécula, existem dois grupos: os polímeros sintéticos e os polímeros naturais. Os primeiros são oriundos de compostos produzidos pelo homem enquanto os outros são provenientes de biomassa. Já a classificação relacionada ao comportamento elétrico do flocculante divide-o em três tipos: polímeros não iônicos, polímeros aniônicos e polímeros catiônicos (BULATOVIC, 2007).

Entre os flocculantes, os polímeros sintéticos são os mais empregados no tratamento da água, especialmente a poliácridamida (BULATOVIC, 2007; HO et al., 2010). Esse composto é um polímero linear cujo monômero é a acrilamida, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 - Fórmula química da poliácridamida.



Fonte: adaptado de BULATOVIC (2007).

A poliácridamida tem uma grande aplicação no tratamento de efluentes por conta das suas características que são eficiência com baixas concentrações; alta velocidade de sedimentação promovida nos coágulos; eficácia nas remoções do Carbono Orgânico Total (COT), da Demanda Química de Oxigênio (DQO), dos Sólidos Suspensos (SS) e dos metais. Ainda, a poliácridamida é economicamente acessível, funciona em meios com alta turbidez e alcalinidade, apresenta resistência a altas temperaturas, a sua faixa de pH está entre 3 e 12, agindo bem em pHs neutros e inibida quimicamente em pHs extremos, como acima de 12 e inferior a 3 (HO et al., 2021).

Contudo, esse flocculante tem também alguns aspectos indesejáveis, tais como baixa velocidade de degradação na natureza, o seu monômero é um composto neurotóxico e um potencial carcinogênico e a sua matéria prima é proveniente de compostos derivados do petróleo (HO et al., 2010; LUO et al., 2021). Além disso, a poliácridamida não consegue atuar como sequestrante de metais, ou seja, para a poliácridamida conseguir formar flocos com os metais pesados, ela precisará atuar em conjunto com um sequestrante de metais para esse último sequestrar os íons metálico que estavam solubilizados e transformá-los em um complexo que vai estar suspenso e irá interagir com a poliácridamida para formar um floco.

2.5 Flocculantes Naturais Atuantes em Metais Pesados

Devido à incapacidade da poliácridamida de sequestrar metais pesados, vem crescendo a busca por flocculantes que consigam interagir com os íons metálicos e removê-los. Além disso, o fato do monômero da poliácridamida ter as características negativas já citadas e a sociedade

se preocupar cada vez mais com as questões ambientais, isso incentiva também a procurar por flocculantes menos danosos à saúde e à natureza. A principal alternativa são os flocculantes naturais, compostos poliméricos presentes na natureza que são biodegradáveis, não são tóxicos, são provenientes de fontes renováveis e capazes de sequestrar íons metálicos. Esses compostos químicos podem ser produzidos a partir de resíduos orgânicos, como casca de frutas ou até mesmo exoesqueleto de crustáceos, dando uma finalidade relevante para materiais que seriam descartados como resíduo.

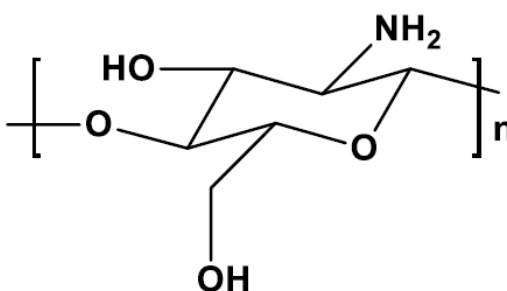
Além de agirem como flocculantes, agregando pequenas partículas coloidais suspensas na água para formar flocos capazes de sedimentar, alguns flocculantes naturais podem formar ligações covalentes com íons metálicos e removê-los, isso ocorre graças aos grupos funcionais presentes ao longo da estrutura polimérica de tais compostos (EL-GAAYDA et al., 2021; IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017; LIU et al., 2018; LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020).

Os principais flocculantes naturais estudados capazes de precipitar metais pesados são a quitosana, a pectina, o alginato, a lignina e os bioflocculantes microbianos. Esses polímeros naturais, principalmente aqueles que não possuem carga elétrica, geralmente são modificados para melhorarem as suas performances (EL-GAAYDA et al., 2021).

Quitosana e Os Seus Derivados

A quitosana é um amino-polissacarídeo, copolímero linear que combina a D-glucosamina e a N-acetil-D-glucosamina (Figura 6), produzido a partir da reação de desacetilação da quitina, no estado sólido, em um meio alcalino ou por hidrólise enzimática (EL-GAAYDA et al., 2021). Sua matéria prima está presente no exoesqueleto dos crustáceos que atualmente é descartado como resíduo sólido.

Figura 6 - Estrutura química da quitosana.



Fonte: (ARROUB; HSISSOU; ELHARFI, 2020).

O composto possui diversas características, entre as suas propriedades biológicas estão: a biocompatibilidade, a biodegradabilidade e não apresentar toxicidade. Quanto as suas propriedades físico-químicas, a substância tem: alta massa molar (consequência da sua longa cadeia polimérica) e alta densidade catiônica, permitindo que ela seja usada tanto como flocculante quanto como coagulante no tratamento de efluentes (EL-GAAYDA et al., 2021).

Consequentemente a quitosana apresenta muitos atributos positivos para a sua utilização como floculante natural, porém existem particularidades que limitam a sua utilização na indústria. As suas baixas interações químicas e baixa solubilidades em pHs neutro e básico impedem que ela seja usada em uma grande variedade de efluentes. A alta massa molar da quitosana, que normalmente encontra-se na faixa de 50 kDa e 2000 kDa, é um dos motivos que explicam a sua baixa solubilidade em água (EL-GAAYDA et al., 2021).

Contudo, caso o grupo amina presente no composto seja protonado, a solubilidade da quitosana é aumentada, por isso que a substância é usualmente utilizada em meio ácido, principalmente em ácido acético (EL-GAAYDA et al., 2021).

Uma alternativa para tornar a molécula mais efetiva é modificar a sua estrutura, essas mudanças podem ser desde adição quanto a substituição de novos grupos funcionais. Essas transformações visam corrigir características indesejáveis da substância para torna-la mais eficaz. As principais reações poliméricas utilizadas para aumentar a sua performance são as seguintes: a blendagem polimérica, a eterificação e a aaminação (EL-GAAYDA et al., 2021).

A enxertiação copolimérica é um método bastante sofisticado que consiste na adição de um polímero na cadeia principal de outro, possibilitando uma grande variedade de estruturas geométricas na quitosana, as combinações podem ser tanto com compostos sintéticos quanto com substâncias naturais (EL-GAAYDA et al., 2021).

A esterificação e aaminação consistem respectivamente na substituição dos grupos funcionais OH e NH_2 presentes na estrutura da molécula pelos grupos $C-O-C$ e $C-N-C$. Essas alterações no floculante aumentam a sua solubilidade em água e a sua interação com partículas carregadas positivamente (NASROLLAHZADEH et al., 2021).

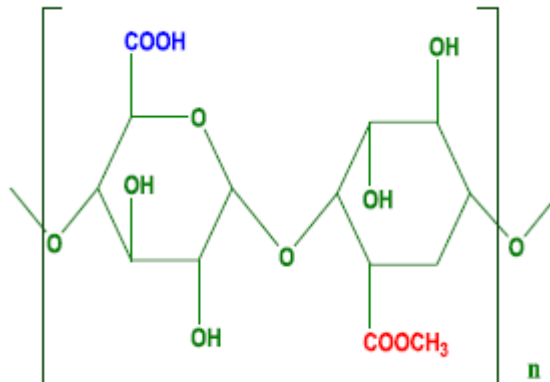
Contudo, a utilização da quitosana modificada nas operações de tratamento de efluentes é desfavorável atualmente, uma vez que a alteração da molécula é bastante custosa e complexa de realizar.

Pectina

A pectina é um polissacarídeo linear que está entrelaçado com as fibras de celulose nas paredes celulares das plantas, a sua proporção presente nas paredes celulares depende de cada espécie de planta e a quantidade que pode ser extraída dos vegetais. Além disso, depende do processo utilizado na sua extração (IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017).

Os principais grupos funcionais da pectina são a carboxila e o metoxilato. A molécula é constituída principalmente pelo ácido-D-galacturônico que se conectam através da ligação (1-4) glicosídica, proporcionando assim, na estrutura do polímero, uma grande quantidade de grupos hidroxilas e carboxilas livres que podem interagir com outros químicos como pode ser visto na Figura 7 (NASROLLAHZADEH et al., 2021).

Algumas dessas carboxilas estão como ésteres metílicos e podem ser tratados com amônia para produzir carboxamida, grupo funcional capaz de formar complexos com íons de metais (NASROLLAHZADEH et al., 2021).

Figura 7 - Estrutura química da pectina extraída da planta *Opuntia ficus-indica*.

Fonte: adaptado de IBARRA-RODRÍGUEZ et al. (2017).

Entre as características intrínsecas da pectina estão: ser um composto biocompatível, não apresentar toxicidade, possuir alta massa molar, flexibilidade e ter comportamento aniônico. Essas particularidades da molécula fazem com que ela seja utilizada atualmente na indústria farmacêutica e biotecnológica (IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017; NASROLLAHZADEH et al., 2021).

Biofloculante Microbiano

Os microrganismos são capazes de produzir uma diversidade de moléculas graças ao seu metabolismo secundário, esses compostos produzidos são biodegradáveis, geralmente não apresentam toxicidade, o que tornam eles atraentes neste contexto (AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019).

O metabolismo secundário é uma resposta evolutiva dos microrganismos aos estresses gerados pelo ambiente onde esses seres vivos habitam. Um dos metabólitos gerados por esses seres vivos são os biofloculantes, moléculas extracelulares que normalmente são polímeros relacionados com a agregação celular, proporcionando a cooperação e a comunicação das células e assim promovendo a adaptabilidade desses organismos na natureza (CHEN et al., 2016).

Os biofloculantes microbianos são basicamente polímeros de cadeia longa que possuem alta massa molar e que podem pertencer aos mais diversos grupos de compostos poliméricos biológicos: exopolissacarídeos, glicolípidos, glicoproteínas, lipídios e proteínas (AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019).

Os biofloculantes são uma promissora alternativa para os floculantes sintéticos, como a poliacrilamida, uma vez que toleram grandes variações de pH, diferente das moléculas sintéticas que são mais sensíveis as mudanças de pH, também são compostos sustentáveis com alta biodegradabilidade que não gera poluição secundária, fenômeno que ocorre quando um composto libera ou produz um químico tóxico a natureza (EL-GAAYDA et al., 2021).

Essas moléculas podem ter aplicações em diversas áreas como nos processos de remediação, no tratamento de efluentes, na remoção de metais pesados e substâncias

tóxicas, potencial emulsificador, na síntese de nanopartículas, na recuperação de biomassa, entre outras funções.

Contudo ainda é muito restrita a utilização desses compostos no cotidiano, uma vez que a quantidade produzida é pequena comparada com a demanda necessária, uma vez que o processo de síntese desses químicos é complexo, depende de diversas variáveis: composição química do meio em que estão (concentrações e matérias primas de carbono e nitrogênio) e condições de crescimento (temperatura, aeração e pH do meio) (FENG et al., 2021).

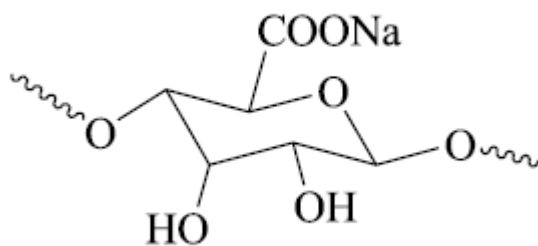
Entre os organismos capazes de produzir essas substâncias estão as bactérias, os fungos, as algas e as actinobactérias. Os organismos que mais tem recorrência na literatura são os seguintes: *Paenibacillus sp.*, *Alcaligenes latus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Acinetobacter sp.* e *Nocardia sp* (EL-GAAYDA et al., 2021).

Alginato

Alginato é um copolímero linear formado por dois subprodutos do ácido urônico: β -D-manurônico e ácido α -L-gulurônico. Ambos estão ligados por ligações β -1,4-glicosídicas. Entre as suas propriedades estão as seguintes: estabilidade, alta permeabilidade na água, sua biodegradabilidade e o seu carácter não tóxico (TIAN et al., 2020).

Ao longo da sua estrutura, o alginato possui grandes quantidades do grupo funcional carboxila disponíveis para interagir eletronicamente com outras substâncias próximas a ele. Na Figura 8, há uma ilustração da estrutura química do composto.

Figura 8 - Estrutura química do alginato de sódio.



Fonte: adaptado de TIAN et al. (2020).

Lignina

A lignina é um dos biopolímeros mais abundantes na natureza. Ela pode ser obtida de diversas maneiras, principalmente através dos resíduos gerados pela indústria de bioetanol e de papel. A produção mundial do composto chega em média a 5 milhões de toneladas por ano. A cada uma tonelada de bioetanol produzido através de celulose é gerado uma quantidade de 1,26 a 1,85 toneladas de resíduo de lignina. Atualmente apenas 1 a 2% daquilo que é gerado como resíduo é aproveitado como reagentes para outros processos e o restante é utilizado como matriz energética nas caldeiras das indústrias geradoras (LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020).

A molécula é composta por três monômeros: guaiacil, siringil e p-hidroxifenil. Esses compostos também podem ser chamados de monolignóis e são derivados respectivamente do álcool sinapil, do álcool coniferílico e do álcool p-cumarílico. Os seus monômeros também podem ser conhecidos por monolignóis e estão distribuídos de forma randômica ao longo da cadeia polimérica, formando assim uma estrutura bastante complexa (LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020).

A proporção entre os monolignóis presentes na lignina dependerá da sua matriz e de como ela foi extraída, essas duas variáveis influenciam nas características polieletrônicas da substância (LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020).

2.6 Sequestrantes de Metais

Sequestradores de metais são um grupo de materiais que incluem adsorventes, agentes quelantes e trocadores de íons (STALA; ULATOWSKA; POLOWCZYK, 2022). Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), o primeiro grupo abrange compostos que conseguem aderir na sua superfície moléculas insolúveis dispersas em um meio líquido ou gasoso através de forças de natureza química ou física. O segundo abrange compostos capazes de formar ligações através de dois ou mais sítios de ligação separados com um único átomo central. O terceiro grupo são compostos que contêm íons disponíveis para serem trocados com outros íons de mesma carga elétrica.

Os sequestradores de metais são empregados no tratamento de água e de efluentes e na recuperação de metais preciosos. Esses compostos normalmente são inseridos após a adição dos coagulantes no tratamento de efluentes. Os agentes quelantes apresentam maior desempenho do que os trocadores de íons e do que os adsorventes. Portanto os agentes quelantes são recorrentemente empregados na recuperação de metais preciosos, no tratamento de água e de efluentes do setor eletrônico ou da produção de químicos finos, onde a pureza da água é essencial para a conservação da qualidade da produção (STALA; ULATOWSKA; POLOWCZYK, 2022). Ressalta-se que os sequestradores de metais conseguem interagir fortemente com os íons metálicos dispersos no efluente, porém não conseguem removê-los.

O sequestrador mais empregado pela indústria é o EDTA (*Ethylenediaminetetraacetic Acid*), cuja fórmula química é $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2]_2$ (GYLIENÉ et al., 2008). A molécula é um ligante polidentado, o que significa que o composto consegue ter mais de duas ligações com um único íon metálico. O EDTA possui o grupo funcional aminocarboxila que consegue interagir com a maioria dos íons dos metais alcalinos terrosos e dos metais de transição (Ni, Cu, Fe, Ca, Mg) na razão de 1:1 e geram compostos estáveis (LI et al., 2022).

Contudo, o EDTA tem características negativas como não ser biodegradável. Além disso, é bastante difícil de removê-lo dos efluentes das estações de tratamento. Como a molécula é um forte agente quelante, ela melhora a solubilidade e mobilidade dos metais, o que pode ocasionar efeitos negativos para os seres vivos (GYLIENÉ et al., 2008).

3 Materiais e Métodos

No presente estudo, realizou-se uma revisão na literatura para identificar estudos que utilizam moléculas orgânicas sustentáveis como floculantes naturais para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

A busca bibliográfica ocorreu entre o mês de fevereiro e abril de 2022 na base de dados Science Direct. Utilizou-se os seguintes descritores em inglês para encontrar o material de estudo: “Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant”, “Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant”, “Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant”, “Heavy Metal and Wastewater and Eco-Friendly Flocculant”, “Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Chitosan”, “Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Chitosan”, “Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Chitosan”, “Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Pectin”, “Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Pectin”, “Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Pectin”, “Heavy Metal and Wastewater and Natural and Lignin”, “Heavy Metal and Wastewater and Biological and Lignin”, “Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Lignin”, “Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Bioflocculant Microbial” e “Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Bioflocculant Microbial”, Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Bioflocculant Microbial”, “Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Alginate” e “Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Alginate”, Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Alginate”. Além disso, selecionou-se os artigos e as revisões científicas publicados entre os anos de 2007 e 2022.

Inicialmente observou-se um número grande de trabalhos disponíveis no Science Direct (Tabela 2). Então elegeu-se as publicações para o trabalho a partir da leitura do título e posteriormente do resumo. A escolha dos trabalhos científicos se baseou na seleção de publicações que estudam o desempenho de floculantes naturais sustentáveis no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. Esses floculantes não podiam ter como matéria prima compostos que são conhecidos na academia por serem prejudiciais à saúde e à natureza, como a acrilamida.

Tabela 2 – Síntese da busca inicial nas bibliotecas eletrônicas.

Descritores	Número de Artigos no Science Direct	Data da Pesquisa	Tipo de Trabalhos
Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant	1683	19/02/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant	1254	19/02/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant	1296	19/02/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Eco-Friendly Flocculant	387	12/03/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Chitosan	475	19/02/2022	Review Articles & Research Articles

Tabela 2 – Síntese da busca inicial nas bibliotecas eletrônicas.

(conclusão)

Descritores	Número de Artigos no Science Direct	Data da Pesquisa	Tipo de Trabalhos
Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Chitosan	400	19/02/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Chitosan	507	19/02/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Pectin	99	05/03/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Pectin	98	05/03/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Pectin	95	05/03/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Lignin	251	12/03/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Lignin	282	12/03/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Lignin	240	12/03/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Bioflocculant Microbial	103	09/04/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Bioflocculant Microbial	118	09/04/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Bioflocculant Microbial	92	09/04/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Natural Flocculant and Alginate	230	09/04/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Organic Flocculant and Alginate	241	09/04/2022	Review Articles & Research Articles
Heavy Metal and Wastewater and Biological Flocculant and Alginate	211	09/04/2022	Review Articles & Research Articles

Ao todo, foram selecionadas 18 publicações científicas para serem utilizadas como fonte de dados para este estudo e 5 foi o número de macromoléculas selecionadas para estudo através do material coletado que são capazes de atender as características desejadas para o floculante capaz de tratar os efluentes contaminados com metais pesados.

4 Resultados

Este tópico visa fazer uma breve descrição e apresentação dos principais resultados apresentados em cada publicação científica selecionada, sendo que os artigos científicos serão distribuídos de acordo com os floculantes naturais abordados.

4.1 Quitosana

Liu et al. (2018) estudaram o desempenho de dois flocculantes, um deles é a combinação entre a quitosana, o ácido itacônico e nanopartículas de Fe_3O_4 , formando o poli (ácido itacônico enxertado com quitosana) revestido com nanopartículas magnéticas, e a outra molécula é a quitosana revestida com partículas magnéticas. Os autores avaliaram o desempenho dos dois flocculantes em diversas condições (pH, concentração, tempo de equilíbrio e concentração inicial de íons presentes na solução). Para a avaliação da performance de ambos os flocculantes, os autores utilizaram um efluente sintético contendo níquel e corante verde de malaquita. Segundo o estudo, o poli (ácido itacônico enxertado com quitosana) revestido com nanopartículas magnéticas atingiu um desempenho melhor do que quitosana revestida com partículas magnéticas, já que o primeiro absorveu 98,3% de Ni no pH igual a 6 enquanto que o segundo atingiu um valor de 74,6% no pH igual a 8. Já para o corante verde de malaquita, o poli (ácido itacônico enxertado com quitosana) revestido com nanopartículas magnéticas atingiu uma remoção de 87% em uma faixa de pH entre 5 e 10 enquanto que quitosana revestida com partículas magnéticas obteve a remoção de 50% do corante na mesma faixa de pH. Segundo os autores, múltiplos mecanismos (como atração eletrostática, troca de íons e complexação) podem explicar a primeira interação dos flocculantes com os íons. Depois, o flocculante adsorvem os íons na sua cadeia molecular e progressivamente mais íons são adsorvidos pela estrutura do polímero. Após, a cadeia polimérica do flocculante que contem a parte magnética, irá interagir com o íon de Ni(II), colapsando na formação de pequenos flocos.

No estudo realizado por Hermosillo Ochoa, Picos Corrales e Licea Claverie (2021), foi avaliado o desempenho de dois derivados da quitosana, um deles é a quitosana enxertada com a molécula poli(n-vinilcaprolactama) e a outra molécula é a combinação da quitosana com a poli(n-vinilcaprolactama) e com o Poli (ácido acrílico). Para o estudo, os autores utilizaram efluente sintético que continha 100 mg/L de Cd^{+2} em pH de 5 e temperatura de 25 °C. O resultado obtido para ambos compostos foi uma remoção de 90 a 95% de Cd^{+2} presentes no efluente sintético. O autor descreve que os dois flocculantes sequestram os íons primeiro por conta dos grupos funcionais presentes na quitosana e no poli (ácido acrílico) e depois formam flocos capazes de sedimentar.

Arroub, Hsissou e Elharfi (2020) extraíram a quitosana da escama de peixes e depois promoveram reação da quitosana com epicloridrina e logo em seguida com trietilamina, formando quitosana modificada (termo que os autores utilizaram para mencionar o derivado da quitosana gerada no trabalho). Depois de gerar a quitosana modificada, eles avaliaram o desempenho do flocculante junto com carbono ativo e utilizaram o efluente da indústria metal galvânica, cujas características são as seguintes: $\text{Zn}^{+2} = 11,75 \text{ mg/L}$, $\text{Cu}^{+2} = 6,25 \text{ mg/L}$ e $\text{pH} = 6$. O desempenho obtido pela quitosana modificada combinada com o carbono ativo foi a remoção de 99,14% de Zn^{+2} e de 96,8% de Cu^{+2} . Não há um detalhamento sobre o processo de floculação e nem sobre os flocos gerados, mas os autores definem que flocculante é o composto que acelera o processo de formação de flocos.

Na pesquisa realizada por Bratskaya et al. (2009), a quitosana foi combinada com o carboxietil para avaliar a eficiência da molécula N-(2-carboxietil) quitosana na remoção de metais pesados de uma solução contendo os seguintes parâmetros: 0,1 mol/L de KOH, 84 mg/L de Cu^{+2} , 46 mg/L de Zn^{+2} e 70 mg/L de Ni^{+2} . O resultado alcançado pelos autores foi uma

remoção na faixa 93 a 95% de Cu^{+2} , Zn^{+2} e Ni^{+2} no pH igual a 9. Os autores pontuam que a forte correlação entre as propriedades eletrocinéticas dos colóides e a eficiência de remoção de metais sugere que o composto age predominantemente como floculante em vez de agentes quelantes.

4.2 Biofloculantes Microbianos

López Maldonado e Oropeza Guzmán (2021) avaliaram a possibilidade de utilizar o efluente da nixtamalização (processo de cozimento e maceração do milho maduro em solução alcalina de cal), nejayote, como biofloculante para o tratamento de efluente contaminado com nanopartículas de SiO_2 e metais pesados. O efluente foi utilizado para extrair os arabinosídeos ferulados com gluconato (AxFG) e ver a sua efetividade com efluente do processo de corte de wafer de silício (concentração de SiO_2 igual a 1985 mg/L, pH igual a 8, concentração de carbono orgânico total igual a 35 mg/L e potencial zeta de 16 mV) e dos banhos galvânicos (50 mg/L de Al, 150 mg/L de Cr, 120 mg/L de Pb, 90 mg/L de Cu, 70 mg/L de Cd, 80 mg/L de Co, 100 mg/L de Ni, 80 mg/L de Zn, 90 mg/L de Ca, 50 mg/L de Fe, 15 mg/L de Mg, pH igual a 5,2, carbono orgânico total igual a 80 mg/L e potencial zeta igual a 15,64). Os resultados obtidos foram remoção de 66,2 g de SiO_2 / 1 g de AxFG e 16,2 g M^{n+} / 1 g de AxFG, sendo essa a ordem de eficiência entre os íons metálicos: $\text{Co} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Ca} < \text{Zn} < \text{Fe} < \text{Cu} < \text{Pb} < \text{Cr} < \text{Mg} < \text{Al}$. O composto forma um complexo com os íons metálicos que possui uma estrutura compacta e com característica hidrofóbica que aceleram a separação sólido-líquido através do processo de coagulação-floculação. Segundo a análise realizada pelo autor, a molécula tem grande potencial de ser utilizada no tratamento de efluentes devido a sua forte característica de sequestrante de metais, coagulante e floculante.

Rajivgandhi et al. (2022) verificaram a capacidade de remoção de metais pesados pelas substâncias produzidas pela actinomicetes marinha, *Nocardiaopsis dassonvillei* (MH900216), coletadas de ambientes contaminados com esses poluentes. Para avaliação do exopolissacarídeo, os autores utilizaram efluente sintético contendo 10 mg/ml de Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+2} e Hg^{+2} . O resultado obtido pelo estudo foi a remoção de 85,20% de Cd, de 89,40% de Cr, 75,60% de Pb e de 51,40% de Hg. Os autores evidenciaram a formação de flocos, porém não detalharam como eles foram formados.

Feng et al. (2022) estudaram a possibilidade de utilizar o polissacarídeo produzido pela bactéria *Pseudomonas* sp. GO2 como biofloculante para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. No estudo, foi utilizado uma solução sintética que continha 40 mg/L de Cd^{+2} e 20 mg/L de Pb^{+2} . O polissacarídeo produzido pela bactéria permitiu uma remoção de 85,3% de Cd^{+2} e 80,7% de Pb^{+2} . Neste estudo, o autor descreve que a molécula interage com os íons através do fenômeno de adsorção, porém não aborda sobre o processo de formação de flocos.

No trabalho de Huang et al. (2019) foi avaliado o desempenho do polissacarídeo produzido pela bactéria *Paenibacillus polymyxa* CCTCC M206017, conhecida como GA1, para a remoção de metais pesados em efluentes. O efluente utilizado para o teste foi um sintético cuja concentração é 100 mg/L de Cu^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} e Cd^{+2} , os sais utilizados foram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{HNO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em pH igual a 4. O único resultado satisfatório foi em relação ao chumbo, quando o floculante foi utilizado em um pH igual a 6,2, a remoção de Pb^{+2} foi de 98%. As cargas negativas da hidroxila, da carbonila, do amino e do fosforil presentes

no biofloculante exercem uma importante função na captura do íon de Pb, fixando eles ao longo da cadeia polimérica e assim promovendo pontos de junção para a agregação dos flocos.

Ma et al. (2022) realizaram um estudo para explorar os polissacarídeos presentes na casca de banana que podem ter finalidade como floculante. Os autores descobriram que o polissacarídeo BP50-2 tem potencial para agir como agente floculante e por isso ele foi estudado. Foi utilizado no referido estudo uma solução sintética de PbAc, HgCl₂, K₂CrO₄ e Ni₂SO₄. O resultado obtido foi que o polissacarídeo BP50-2 atingiu uma remoção de 42,72% de Pb⁺², 19,00% de Cr⁺⁶, 24,61% de Ni⁺² e 31,59% de Cu⁺². Segundo os autores, o principal mecanismo de floculação e sedimentação da BP50-2 é através da adsorção e da neutralização de cargas, sendo que adsorção é o principal mecanismo de floculação. A análise de custo da BP50-2 foi realizada e conclui-se que a etapa mais cara foi a de purificação, o que inclui purificação por coluna cromatográfica, secagem-congelamento a vácuo e outros processos que demandam energia e que podem ser simplificados e eliminados. Em resumo, a preparação do floculante pode ser simplificada e diminuir os custos de produção do biofloculante.

Ayangbenro, Babalola e Aremu (2019) verificaram a eficiência dos biofloculantes produzidos por duas bactérias, *Pseudomonas koreensis* e *Pantoea* sp. resistentes aos metais pesados isoladas de solos de minas. No estudo, utilizaram o efluente sintético contendo 100 mg/L de CdSO₄, K₂CrO₄ e Pb(NO₃)₂. O biofloculante produzido pela bactéria *Pantoea* sp. removeu 51,2% de Cd, 52,5% de Cr e 80,5% de Pb enquanto que o floculante da *Pseudomonas koreensis* atingiu os valores de 48,5% de Cd, 42,5% de Cr e 73,7% de Pb em pH igual a 7,5 e temperatura de 30°C. Os floculantes produzidos pela *Pseudomonas koreensis* e pela *Pantoea* sp. possuem grupo funcional carboxila que é capaz de interagir com os metais dispersos, neutralizá-los e depois formar flocos.

Rajivgandhi et al. (2021) examinaram o biofloculante desenvolvido por bactérias actinomicetos endofíticos dos ambientes marinhos resistentes aos metais pesados. A molécula estudada foi o floculante produzido pela bactéria *Nocardiosis* sp. GRG 3 (KT235642). Utilizou-se um efluente sintético contendo solução de CdSO₄, FeCr₂O₄, Pb(NO₃)₂ e HgCl₂. O resultado alcançado pelo biofloculante produzido pela *Nocardiosis* sp. GRG 3 foi a remoção de 85,90% de Cr, 74,70% de Pb, 51,90% de Hg e 81,90% de Cd. Pela análise da estrutura do biofloculante, os autores observaram a presença de grupos funcionais capazes de interagir com os íons metálicos e realizar a adsorção dos íons e depois a formação de flocos.

Guo e Chen (2017) isolaram um microrganismo contido em lodo biológico de suínos capaz de sintetizar um biofloculante eficaz na remoção de Arsênio em efluentes. O efluente utilizado para análise da eficácia da molécula foi a solução de 2 mg/L de NaAsO₂. O resultado alcançado no trabalho foi a remoção de 99,2% do As presente no efluente. Devido ao fato do biofloculante possuir alta massa molar (426 kD) e grupos polares ao longo da estrutura, garantem ao floculante diversas áreas para ligar com o As através das forças de Van der Waals e conseqüentemente formar flocos capazes de sedimentarem.

Chen et al. (2016) investigaram o biofloculante MBF-06 produzido pela bactéria *Stenotrophomonas maltophilia* ZCC-06 isoladas de efluentes contaminados por fenol e avaliou a sua eficiência na remoção de Cádmiu em efluentes. Para o estudo, utilizou-se uma solução produzida em laboratório de 0,01 g/L de Cd. O resultado obtido pela MBF-06 foi a remoção de 81,43% de Cd presente no efluente sintético. Segundo os estudos realizados pelos autores

para descobrir o mecanismo de remoção do Cd, observou-se características que descartam o processo de neutralização de cargas e que sugerem que a interação via adsorção exerce o principal papel na interação com o Cadmio.

Pu et al. (2020) analisaram o biofloculante à base de polissacarídeo BM2 extraído do caldo de fermentação do *Bacillus megaterium* PL8 que fora isolada das folhas da *Camellia assamica*. No estudo, o floculante foi testado num efluente sintético contendo 100 ppm de Pb^{+2} , de Zn^{+2} e Ni^{+2} . Segundo o estudo, a molécula extraída do *Bacillus megaterium* retirou 82,64% de Pb^{+2} , 51,82% de Zn^{+2} e 33% de Ni^{+2} . A habilidade de remoção de metais da BM2 pode ser atribuída pela presença de grupos funcionais, como o grupo carboxila, amino e hidroxila, capazes de interagir com os íons metálicos ao longo da estrutura do composto. Os autores relatam que há formação de flocos cujo tamanho ficam na faixa de 6,37 μm e 33,87 μm .

4.3 Alginato

Tian et. al. (2020) avaliaram um novo floculante anfotérico a base de alginato de sódio, em que o grupo catiônico $-N^+(CH_3)_3$ é introduzido ao longo da cadeia polimérica. Por meio de reação do alginato de sódio com 3-cloro-2-hidróxilpropiltrimetil cloreto de amônia sob meio alcalino os autores obtiveram o floculante a base de alginato modificado. Para a análise da eficácia da molécula, utilizaram um efluente sintético contendo Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} e Hg^{+2} . No estudo, o alginato de sódio com 3-cloro-2-hidróxilpropiltrimetil cloreto de amônia na razão molar 1:4 atingiu uma remoção de 92,32% de Pb^{+2} em pH igual a 5,5. O mecanismo de floculação da molécula é principalmente através da neutralização de cargas e entre a interação entre grupos catiônicos $-N^+(CH_3)_3$ e as partículas coloidais do floculante a base de alginato, até formarem flocos capazes de serem sedimentados.

López Maldonado et al. (2017) estudaram a performance de dois floculante que combinam quitosana com o poli(ácido acrílico) e o alginato para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. No trabalho, os compostos estudados foram nomeados de complexos interbiopolieletrólitos não estequiométricos sustentáveis (CIBPENSs). Nesse estudo utilizaram uma solução de $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ e $Cr(NO_3)_3$ em água Milli-Q como efluente. Os resultados obtidos pelo complexo quitosana e alginato foram a remoção de 99,55% de Ca^{+2} , 99,45% de Cr^{+2} , 98,72% de Cu^{+2} , 98,54% de Pb^{+2} , 85,93% de Ni^{+2} , 81,18% de Zn^{+2} e 75,64% de Cd^{+2} em pH igual a 4 enquanto que o complexo entre quitosana e poli(ácido acrílico) atingiu 99,20% Cu^{+2} , 99,00% Ca^{+2} , 98,72% Cr^{+2} , 90,56% Ni^{+2} , 88,83% Zn^{+2} , 79,58% Cd^{+2} , 32,16% Pb^{+2} em pH igual 4,5. Ambos floculantes removeram os metais pesados através do processo de coagulação-floculação, no qual ocorre primeiro a neutralização das cargas e depois a formação de flocos cujos tamanhos variaram entre 3 μm e 50 μm para o complexo alginato e quitosana e um floco com tamanho de 23 μm para o complexo de quitosana e o poli(ácido acrílico).

4.4 Pectina

Ibarra Rodríguez et al. (2017) testaram a pectina extraída da planta nopal (*Opuntia ficus-indica*) no tratamento de efluentes contaminados com metais. Para o estudo, utilizou-se uma solução contendo 541,00 mg/L de $Cu(NO_3)_2$, 701,28 mg/L de $Pb(NO_3)_2$, 542,42 mg/L de $Ca(NO_3)_2$, 344,14 mg/L de $Zn(NO_3)_2$, 399,66 mg/L de $Cd(NO_3)_2$, 1457,54 mg/L de $Ni(NO_3)_2$ e 1307,44 mg/L de $Cr(NO_3)_3$. Os resultados obtidos nos testes foram a remoção 44% de Cd, 99% de Ca, 99% de Cu, 98% de Cr, 90% de Ni, 67% de Pb e 99% de Zn. Os autores não conseguiram

observar o fenômeno de coagulação-floculação por conta da sedimentação, cuja taxa foi de 14,19 mm/h dos flocos com uma porcentagem de clarificação de 62,20% T/h. Segundo o trabalho, o tratamento de 1 m³ de efluente contaminado com metal pesado custa 16,04 U\$, correspondendo ao custo da pectina e da eliminação do lodo.

4.5 Lignina

López Maldonado et al. (2020) avaliaram as ligninas extraídas do café (*Arabica*) e dos resíduos da *Typha domingensis* como floculante sustentável para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados. Os autores utilizaram uma solução contendo 300 mg/L Ca(NO₃)₂, 300 mg/L Zn(NO₃)₂, 300 mg/L Cd(NO₃)₂, 300 mg/L Cu(NO₃)₂, 300 mg/L Ni(NO₃)₂, 300 mg/L Pb(NO₃)₂, 300 mg/L Cr(NO₃)₃ em água Milli-Q, resultando uma concentração global de íons metálicos de 2100 mg/L de M⁺, em pH igual a 5,0 como efluente de teste. A lignina do café com 57 mg/L atingiu a remoção de 100% de Cr, 99,98% de Zn, 99,92% de Pb e 98,40% de Ni enquanto que a lignina da *Typha domingensis* alcançou com 86 mg/L, em uma dose muito maior, a remoção de 100% de Cr, 99,85% de Pb, 90,53% de Ni e 90,16% de Zn. Conforme é descrito no trabalho, a lignina do café e da tule formam complexos com os metais pesados que criam um microambiente com diferentes características hidrofóbicas e tamanho de complexos, até formarem grandes flocos que conseguem sedimentar no leito. Em um efluente industrial real, em que há a mistura entre íons metálicos perigosos e materiais orgânicos, observou-se que o fenômeno de complexação-coagulação-floculação é afetado com a presença de compostos orgânicos, tornando-o menos eficaz.

5 Discussão e Considerações

Analisando os resultados dos trabalhos científicos selecionados, observou-se que os floculantes naturais provenientes de matrizes renováveis podem ser utilizados como sequestrantes de metais no tratamento de efluentes contaminados com metais pesados.

Durante a pesquisa, foram encontradas diversas moléculas de matrizes renováveis que podem atuar como agente floculante, porém apenas vinte e três substâncias mostraram ser capazes de atuar na retenção de metais pesados. Grande parte dessas moléculas são derivadas da quitosana, do alginato, da lignina e da pectina. Os autores que trabalharam com os derivados desses quatro tipos principais de moléculas tentaram corrigir alguma característica negativa ou potencializar alguma propriedade positiva que elas tinham. Exceto os biofloculantes não tinham um reagente principal em comum, a única característica similar é que eles são produzidos por microrganismos, sendo que até os próprios microrganismos são diferentes.

Nos estudos foram abordados nove metais pesados, que são: arsênio, cálcio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel e zinco. Foi visto que em cada um destes metais, pelo menos um dos 23 floculantes naturais avaliados consegue atuar. Ainda, alguns dos floculantes atuam em mais de um destes metais.

Comparando os resultados de cada trabalho utilizado nesse estudo, ordenou-se os floculantes derivados das cinco principais macromoléculas que têm altas taxas de remoção e também os melhores floculantes para remoção de cada um dos nove metais pesados e para melhor visualização, organizou-se em tabelas.

Na Tabela 3 até 7, serão apresentados os desempenhos das substâncias derivadas de cada umas das principais macromoléculas em ordem decrescente de melhor desempenho de retenção de metais pesados. Ressalta-se que cada autor teve metodologia, concentrações iniciais de metais pesados e quantidades de floculantes distintas.

Tabela 3 – Resultados de todos os derivados da quitosana, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.

Derivado da Quitosana	Metal Pesado	Concentração	Retenção do Metal	Autor
Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Cu	Não Informado	99,20%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Quitosana e Carbono Ativo	Zn	11,75 mg/L	99,14%	(ARROUB; HSISSOU; ELHARFI, 2020)
Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Ca	Não Informado	99,00%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Cr	Não Informado	98,72%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Poli(ácido itacônico-b-quitosana) revestido com partículas magnéticas	Ni	Não Informado	98,30%	(LIU et al., 2018)
Quitosana e Carbono Ativo	Cu	6,25 mg/L	96,80%	(ARROUB; HSISSOU; ELHARFI, 2020)
N-(2-Carboxietil) Quitosana	Cu	84 mg/L	94,00%	(BRATSKAYA et al., 2009)
N-(2-Carboxietil) Quitosana	Ni	70 mg/L	94,00%	(BRATSKAYA et al., 2009)
N-(2-Carboxietil) Quitosana	Zn	46 mg/L	94,00%	(BRATSKAYA et al., 2009)
Quitosana-b-Poli(N-Vinilcaprotolactama)	Cd	100 mg/L	92,50%	(HERMOSILLO-OCHOA; PICOS-CORRALES; LICEA-CLAVERIE, 2021)
Quitosana-b-(Poli(N-Vinilcaprotolactama); Poli(ácido acrílico))	Cd	100 mg/L	92,50%	(HERMOSILLO-OCHOA; PICOS-CORRALES; LICEA-CLAVERIE, 2021)
Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Ni	Não Informado	90,56%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Zn	Não Informado	88,83%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Cd	Não Informado	79,58%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Quitosana revestida com partículas magnéticas	Ni	Não Informado	74,60%	(LIU et al., 2018)

Tabela 3 – Resultados de todos os derivados da quitosana, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.

(conclusão)

Derivado da Quitosana	Metal Pesado	Concentração	Retenção do Metal	Autor
Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Pb	Não Informado	32,16%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)

Tabela 4 – Resultados de todos os biofloculantes, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.

Biofloculantes	Metal Pesado	Concentração	Retenção do Metal	Autor
Biofloculante produzido por bactéria isolada de resíduos de porcos	As	2 mg/L	99,20%	(GUO; CHEN, 2017)
Polissacarídeo extraído do caldo de fermentação da bactéria <i>Paenibacillus polymyxa</i> CCTCC M206017	Pb	100 mg/L	98,00%	(HUANG et al., 2019)
Exopolissacarídeo produzido pela <i>Nocardiopsis dassonvillei</i> (MH900216)	Cr	10 mg/mL	89,40%	(RAJIVGANDHI et al., 2022)
Biofloculante produzido pela <i>Nocardiopsis sp.</i> GRG 3 (KT235642)	Cr	Não Informado	85,90%	(RAJIVGANDHI et al., 2021)
Biofloculante produzido pela <i>Pseudomonas sp.</i> GO2	Cd	40 mg/L	85,30%	(FENG et al., 2022)
Exopolissacarídeo produzido pela <i>Nocardiopsis dassonvillei</i> (MH900216)	Cd	10 mg/mL	85,20%	(RAJIVGANDHI et al., 2022)
Polissacarídeo BM2 produzido pela <i>Bacillus megaterium</i> cepa PL8	Pb	100 ppm	82,64%	(PU et al., 2020)
Biofloculante produzido pela <i>Nocardiopsis sp.</i> GRG 3 (KT235642)	Cd	Não Informado	81,90%	(RAJIVGANDHI et al., 2021)
Biofloculante produzido pela <i>Stenotrophomonas maltophilia</i> ZC-06	Cd	0,01 g/L	81,43%	(CHEN et al., 2016)
Biofloculante produzido pela <i>Pseudomonas sp.</i> GO2	Pb	20 mg/L	80,70%	(FENG et al., 2022)
Biofloculante produzido pela <i>Pantoea sp.</i>	Pb	100 mg/L	80,50%	(AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019)
Exopolissacarídeo produzido pela <i>Nocardiopsis dassonvillei</i> (MH900216)	Pb	10 mg/mL	75,60%	(RAJIVGANDHI et al., 2022)
Biofloculante produzido pela <i>Nocardiopsis sp.</i> GRG 3 (KT235642)	Pb	Não Informado	74,70%	(RAJIVGANDHI et al., 2021)
Biofloculante produzido pela <i>Pseudomonas koreensis</i>	Pb	100 mg/mL	73,70%	(AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019)
Biofloculante produzido pela <i>Pantoea sp.</i>	Cr	100 mg/mL	52,50%	(AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019)
Biofloculante produzido pela <i>Nocardiopsis sp.</i> GRG 3 (KT235642)	Hg	Não Informado	51,90%	(RAJIVGANDHI et al., 2021)
Polissacarídeo BM2 produzido pela <i>Bacillus megaterium</i> cepa PL8	Zn	100 ppm	51,82%	(PU et al., 2020)
Exopolissacarídeo produzido pela <i>Nocardiopsis dassonvillei</i> (MH900216)	Hg	Não Informado	51,40%	(RAJIVGANDHI et al., 2022)

Tabela 4 – Resultados de todos os biofloculantes, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.

Biofloculantes	Metal Pesado	Concentração	Retenção do Metal	Autor
Biofloculante produzido pela <i>Pantoea sp.</i>	Cd	100 mg/mL	51,20%	(AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019)
Biofloculante produzido pela <i>Pseudomonas koreensis</i>	Cd	100 mg/mL	48,50%	(AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019)
Heteropolissacarídeo BP50-2 oriundo da casca de banana	Pb	Não Informado	42,72%	(MA et al., 2022)
Biofloculante produzido pela <i>Pseudomonas koreensis</i>	Cr	100 mg/mL	42,50%	(AYANGBENRO; BABALOLA; AREMU, 2019)
Polissacarídeo BM2 produzido pela <i>Bacillus megaterium</i> cepa PL8	Ni	100 ppm	33,00%	(PU et al., 2020)
Heteropolissacarídeo BP50-2 oriundo da casca de banana	Cu	Não Informado	31,59%	(MA et al., 2022)
Heteropolissacarídeo BP50-2 oriundo da casca de banana	Ni	Não Informado	24,61%	(MA et al., 2022)
Heteropolissacarídeo BP50-2 oriundo da casca de banana	Cr	Não Informado	19,00%	(MA et al., 2022)

Tabela 5 – Resultados de todos os derivados do alginato, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.

Derivado do Alginato	Metal Pesado	Concentração	Retenção do Metal	Autor
Alginato de Sódio-Quitossana	Ca	Não Informado	99,55%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Alginato de Sódio-Quitossana	Cr	Não Informado	99,45%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Alginato de Sódio-Quitossana	Cu	Não Informado	98,72%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Alginato de Sódio-Quitossana	Pb	Não Informado	98,54%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Alginato de Sódio com Cloreto de 3-Cloro-2-Hidroxipropiltrimetil Amônio	Pb	Não Informado	92,32%	(TIAN et al., 2020)
Alginato de Sódio-Quitossana	Ni	Não Informado	85,93%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Alginato de Sódio-Quitossana	Zn	Não Informado	81,18%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Alginato de Sódio-Quitossana	Cd	Não Informado	75,64%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)

Tabela 6 – Resultados de todos os derivados da lignina, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.

Derivado da Lignina	Metal Pesado	Concentração	Retenção do Metal	Autor
Lignina <i>Arábica</i>	Cr	300 mg/L	100,00%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina <i>Typha domingensis</i>	Cr	300 mg/L	100,00%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina <i>Arábica</i>	Pb	300 mg/L	99,98%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina <i>Arábica</i>	Zn	300 mg/L	99,92%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina <i>Typha domingensis</i>	Pb	300 mg/L	99,85%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina <i>Arábica</i>	Ni	300 mg/L	98,40%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina <i>Typha domingensis</i>	Ni	300 mg/L	90,53%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina <i>Typha domingensis</i>	Zn	300 mg/L	90,16%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)

Tabela 7 – Resultados da pectina, organizados por ordem decrescente de retenção de metal pesado.

Derivado da Pectina	Metal Pesado	Concentração	Remoção de Metal	Autor
Pectina <i>Opuntia ficusindica</i>	Ca	542,42 mg/L	99,00%	(IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017)
Pectina <i>Opuntia ficusindica</i>	Cu	541 mg/L	99,00%	(IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017)
Pectina <i>Opuntia ficusindica</i>	Zn	344,14 mg/L	99,00%	(IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017)
Pectina <i>Opuntia ficusindica</i>	Cr	1307,44 mg/L	98,77%	(IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017)
Pectina <i>Opuntia ficusindica</i>	Ni	1457,54 mg/L	90,56%	(IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017)
Pectina <i>Opuntia ficusindica</i>	Pb	701,28 mg/L	67,83%	(IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017)
Pectina <i>Opuntia ficusindica</i>	Cd	399,66 mg/L	44,67%	(IBARRA-RODRÍGUEZ et al., 2017)

Como pode ser observado nas tabelas apresentadas, todas as macromoléculas possuem pelo menos uma molécula derivada que alcançou um desempenho de remoção de metal pesado próximo da remoção completa, ou acima de 99%. Destaca-se a lignina que tem cinco resultados acima de 99% de remoção, entre os oito resultados obtidos dos seus derivados, ela teve uma boa performance com cinco deles. Ressaltando que a lignina foi a única molécula a alcançar a remoção total de um metal pesado, mostrando ser muito eficaz na remoção de cromo quando avaliamos todos os resultados.

O resultado menos expressivo ficou para os biofloculantes naturais que alcançaram apenas uma remoção acima de 99%, porém foi a única macromolécula capaz de reter o arsênio e o mercúrio, ressaltando que o seu desempenho para o arsênio foi o maior comparado com os demais biofloculantes.

Como foi mencionado no início desse tópico, podemos também analisar com base nos dados estudados, quais são os melhores floculantes para cada um dos nove metais pesados. Os seus resultados de remoção estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados dos melhores floculantes.

Macromolécula	Moléculas Derivadas	Metal Pesado	Concentração	Retenção de Metal	Autor
Biofloculante	Biofloculante produzido por bactéria isolada de resíduos de porcos	As	2 mg/L	99,20%	(GUO; CHEN, 2017)
Alginato	Alginato de Sódio-Quitossana	Ca	Não Informado	99,55%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)

Tabela 8 – Resultados dos melhores flocculantes.

					(conclusão)
Macromolécula	Moléculas Derivadas	Metal Pesado	Concentração	Retenção de Metal	Autor
Quitosana	Quitosana-b-Poli(N-Vinilcaprotolactama)	Cd	100 mg/L	92,50%	(HERMOSILLO-OCHOA; PICOS-CORRALES; LICEA-CLAVERIE, 2021)
Quitosana	Quitosana-b-(Poli(N-Vinilcaprotolactama); Poli(ácido acrílico))	Cd	100 mg/L	92,50%	(HERMOSILLO-OCHOA; PICOS-CORRALES; LICEA-CLAVERIE, 2021)
Lignina	Lignina Arábica	Cr	300 mg/L	100,00%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina	Lignina Typha domingensis	Cr	300 mg/L	100,00%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Quitosana	Quitosana e Poli(ácido acrílico)	Cu	Não Informado	99,20%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2017)
Bioflocculante	Bioflocculante produzido pela Nocardiosis sp. GRG 3 (KT235642)	Hg	Não Informado	51,90%	(RAJIVGANDHI et al., 2021)
Lignina	Lignina Arábica	Ni	300 mg/L	98,40%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina	Lignina Arábica	Pb	300 mg/L	99,98%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)
Lignina	Lignina Arábica	Zn	300 mg/L	99,92%	(LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020)

Com base nos dados da Tabela 8, percebe-se que a lignina apresenta bom desempenho para quatro metais pesados, especialmente a lignina *Arábica* que conseguiu remover totalmente o cromo e também chegou próximo de remover por completo o níquel, o chumbo e o zinco. Os motivos apresentados pelos autores, justificando os bons resultados apresentados pelos bioflocculantes abordados na Tabela 8 são descritos abaixo.

O desempenho satisfatório da lignina é atribuído ao mecanismo de complexação-coagulação e flocculação. O tipo e a quantidade de monolignóis guaiacil-guaiacil e siringil-guaiacil e os seus grupos funcionais (OH, COOH e SO₂OH) conferem a molécula um caráter polieletrônico e macroquelante, podendo atingir os seguintes resultados: 21,7 g de íons metálicos removido/g de Lignina *Arábica* e 13,1 g de íons metálicos removido/g de Lignina *Typha domingensis* (LÓPEZ-MALDONADO et al., 2020).

A eficiência na remoção dos metais pesados pelos derivados da quitosana é justificado pela interação entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes nas moléculas (amino, hidroxila e carboxila) que sequestram os metais por múltiplas ligações (HERMOSILLO-OCHOA; PICOS-CORRALES; LICEA-CLAVERIE, 2021).

A alta remoção de As proporcionada pelo bioflocculante gerado das bactérias dos resíduos do porcos é justificada pela alta massa molar do composto, mais de 426 kD, e também pelos grupos polares existentes na estrutura que são capazes de fazer diversas ligações de Van der Waals, o que proporciona um efeito estabilizadores de flocos (GUO; CHEN, 2017).

O biofloculante produzido pela *Nocardiosis sp.* GRG 3 (KT235642) obteve bons resultados de retenção de Hg devido aos grupos funcionais existente na molécula e também graças às cargas elétricas presentes na superfície do polímero (RAJIVGANDHI et al., 2021).

Observou-se na maioria dos trabalhos que os grupos funcionais presentes nos floculantes naturais estudados (normalmente hidroxila, amino e carboxila) interagem com os íons metálicos dispersos através da adsorção ou do processo de quelação, incorporam-os nas suas estruturas moleculares e depois esses complexos íons-floculantes naturais interagem entre si, aglutinando-se até formarem flocos capazes de sedimentar. Ressalta-se que nem todos os compostos estudados neste trabalho irão agir do modo que fora descrito acima, esse foi o mecanismo mais frequente entre os floculantes naturais analisados.

Quanto à aplicação industrial dos floculantes naturais, em apenas quatro trabalhos os autores abordaram esse tópico e eles demonstram que os floculantes naturais tem potencial para serem produzidos e utilizados, porém ainda precisam ser aperfeiçoados. Por exemplo, os floculantes naturais da lignina apresentarem os melhores resultados comparados com os demais, porém eles performam bem apenas quando o efluente contém metais pesados. Em experimentos que tinham tanto metais pesados quanto compostos orgânicos, a performance dos floculantes decresceu, necessitando que haja mais estudos para melhorar o resultado dos derivados da lignina.

Além disso, ressalta-se que, na maioria dos trabalhos, utilizaram-se efluentes sintéticos que continham apenas metais pesados, podendo o resultado da remoção de metais pesados ser inferior em efluentes reais. Ainda, é importante pontuar que a produção de alguns floculantes ainda é bastante inviável tecnicamente e economicamente, como é no caso dos biofloculantes que dependem de diversos fatores para os microrganismos sintetizarem de forma eficiente os floculantes naturais.

Atualmente as estações de tratamento de efluentes tem que utilizar tanto floculantes quanto sequestrantes de metais para remover os metais pesados em efluentes contendo-os. Sendo assim, a utilização de uma molécula capaz de realizar as duas funções é bastante benéfica para o tratamento de efluentes contaminados com metais pesados, pois não há necessidade de adicionar dois reagentes no processo, gerando menos custos para operação.

Além disso, os principais compostos químicos empregados atualmente podem causar diretamente ou indiretamente malefícios para a sociedade e os compostos analisados vieram de matrizes renováveis e que não são prejudiciais à natureza e à saúde humana. A possibilidade de poder utilizar resíduos como matéria-prima para produção de floculantes é outra característica positiva desses químicos, pois agregar valor em materiais que são descartados, torna a cadeia produtiva cada vez mais eficiente e conectada e ajuda a diminuir a dependência da sociedade de utilizar compostos derivados do petróleo.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi realizado uma revisão na literatura para verificar quais são os principais flocculantes naturais capazes de tratar efluentes contaminados com metais pesados e também apontar aquele capaz de obter os melhores resultados de remoção com a maior variedade de metais pesados.

Embora seja difícil fazer a comparação direta dos estudos em função de haver divergências nas suas metodologias, cada trabalho usou um efluente teste diferente para avaliar a performance dos flocculantes naturais por exemplo, os resultados convergiram para obtenção dos principais flocculantes naturais no tratamento de metais pesados e também daquele que se destaca frente aos demais.

Segundo a literatura, as principais moléculas orgânicas de fontes renováveis e que não são prejudiciais à saúde humana e nem ao meio ambiente capazes de atuar como flocculantes em efluentes contaminados com metais pesados são os compostos derivados da quitosana, do alginato, da pectina, da lignina e os bioflocculantes moleculares.

Entre essas cinco moléculas, a lignina se destacou em relação às demais, pois apresentou resultados satisfatórios de remoção de metais pesados, sendo que todos os valores estão acima de 90% de remoção. Para esta molécula observou-se remoção completa de cromo. Destaca-se que a *Lignina Arabica* tem resultados superiores a 98% de remoção para o cromo, níquel, chumbo e zinco.

Contudo, esses flocculantes estão ainda numa fase inicial de desenvolvimento. Mais estudos devem ser realizados para aperfeiçoá-los para conseguirem remover os metais pesados presentes nos efluentes reais da mesma forma que performam em efluente sintéticos.

REFERÊNCIAS

ARROUB, H.; HSISSOU, R.; ELHARFI, A. Investigation of modified chitosan as potential polyelectrolyte polymer and eco-friendly for the treatment of galvanization wastewater using novel hybrid process. **Results in Chemistry**, v. 2, p. 100047, jan. 2020.

AYANGBENRO, A. S.; BABALOLA, O. O.; AREMU, O. S. Biofloculant production and heavy metal sorption by metal resistant bacterial isolates from gold mining soil. **Chemosphere**, v. 231, p. 113–120, set. 2019.

BRATSKAYA, S. YU. et al. Heavy metals removal by flocculation/precipitation using N-(2-carboxyethyl)chitosans. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 339, n. 1–3, p. 140–144, maio 2009.

BULATOVIC, S. M. Flocculants. Em: **Handbook of Flotation Reagents**. [s.l.] Elsevier, 2007. p. 81–86.

CHEN, H. et al. Removal of cadmium by biofloculant produced by *Stenotrophomonas maltophilia* using phenol-containing wastewater. **Chemosphere**, v. 155, p. 163–169, jul. 2016.

EL-GAAYDA, J. et al. Natural flocculants for the treatment of wastewaters containing dyes or heavy metals: A state-of-the-art review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 106060, out. 2021.

FENG, J. et al. Optimal production of biofloculant from *Pseudomonas* sp. GO2 and its removal characteristics of heavy metals. **Journal of Biotechnology**, v. 344, p. 50–56, jan. 2022.

GUO, J.; CHEN, C. Removal of arsenite by a microbial biofloculant produced from swine wastewater. **Chemosphere**, v. 181, p. 759–766, ago. 2017.

GYLIENÉ, O. et al. Decontamination of solutions containing EDTA using metallic iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2–3, p. 446–451, nov. 2008.

HERMOSILLO-OCHOA, E.; PICOS-CORRALES, L. A.; LICEA-CLAVERIE, A. Eco-friendly flocculants from chitosan grafted with PNVCL and PAAc: Hybrid materials with enhanced removal properties for water remediation. **Separation and Purification Technology**, v. 258, p. 118052, mar. 2021.

HO, Y. C. et al. Characterization of biopolymeric flocculant (pectin) and organic synthetic flocculant (PAM): A comparative study on treatment and optimization in kaolin suspension. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 4, p. 1166–1174, fev. 2010.

HUANG, J. et al. Enhancement of heavy metals removal by microbial flocculant produced by *Paenibacillus polymyxa* combined with an insufficient hydroxide precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, p. 880–894, out. 2019.

IBARRA-RODRÍGUEZ, D. et al. Capacity of ‘nopal’ pectin as a dual coagulant-flocculant agent for heavy metals removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 19–28, set. 2017.

- LI, S. et al. Intense removal of Ni (II) chelated by EDTA from wastewater via Fe³⁺ replacement–chelating precipitation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 159, p. 1082–1091, mar. 2022.
- LIU, B. et al. Rapid and efficient removal of heavy metal and cationic dye by carboxylate-rich magnetic chitosan flocculants: Role of ionic groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 181, p. 327–336, fev. 2018.
- LÓPEZ-MALDONADO, E. A. et al. Evaluation of the chelating performance of biopolyelectrolyte green complexes (NIBPEGCs) for wastewater treatment from the metal finishing industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 335, p. 18–27, ago. 2017.
- LÓPEZ-MALDONADO, E. A. et al. Chemical issues of coffee and Tule lignins as ecofriendly materials for the effective removal of hazardous metal ions contained in metal finishing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, p. 125384, out. 2020.
- LÓPEZ-MALDONADO, E. A.; OROPEZA-GUZMÁN, M. T. Nejayote biopolyelectrolytes multifunctionality (glucurono ferulauted arabinoxylans) in the separation of hazardous metal ions from industrial wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 423, p. 130210, nov. 2021.
- LUO, X. et al. Use of carbon dioxide to enhance the brine purification and flocculation performance of PAM flocculants. **Separation and Purification Technology**, v. 267, p. 118676, jul. 2021
- MA, X. et al. A polysaccharide-based bioflocculant BP50-2 from banana peel waste: Purification, structure and flocculation performance. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, p. 604–614, abr. 2022.
- NASROLLAHZADEH, M. et al. Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano)materials for sustainable water treatment: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 251, p. 116986, jan. 2021.
- PU, L. et al. Using a novel polysaccharide BM2 produced by *Bacillus megaterium* strain PL8 as an efficient bioflocculant for wastewater treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 374–384, nov. 2020.
- RAJIVGANDHI, G. et al. Enlightening the characteristics of bioflocculant of endophytic actinomycetes from marine algae and its biosorption of heavy metal removal. **Environmental Research**, v. 200, p. 111708, set. 2021.
- RAJIVGANDHI, G. et al. Effective removal of heavy metals in industrial wastewater with novel bioactive catalyst enabling hybrid approach. **Environmental Research**, v. 204, p. 112337, mar. 2022.
- SECKLER, Sidney. **Tratamento de Água - Concepção, Projeto e Operação de Estações de Tratamento**. [Digite o Local da Editora]: Grupo GEN, 2017. E-book. ISBN 9788595153851. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788595153851/>. Acesso em: 17 set. 2022.
- STALA, Ł.; ULATOWSKA, J.; POLOWCZYK, I. Copper(II) ions removal from model galvanic wastewater by green one-pot synthesised amino-hypophosphite polyampholyte. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, p. 129047, ago. 2022.
- TIAN, Z. et al. Preparation and flocculation performance study of a novel amphoteric alginate flocculant. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 141, p. 109408, jun. 2020.

YIN, Z. et al. Application of chitosan-based flocculants to harvest microalgal biomass for biofuel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, p. 111159, jul. 2021.