

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CAMPUS DE FREDERICO WESTPHALEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL - PPGCTA

Daniela Sartor

**PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS CATIÔNICOS ORGÂNICOS A
PARTIR DO AMIDO DE MILHO E DA FÉCULA DE BATATA PARA
UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA**

Frederico Westphalen, RS
2021

Daniela Sartor

**PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS CATIÔNICOS ORGÂNICOS A PARTIR DO
AMIDO DE MILHO E DA FÉCULA DE BATATA PARA UTILIZAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa De Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestra em Ciência e Tecnologia Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Arci Dirceu Wastowski

Coorientador: Prof. Dr. Genesio Mário da Rosa

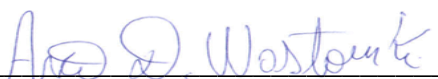
Frederico Westphalen, RS
2021

Daniela Sartor

**PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS CATIONICOS ORGÂNICOS A PARTIR DO
AMIDO DE MILHO E DA FÉCULA DE BATATA PARA UTILIZAÇÃO NO
TRATAMENTO DE ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa De Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestra em Ciência e Tecnologia Ambiental**.

Aprovada em 16 de novembro de 2021:



Arci Dirceu Wastowski, Dr. (UFSM)
(Presidente / Orientador)

Genesio Mário da Rosa, Dr. (UFSM)
(Co-Orientador)



Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)



Daniel Ricardo Arsand, Dr. (IFSul)

Frederico Westphalen, RS
20211

RESUMO

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS CATIÔNICOS ORGÂNICOS A PARTIR DO AMIDO DE MILHO E DA FÉCULA DE BATATA PARA UTILIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

AUTORA: Daniela Sartor

ORIENTADOR: Prof. Dr. Arci Dirceu Wastowski

Este trabalho consiste em transformar o amido de milho e a fécula de batata em polímeros catiônicos orgânicos por meio do processo de cationização e avaliar o desempenho deste como um novo floculante catiônico para uso no tratamento de água, quanto a remoção de turbidez e cor. As reações de cationização foram realizadas através da eterificação no amido, realizado com o uso do reagente cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHPTAC) e tratados com etanol 25%. Através do equipamento *Jar test*, foi possível simular os processos de coagulação, floculação e sedimentação. Concluiu-se que as condições examinadas de eterificação de amido garantiram a preparação de amidos catiônicos com o grau de substituição predefinido ($DS = 0,069-0,107$). O uso de amidos catiônicos (milho e batata) como floculantes de água, na remoção de cor e turbidez remanescente das águas brutas em escala laboratorial, demonstraram desempenho de eficiência, ocorrendo formação de flocos com tamanho suficiente para serem removidos com eficiência pelo mecanismo de agregação, podendo serem utilizados como floculantes de água.

Palavras-chave: Amidos catiônicos. Eterificação. Floculantes orgânicos. Tratamento de água

ABSTRACT

PREPARATION OF ORGANIC CATIONIC POLYMERS FROM CORN STARCH AND POTATO STARCH FOR USE IN WATER TREATMENT

AUTHOR: Daniela Sartor

ADVISOR: Prof. Dr, Arci Dirceu Wastowski

This work consists in transforming corn starch and potato starch into organic cationic polymers by means of the cationization process and to evaluate its performance as a new cationic flocculant for use in water treatment, regarding turbidity and color removal. The cationization reactions were carried out through etherification on the starch, carried out with the reagent 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride (CHPTAC) and treated with 25% ethanol. Using the Jar test equipment, it was possible to simulate the coagulation, flocculation and sedimentation processes. It was concluded that the examined conditions of starch etherification guaranteed the preparation of cationic starches with the predefined degree of substitution ($DS = 0.069-0.107$). The use of cationic starches (corn and potato) as water flocculants in the removal of remaining color and turbidity from raw water on a laboratory scale demonstrated efficient performance, with the formation of flocs of sufficient size to be removed efficiently by the aggregation mechanism, and can be used as water flocculants.

Keywords: Cationic starches. Etherification. Organic flocculante. Water treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas moleculares: (a) unidades de glicose, (b) amilose e (c) amilopectina.....	15
Figura 2. Esquema de reação geral da síntese catiônica de amido com CHPTAC na presença de NaOH como catalisador.....	20
Figura 3. Mecanismo de reação do amido geral com CHTPAC ou GTMAC.....	22
Figura 4 Posições dos sítios reacionais de substituição nas hidroxilas dos carbonos C2 (carbono 2), C3 (carbono 3) e C6 (carbono 6) na unidade de anidroglicose.....	25
Figura 5 Esquema de amido cationizado indicando o grupo cloreto de hidroxipropiltrimetilamônio.....	27
Figura 6 devido à força de van der Waals e repulsão devido à força eletrostática ou da dupla camada	35
Figura 7 Esquema da cationização e derivatização do amido	41
Figura 8 Esquema do tratamento após derivatização do amido	42
Figura 9 Filtração após ensaio de <i>jar test</i>	51
Figura 10 Ensaio de floculação com amido de milho cationizado.....	52
Figura 11 Ensaio de floculação com amido de milho puro	54
Figura 12 Ensaio de floculação com fécula de batata cationizada	55
Figura 13 Ensaio de floculação com fécula de batata pura	56
Figura 14 Ensaio de coagulação com Sulfato de alumínio	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. Propriedades da preparação de amido a partir de diferentes formas de modificação.....	16
Tabela 3. Lista de reagentes, condições e principais resultados encontrados na literatura para a síntese de amidos catiônicos	21
Tabela 1 Tabela de padrão organoléptico de potabilidade.	33
Tabela 4 Concentrações e tempos avaliados.....	40
Tabela 5 Equipamentos para detecção de parâmetros utilizados nas análises	45
Tabela 6 Valores da concentração de nitrogênio (N) e grau de substituição (DS)....	48
Tabela 7 Parâmetros alcalinidade, pH e temperatura dos ensaios com amido de milho.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGU	Anidroglicose
CHPTAC	Cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio
DS	Grau de substituição, do inglês
DP	Grau de polimerização, do inglês
<i>E. coli</i>	Escherichia coli
EPTAC	Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio
GTMAC	Cloreto de glicidil trimetil amônio
NTU	Unidade de turbidez nefelométrica
QUAB 151	Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio
QUAB 188	Cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio
RPM	Rotação por minuto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1. OBJETIVOS	10
1.1.1. Objetivo Geral	10
1.1.2. Objetivos Específicos	10
2. REVISÃO DE LITERATURA	11
2.1. COAGULANTES / FLOCULANTES	11
2.2. AMIDO.....	14
2.2.1. Aplicações de amidos cationizados	18
2.3. SÍNTESE DE AMIDO CATIÔNICO UTILIZANDO CHPTAC.....	19
2.3.1. Mecanismos de reação do amido com CHPTAC	21
2.3.2. O grau de substituição (DS) do amido	24
2.4. AMIDO CATIÔNICO NO USO COMO FLOCULANTE DE COLÓIDES.....	28
2.5. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS NATURAIS E TRATADAS	30
2.5.1. Turbidez	30
2.5.2. Cor	31
2.5.3. Temperatura	31
2.5.4. Alcalinidade, acidez e pH	31
2.6. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA.....	32
2.6.1. Coagulação e floculação	33
2.6.2. Mecanismos de coagulação	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDOS CATIÔNICOS	39
3.1.1. Técnica de cationização do amido	39
3.1.2. Tratamento após derivatização	41
3.2. ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE AMIDO CATIÔNICO	43
3.3. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO	43
3.3.1. Floculantes e coagulante	43
3.3.2. Parâmetros de controle	44
3.3.3. Procedimentos utilizados nos ensaios	45
4. RESULTADOS	47
4.1. ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE AMIDO CATIÔNICO	47
4.1.1. Grau de substituição	48
4.2. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO	50
5. CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS	60
APÊNDICE A - ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DA FÉCULA DE BATATA	70
APÊNDICE B - ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO AMIDO DE MILHO	71
APÊNDICE C - TABELAS COM DADOS OBTIDOS NO JAR TEST	72

1.INTRODUÇÃO

O ser humano é vitalmente dependente, em todos os aspectos da vida, de água. A magnitude do crescimento populacional e do uso imprudente dos recursos naturais para o desenvolvimento econômico vem causando, por décadas, insuficiência dos recursos hídricos com qualidade das águas (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; MATHURAM; MEERA; VIJAYARAGHAVAN, 2018).

As águas do modo que se apresentam no meio ambiente possuem substâncias dissolvidas ou coloidais e suspensões gasosas causadas pelas condições geológicas locais, da vegetação e do clima atuante, além da ação antrópica, desta forma atribuindo ao corpo hídrico características impróprias para a ingestão (DALTRO FILHO, 2004).

Para que a demanda da água destinada ao consumo humano atenda os padrões nacionais de saúde, na maior parte das vezes, é necessário realizar tratamento de água, tendo como principal tarefa a produção de água segura, biológica e quimicamente, para consumo humano e aplicável em termos de odor, aparência, sabor e esterilização (ABDO et al., 2020; HUANG et al., 2016).

O processo de tratamento para a produção de água potável depende da qualidade da fonte de água bruta, porém, os processos tecnológicos tradicionais mais utilizados incluem coagulação, seguida de floculação, sedimentação, filtração e desinfecção (HUANG et al., 2016).

A clarificação da água ocorre com a remoção efetiva da turbidez que pode ser obtida pela adição de um coagulante. Rotineiramente de forma popular, são utilizados coagulantes à base de metais inorgânicos, por serem de fácil manejo e baixos custos, porém como consequências, os íons metálicos residuais oferecem riscos à saúde e costumam levar à poluição secundária e à geração de novos problemas ambientais. Recentemente, tem-se intensificado o foco de interesse no uso de coagulantes à base de polímeros naturais, devido à sua ampla disponibilidade, baixo custo, facilidade de uso e biodegradabilidade (ANDREICA; CHENG; MARIN, 2020; HUANG et al., 2016; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; WANG et al., 2013).

Dos materiais de origem vegetal promissores quanto ao uso no tratamento de águas, tem-se o amido, devido ser um dos recursos orgânicos naturais mais abundantes do mundo, conferindo baixo preço, biodegradabilidade, propriedades

biológicas e adsorptivas únicas. No entanto, o uso do amido é frequentemente limitado por propriedades desfavoráveis, como baixa solubilidade em água e tendência de retrogradação. Para que ocorra melhoramento das propriedades do amido, são realizados melhoramentos através da modificação química, onde ocorre a substituição do grupo hidroxila (-OH) nas estruturas funcionais do amido nativo por introdução de diferentes grupos funcionais (CHEN et al., 2015; HAQ et al., 2019; HUIJBRECHTS et al., 2008).

Com o método de eterificação no amido, realizado com o uso do reagente cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio (CHPTAC), as estruturas das moléculas de amido são substituídas por grupos carregados positivamente de cátions de amônio quaternário (ABDO et al., 2020; WANG et al., 2013).

O presente trabalho de pesquisa teve como objetivo principal, transformar o amido de milho e a fécula de batata em polímeros catiônicos orgânicos por meio do processo de cationização, e utilizá-los em ensaios de coagulação para avaliar o desempenho destes como um novo polímero orgânico catiônico para uso no tratamento de água.

1.1.OBJETIVOS

1.1.1.Objetivo Geral

Transformar o amido de milho e a fécula de batata em polímeros catiônicos orgânicos por meio do processo de cationização e avaliar o desempenho destes como um novo floculante catiônico para uso no tratamento de água.

1.1.2. Objetivos Específicos

- I.Realizar reações de transformação químicas do amido de milho e da fécula de batata em um novo floculante orgânico catiônico por meio de reação de eterificação;
- II.Avaliar o desempenho e a eficiência dos amidos catiônicos (milho e batata) como floculante para uso no tratamento de água, na remoção de cor e turbidez.

2.REVISÃO DE LITERATURA

2.1.COAGULANTES / FLOCULANTES

Rotineiramente são utilizados coagulantes à base de metal inorgânico e floculantes à base de polímero sintético na realização da coagulação para o tratamento de águas, como o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato ferroso (FeSO_4) e polialumínio cloreto ($\text{Al}_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{3n-m}$), ambos são de fontes naturais, finitas e para serem extraídos geram impactos ambientais negativos (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; LIU et al., 2019).

Coagulantes metálicos passam por uma etapa de hidrólise e os íons carregados positivamente ao entrarem em contato com água são liberados ao meio, ocorrendo a etapa de mistura rápida, onde ocorre o transporte das espécies hidrolisadas em contato com as impurezas (LIMA; ROLLEMBERG, 2020).

Dentre os principais desafios dos processos de tratamento de água por coagulação-floculação, ocorre a contaminação secundária da água potável, com traços de coagulantes poliméricos sintéticos tóxicos ou íons residuais de ferro e alumínio (RAMAVANDI, 2014).

Como principais desvantagens na utilização dos coagulantes inorgânicos a base de sais de alumínio e ferro, ocorre a concentração de elevado volume de lodo tóxico proveniente do decantador, provocando negativas consequências ambientais. Sulfato e / ou cloreto na água tratada aumenta a corrosividade do sistema de abastecimento. Os efeitos dos coagulantes sais residuais de alumínio, vem sendo estudados desde 1965, quando se relacionou com casos de demência posterior, resultados de vários estudos epidemiológicos e observações clínicas sugeriram que ocorre pelo menos 70% de correlações positivas entre a presença de alumínio na água potável e a doença Alzheimer (BRATBY, 2006; CHOY et al., 2014; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; RONDEAU et al., 2000; RUSS et al., 2020, 2020).

Outro grande problema provocado pela floculação através de polímeros sintéticos, é na limitação de reciclagem que eles proporcionam para o lodo formado no processo de sedimentação, provocando a não biodegradabilidade do mesmo, tendo como destino provável, aterro sanitário industrial (RAMAVANDI, 2014).

Os coagulantes inorgânicos são amplamente utilizados por serem de baixo custo e alta eficiência de coagulação, como o sal de alumínio e sais de ferro (ABDO et al., 2020; WANG et al., 2017). Apresentam alta sensibilidade ao pH da água, por consumirem alcalinidade (reação química entre o coagulante metálico ácido e bicarbonato de cálcio). Além disso, representam um risco de poluição secundária com a formação de grande quantidade gerada de lodo e o sal metálico residual afeta a segurança da água potável (CHEN et al., 2018; LIU et al., 2019).

Coagulantes a base de alumínio apresentam como vantagens a facilidade de manusear, a estabilidade, e são facilmente solúveis. Quando comparados aos coagulantes férricos oferece maior eficiência em doses mais baixa, tendo melhor eficiência na remoção de cor. Já os coagulantes a base de sais férricos apresentam maior eficiência na remoção de matéria orgânica e menor sensibilidade a mudanças de temperatura, quando comparado aos sais de alumínio (BRATBY, 2006; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Como principais desvantagens na utilização dos coagulantes inorgânicos a base de sais de alumínio e ferro, ocorre a concentração de elevado volume de lodo tóxico proveniente do decantador, provocando negativas consequências ambientais. Sulfato e/ou cloreto na água tratada aumenta a corrosividade do sistema de abastecimento. Os efeitos residuais dos coagulantes a base de sais de alumínio vêm sendo estudados desde 1965, quando se relacionou com casos de demência posterior, resultados de vários estudos epidemiológicos e observações clínicas sugeriram que ocorre pelo menos 70% de correlações positivas entre a presença de alumínio na água potável e a doença Alzheimer (BRATBY, 2006; CHOY et al., 2014; LEE; ROBINSON; CHONG, 2014; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010; RONDEAU et al., 2000; RUSS et al., 2020).

A remoção de sólidos também pode ser conseguida utilizando coagulantes à base de plantas representam uma opção renovável, não perigosa, degradável, potencialmente neutra em carbono, e estão recebendo maior atenção para substituir os coagulantes inorgânicos convencionais. É preferível a utilização de coagulantes naturais a base de polímeros ou polieletrólitos orgânicos do que sais metálicos como coagulantes, para a utilização no tratamento de água, uma vez que os coagulantes orgânicos não resultam em acumulação residual, não afetam a qualidade da água produzida e são economicamente melhores do que outros coagulantes e as cadeias

poliméricas já estão formadas quando colocadas em água (ABDO et al., 2020; LIMA; ROLLEMBERG, 2020; PAL; MAL; SINGH, 2005; SALEEM; BACHMANN, 2019).

Estes polímeros e polieletrólitos são testados diretamente como coagulantes, bem como podem ser modificados quimicamente para aumentar a eficiência. Após algumas modificações iônicas (catiônicas, aniônicas ou poli-iônicas) ou não iônicas de diversos pesos moleculares, estes coagulantes naturais derivados de vários componentes de planta, à base de polímeros e polieletrólitos apresentam um desempenho de coagulação notável, e podem ser usados como coagulante direto ou coagulante auxiliar em aplicações práticas. São utilizados como auxiliares de sais metálicos na coagulação, pois o uso de polímeros leva a uma maior densidade efetiva (densidade de flocos) e, assim, melhora a velocidade de sedimentação (ABDO et al., 2020; CHEN et al., 2015; KRENTZ et al., 2006; LIU et al., 2019; SALEEM; BACHMANN, 2019).

Dentre os coagulantes naturais, destacam-se os derivados de tanino. A empresa TANAC, com sede no estado do Rio Grande do Sul, desenvolveu o floculante a base de tanino extraído da casca da *Acacia mearnsii* (Acácia Negra), Tanfloc. Considerado um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, que atua em sistemas de partículas coloidais, neutralizando cargas e formando pontes entre estas partículas, sem alteração o pH da água tratada (TANAC S.A., [s.d.]).

Oladoja et al., (2017) estudou o uso do extrato de água da semente de *Magartheria discoidea*, como uma adequada e eficiente opção verde para remoção de turbidez do sistema aquoso. Os frutos contêm o polissacarídeo não iônico solúvel em água, conhecido como galactomananas como espécies coagulantes ativas, atuando por meio de adsorção e mecanismo de ponte na remoção da turbidez. Gerando um baixo volume de lodo que é facilmente filtrado.

Ramavandi (2014), extraiu o biocoagulante de *Plantago ovata*, no qual através de testes experimentais para clarificação da água turva de um rio, obteve remoção máxima de turbidez em água com pH <8, removendo mais de 95,6% de todas as concentrações iniciais de turbidez (50-300 NTU), obtendo satisfatória qualidade bacteriológica na água tratada.

Um coagulante polimérico orgânico eficaz e econômico, que é capaz de lidar com a crescente demanda, é desejável também para aplicação industrial. Porém, há relativamente poucos estudos e investigações sobre o emprego de substâncias orgânicas como coagulantes que demonstrem resultados satisfatórios na aplicação

em tratamento de água.

Dentre as plantas, a que mais é pesquisada como uso de coagulante natural, é a *Moringa oleífera*, dentre todas suas partes, a que recebe maior atenção são as sementes, devido à presença de uma proteína catiônica que pode ser utilizada com êxito no uso como coagulante. Por isso, são diversas as investigações a respeito da melhor extração do agente coagulante, usando diferentes tipos de solventes. Em pesquisa comparativa entre solventes, o coagulante extraído da *Moringa oleífera*, através de NaCl obteve a maior remoção de turbidez em relação ao NaOH e à água destilada. Reduzindo a turbidez da água bruta sintética de 500 NTU para 5 NTU (MUTHURAMAN; SASIKALA, 2014).

Em 1993, foi apresentado por Sutherland et al. o primeiro documento com os resultados de um ensaio em escala real (vazão de 16 m³/h), do uso de sementes trituradas da árvore *Moringa oleífera* substituindo o sulfato de alumínio como coagulante primário no tratamento de água, realizados em Thyolo, no sul do Malauí. Neste experimento foi observado um desempenho comparável.

Quando comparada as opções atuais de coagulantes inorgânicos com aqueles orgânicos e biodegradáveis, os ambientalmente corretos apresentam eficiência relativamente, mas baixa de remoção de turbidez, bem como as doses geralmente são mais elevadas e de vida útil curta, com extrações financeiramente inviável, o tornando praticamente impraticáveis aplicações em escala real (RAMAVANDI, 2014).

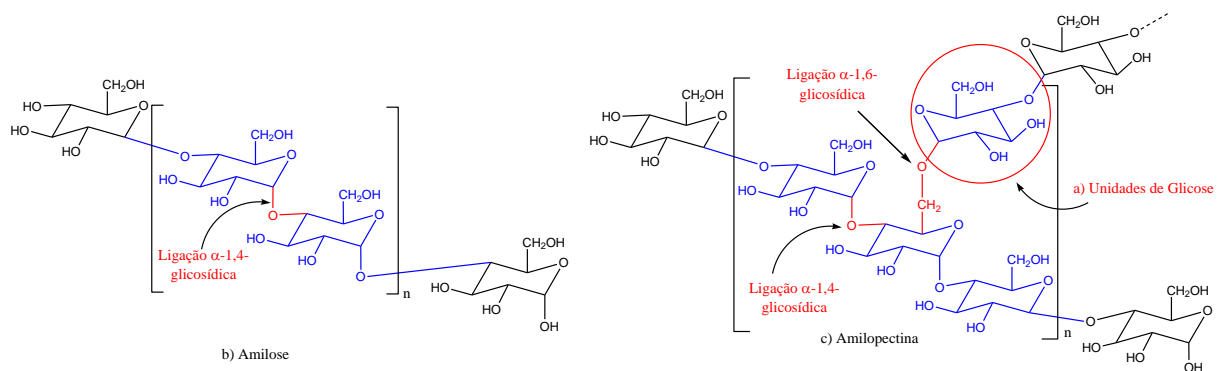
2.2.AMIDO

O amido é um polímero, homopolissacarídeo vegetal, composto por unidades de glicoses ligadas entre si por meio de ligações glicosídicas, sendo o polímero natural mais abundante da natureza, produzido através da fotossíntese e atuando como estoque de carbono de longo prazo, armazenado em endospermas e tecidos de sementes, fornecendo uma fonte de carboidrato para ser utilizado como principal fonte de energia. O amido, quando extraído de raízes ou tubérculos, é chamado de fécula. Os grânulos do amido têm diferentes tamanhos, formas, estruturas e depósitos químicos, formados por uma cadeia composta por duas diferentes estruturas, a amilose e a amilopectina (CHEN et al., 2015; HAQ et al., 2019; SILVA; ASSUMPÇÃO; VEGRO, 2000; TETLOW; BERTOFT, 2020).

A amilose é o componente poliglicano menor do amido e geralmente compreende aproximadamente 15 a 35% em peso do teor de carboidratos na maioria dos amidos. As moléculas de amilose são cadeias lineares, relativamente longas e estreitas de vários milhares de unidades de glicose (α -D-glicopirranose) unidas por cerca de 99% de glicosídeo em ligações alfa C-1 e C-4 (ligações α -1,4) e 1% de ligações α -1,6 variando conforme a fonte de amido. A amilose consiste em uma cadeia linear não ramificada com um grau de polimerização (DP) de 1.000 a até 10.000 unidades de anidroglicose (AGU), e tende a assumir conformação helicoidal (Figura 1) (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; NAWAZ et al., 2020; WASTOWSKI, 2018).

Amilopectina por sua vez, é uma das maiores moléculas da natureza, com peso molecular muito superior em uma proporção de 75-80% na composição, quando comparada a fração de amilose. Composta por unidades de glicose, altamente ramificadas, contendo cerca de 95% de pontos de ramificação, com ligações α -1,6 e 5% de ligações α -1,4 (Figura 1) (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; NAWAZ et al., 2020; PÉREZ; BERTOFT, 2010).

Figura 1. Estruturas moleculares: (a) unidades de glicose, (b) amilose e (c) amilopectina



Fonte: Adaptado de SANYANG et al. (2018); WILLFAHRT et al. (2019); ZHOU et al. (2010).

A molécula de amilopectina é consideravelmente maior que a amilose por ter um grau de polimerização (DP) que pode variar de 10.000 a até 1.000.000 unidades de anidroglicose (AGU). O peso molecular da amilopectina é cerca de 1000 vezes

maior que o peso molecular da amilose (ALCÁZAR-ALAY; MEIRELES, 2015; COPELAND et al., 2009; HAQ et al., 2019; NAWAZ et al., 2020; TETLOW; BERTOFT, 2020; WASTOWSKI, 2018)

O amido na forma como encontrada na natureza é altamente conhecido pelo baixo custo e apresentar excelentes propriedades biológicas, como biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade. Porém, o amido nativo tem aplicações limitadas por ser insolúvel em água resfriada, com tendência a retrógrado e perda de viscosidade. Portanto, para superar essas limitações, atender à crescente demanda, reduzir o custo das matérias-primas, reduzir a poluição ambiental e alcançar a inovação na utilização do amido, é modificado química, física ou geneticamente fim de torná-lo mais útil e aumentar sua aplicação (CHEN et al., 2015; HAQ et al., 2019; SUHAIMI; AHMAD; LAZIM, 2016; TETLOW; BERTOFT, 2020).

A presença de muitos grupos hidroxila no amido fornece locais mais reativos para a modificação química do amido, sendo a principal modificação que vem sendo executada e estudada desde o início do ano de 1940, realizada por meio da introdução de vários grupos funcionais na espinha dorsal do amido, como carboxila, acetila e hidroxipropila. Devido ao grande número de grupos hidroxila nas moléculas de amido, fornecendo os locais ativos para a modificação química, ampliando os horizontes dos pesquisadores. (TETLOW; BERTOFT, 2020).

A fonte de amido, as condições e métodos usados para a preparação da modificação, têm grande efeito e fornecem diferentes propriedades ao amido nativo que são realizadas de acordo com as finalidades desejadas, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades da preparação de amido a partir de diferentes formas de modificação

FORMAS DE MODIFICAÇÃO	PROPRIEDADES
Cross-linking	<ul style="list-style-type: none"> •Melhor estabilidade de congelamento-descongelamento e estabilidade de grânulos •Baixo poder de dilatação, solubilidade e entalpia de gelatinização •Maior calor e estabilidades de cisalhamento
Enxerto	<ul style="list-style-type: none"> •Fazendo um filme •Melhor biodegradabilidade e estabilidade térmica •Raio hidrodinâmico e volume hidrodinâmico mais altos

	<ul style="list-style-type: none"> •Maior absorção de água
Esterificação	<ul style="list-style-type: none"> •Mais resistente à umidade e termoplasticidade •Baixa estabilidade térmica e biodegradabilidade •Melhor compatibilidade
Eterificação	<ul style="list-style-type: none"> •Melhor estabilidade térmica e solubilidade •Melhor fluidez, permeabilidade e resistência
Oxidação	<ul style="list-style-type: none"> •Maior alvura, solubilidade, viscosidade e temperatura de gelatinização •Valores de entalpia mais baixos •Melhor absorção de água
Acidificação	<ul style="list-style-type: none"> •Melhor recuperação e solubilidade •Viscosidade de colagem mais baixa •Diminuição da entalpia de gelatinização
Dual	<ul style="list-style-type: none"> •Combinação de propriedades

Fonte: Adaptado de CHEN et al. (2015).

2.2.1. Aplicações de amidos cationizados

Entre os amidos com propriedades modificadas propositadamente, os amidos substituídos quimicamente, em particular os amidos catiônicos, são os de maior relevância para o complexo econômico moderno. Amidos catiônicos são importantes derivados industriais nos quais o amido recebe carga iônica positiva (VYMAZAL, 2007).

Convencionalmente, o amido catiônico pode ser obtido de várias maneiras (seco, úmido, extrusão) pela introdução de grupos funcionais com carga positiva (amônio, amino, imino ou fosfônio) na macromolécula de amido preparado pelas reações de eterificação, polimerização de enxerto ou esterificação de amido com a amina terciária e reagentes de sal de amônio quaternário, tais como cloreto de glicidil trimetil amônio (GTMAC), cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio ou cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio em condições de reação heterogêneas ou homogêneas (PRADO; MATULEWICZ, 2014; VYMAZAL, 2007).

O cloreto de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamônio, chamado pela sigla CHPTAC e comercialmente conhecido por QUAB 188. Já o cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio, chamado pela sigla EPTAC e comercialmente conhecido por QUAB 151 (FEIGENBAUM; BISCHOFF, 2009).

O amido cationizado tem suas propriedades funcionais altamente dependentes do método de produção, do tipo de grupo catiônico e do grau de substituição (DS) (RADOSTA et al., 2004; WANG; XIE, 2010).

Amido cationizado (com DS <0,2) é empregado em grandes quantidades como aditivo na fabricação de papel e papelão para aumentar a retenção de fibras e cargas, reduzir o processo de pulverização, melhorando a resistência da superfície e resistência à tração do papel, bem como a resistência à fratura, conseqüentemente reduzir a demanda de oxigênio biológico de efluentes de fábricas de celulose (BRATSKAYA et al., 2005b, 2008; PAL; MAL; SINGH, 2005, 2008; VYMAZAL, 2018).

A utilização de amidos catiônicos está localizado principalmente no campo da fabricação de papel (GHASEMIAN; GHAFFARI; ASHORI, 2012; LIM; LIANG; SEIB, 1992, 1992; LIU; YANG; YANG, 2015; SHARMA et al., 2020; TAJIK et al., 2018; VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019), como aditivos na fabricação de têxteis (HEBEISH et al., 2009; KHALIL; ALY, 2004; ZHANG et al., 2007), submetidos à

reação de benzilação, são anfifílicos apresentando propriedades tensoativas (HEINZE; RENSING; KOSCHELLA, 2007), na indústria de desaguamento de tubos geotêxteis (KHACHAN et al., 2014; ZHANG, 2001), na formulação de produtos cosméticos e farmacêuticos (HEINZE; HAACK; RENSING, 2004; KUO; LAI, 2007, 2009; TOMASIK; SCHILLING, 2004), para separação de biomassa microalgal (CHITTAPUN et al., 2020), na floculação de coloides (BRATSKAYA et al., 2005b, 2008; HAN; SOSULSKI, 1998; KOSTYK et al., 2019; KRENTZ et al., 2006; LEKNIUTE-KYZIKE et al., 2016; MATUSIAK; GRZĄDKA, 2020; PAL; MAL; SINGH, 2005, 2008; SABLEVICIENE et al., 2005; YOU et al., 2009), na remoção de íons metálicos (BAEK et al., 2007; LIN et al., 2012) e em óleos brutos de remoção de íons metálicos (WANG; YANG; XU, 2011), devido ao seu preço relativamente baixo, excelente desempenho, boa biodegradabilidade e biocompatibilidade (HEINZE; HAACK; RENSING, 2004; KHALIL; ALY, 2004; LIU; YANG; YANG, 2015; ZHANG, 2001).

2.3.SÍNTESE DE AMIDO CATIÔNICO UTILIZANDO CHPTAC

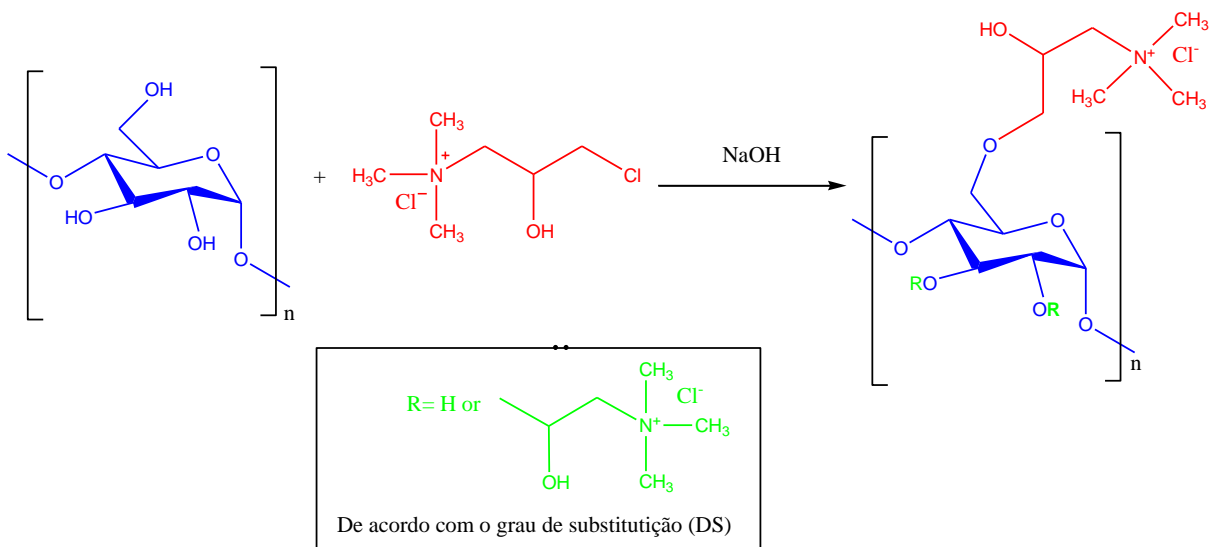
O amido catiônico é preparado por tratamento com cloreto de 2,3-hidroxiopropil trimetilamônio ou a forma mais estável de clorohidrina (CHPTAC, que é convertido no epóxido reativo sob as condições de reação altamente alcalina do amido) (CHIU; SOLAREK, 2009).

A reação mais utilizada na fabricação de amido catiônico em escala industrial é pela eterificação do amido com CHPTAC na presença de NaOH como catalisador (Figura 2), devido a versatilidade e robustez, o qual permite a derivatização de todos os tipos de polissacarídeos, tendo como vantagens, a alta velocidade, a compatibilidade com meios aquosos, o fato de não necessitar imperativamente de aquecimento e a possibilidade de modulação DS em uma ampla faixa de condições de reação variadas, aliado à baixa toxicidade dos produtos (LEKNIUTE-KYZIKE et al., 2016; PRADO; MATULEWICZ, 2014).

Os métodos convencionais de preparação de amido catiônico podem ser categorizados em processo úmido, processo seco, processo semi-seco, processo de pasta, processo de reação verde e processo de extrusão. Na última década, algumas estratégias inéditas também foram aprimoradas e utilizaram a radiação de micro-ondas.

Na reação de cationização do amido pelo método úmido, os grânulos são substituídos de forma homogênea, principalmente em regiões amorfas, enquanto no processo semi-seco as regiões externas dos grânulos são preferencialmente modificadas (PRADO; MATULEWICZ, 2014).

Figura 2. Esquema de reação geral da síntese catiônica de amido com CHPTAC na presença de NaOH como catalisador



Fonte: Autora.

Na literatura são encontradas diversas maneiras da utilização dos métodos para a síntese de diferentes amidos catiônicos, alterando além do método, as condições de temperatura, o tempo de reação, o solvente e a concentração de reagentes. A Tabela 2 apresenta um pequeno resumo da síntese de amidos catiônicos das principais referências literárias. No entanto, é muito difícil comparar os resultados apresentados uma vez que os solventes, as técnicas de síntese, as temperaturas, as agitações, as pressões, as concentrações e os tipos de amido são frequentemente diferentes (GILET et al., 2016).

Tabela 2. Lista de reagentes, condições e principais resultados encontrados na literatura para a síntese de amidos catiônicos

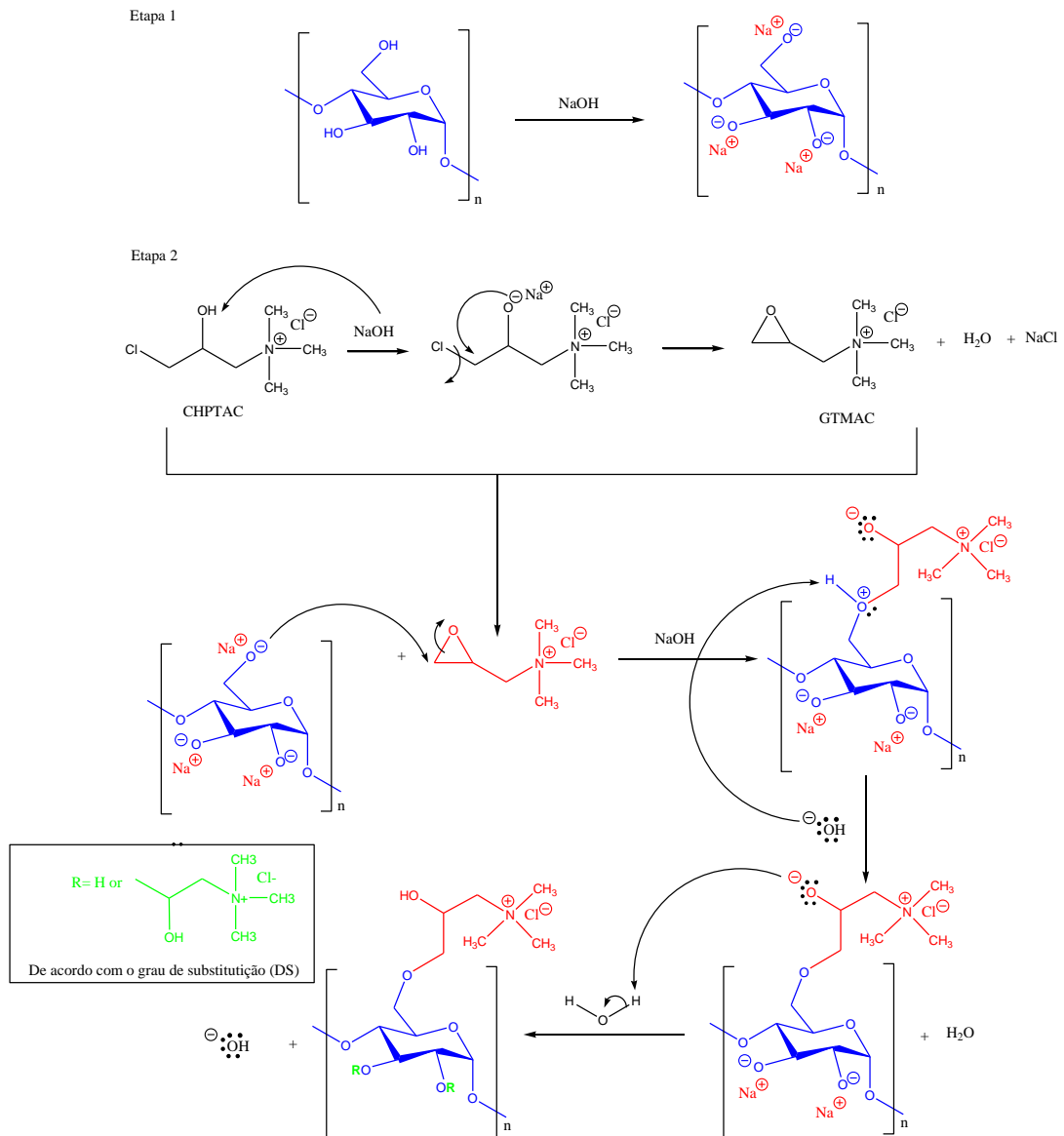
Tipo de amido	AGU:CHPTA C ou GTMAC:NaO H (relação molar)	Método de reação	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Solvente	DS	Referência (s)
Aveia	0,5:0,025:0,48	semi-seco	40	3	CaCl ₂ / CaOH ₂ / água	0,025	Lim; Liang; Seib, 1992
Batata	1:0,06:2,8	úmido	55	5	água/ NaCl	0,045	Litvyak, 2019
Ervilha	0,11:0,22:0,022	seco	60	6	2-propanol/ água	1,22	Heinze; Rensing; Koschella, 2007
Mandioca		úmido	60	6	dioxano/ NaOH	0,91	Chittapun et al., 2020
Milho ceroso	1:0,234:0,184	radiação por microondas	60 a 83	0,58	água	0,26	Lin et al., 2012
Milho	1:0,06:2,8	úmido	45	24	água/ NaCl	0,033	Litvyak, 2019
Trigo	7,09:1:1,75	extrusão	50-120	0-48	água	0,09	Valle; Colonna; Tayeb, 1991
Trigo	0,123:0,4:0,45	úmido	60	6	água	0,88	Heinze; Haack; Rensing, 2004

Fonte:..Autora.

2.3.1.Mecanismos de reação do amido com CHPTAC

A reação de cationização do amido é uma reação de substituição, que ocorre através do mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular SN² (HEINZE; HAACK; RENSING, 2004). A reação é catalisada por uma base, geralmente hidróxido de sódio NaOH. O esquema de reação geral do amido com CHTPAC ou GTMAC pode ser conferido na Figura 3.

Figura 3. Mecanismo de reação do amido geral com CHTPAC ou GTMAC



FONTE: Adaptação de Kong et al. (2015); Ribeiro et al. (2016); Wang et al. (2017); Wei; Cheng; Zheng (2008).

Etapa 1 a Figura 3 - fazem as fibras de amido incharem para aumentar a acessibilidade aos locais de reação, bem como a eficiência da reação, conforme relatado nas literaturas, nos processos de cationização do amido (WEI; CHENG; ZHENG, 2008), da celulose (ETALE et al., 2021; MORANTES et al., 2019), da

hemicelulose (BIGAND et al., 2013; RIBEIRO et al., 2016) e da lignina (KONG et al., 2015; MD NOOR et al., 2019; PEIL et al., 2020), com CHTPAC ou GTMAC.

Etapa 1 b Figura 3 - funcionam como um catalisador nesta reação para produzir GTMAC *in situ* a partir de CHPTAC; e

Etapa 2 Figura 3 - geram intermediários nucleofílicos a partir de grupos hidroxila da unidade D-anidroglicose AGU do amido. Este intermediário nucleofílico ataca o carbono do grupo epóxi altamente reativo no GTMAC através de uma reação de abertura do anel oxirano para produzir CHTPAC- fibras de amido inseridas.

A cationização prevalece sobre as reações colaterais em virtude do melhor contato entre os reagentes e melhor oportunidade para a colisão molecular. A reação, com temperatura mais elevada, acelera o processo de cationização, mas por outro lado aumenta e acelera a degradação do reagente de cationização CHPTAC e pode causar desnaturação da proteína na estrutura do amido. A proteína começa a sofrer desnaturação térmica e hidrólise quando a temperatura é cerca de 60-70 °C, o que pode exibir perda de solubilidade à agregação, diminuindo o grau de substituição (HEBEISH et al., 2009; LAPPALAINEN et al., 2015; LOZANO; MENDOZA; GARRIDO, 2013; MD NASIR; ABDULMALEK; ZAINUDDIN, 2020).

Durante o aquecimento da reação, a água penetra na região amorfa que é a mais acessível do grânulo -sendo mais substituída que a região cristalina-, resultando em hidratação e inchaço limitado. Na temperatura de gelatinização, o inchaço da fase amorfa (fase de penetração de água) acelera a ruptura da região cristalina. Este desenvolvimento pode ser atribuído ao poder de expansão dos grânulos de amido. O poder de intumescimento de todos os amidos aumenta à medida que a substituição aumenta (HUIJBRECHTS et al., 2008).

A eterificação química não induz mudanças significativas na forma dos grânulos de amido. Apenas podem ocorrer na reação pequenas modificações na superfície, resultando em uma superfície ligeiramente mais áspera e porosa, e uma pequena quantidade de exsudatos (HUIJBRECHTS et al., 2008).

Prado; Matulewicz (2014) observaram em seu experimento, com o uso de microfotografia eletrônica, que a mudança dos grânulos de amido ao serem cationizados ocorre, quanto mais alta a temperatura da reação, depressões, fraturas e rugas apareceram e aumentam. A 35 °C, os grânulos de amido catiônico diferem pouco em forma e tamanho dos iniciais, sendo observadas apenas pequenas

depressões e defeitos superficiais. A 45 °C em meio básico, a reação causou gelatinização do amido, sendo que os grânulos incharam muito e foram destruídos, sendo vistos grandes depressões até aberturas através dos grânulos e fragmentos finos de grânulos.

A gelatinização ocorre devido à quebra das ligações intermoleculares de hidrogênio no amido, que permitem uma absorção irreversível e progressiva da água, podendo explicar o aumento da temperatura de gelatinização pela possível quebra dessas ligações devido a um aumento da temperatura no processo de modificação (LOZANO; MENDOZA; GARRIDO, 2013).

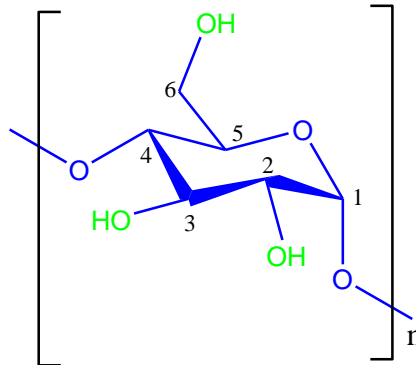
Bendoraitiene et al. (2006), indicam que a quantidade de água livre na mistura de reação também influencia na cationização do amido. A baixa quantidade de água evitou a cationização e a alta quantidade reduziu a eficiência da reação. Sendo assim, o aumento da quantidade de água diminuiu a despolimerização das cadeias de amido durante a cationização e rendem principalmente amidos cationizados menos solúveis.

2.3.2.O grau de substituição (DS) do amido

Os três grupos hidroxila livres do amido, associados aos carbonos 2, 3 e 6, possuem diferentes reatividades e estão indicados na Figura 4.

O grupo hidroxila (-OH) primário no C6 é o mais reativo e reage mais rapidamente do que os grupos hidroxilas secundários em C2 e C3, devido aos impedimentos estéricos e eletrônicos (XU; MILADINOV; HANNA, 2004). Este fato pode justificar o maior grau de substituição do amido com baixo teor de amilose. O grupo hidroxila primário localizado na superfície exterior das moléculas de amido reage rapidamente com os grupos derivatizantes, enquanto que os dois grupos hidroxilas secundários localizados na superfície interior do amido formam ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da unidade de glicose vizinha, encontrando-se menos acessíveis à eterificação (SHRESTHA; HALLEY, 2014). Entre os dois grupos hidroxilas secundários, em C2 a hidroxila é mais reativa do que o C3, uma vez que o C2 está mais próximo ao hemiacetal e mais ácido que o último (SHRESTHA; HALLEY, 2014; XU; MILADINOV; HANNA, 2004).

Figura 4 Posições dos sítios reacionais de substituição nas hidroxilas dos carbonos C2 (carbono 2), C3 (carbono 3) e C6 (carbono 6) na unidade de anidroglicose



Fonte: Autora.

O grau de substituição (DS) é igual a 1 se apenas uma hidroxila na anidroglicose (AGU) do amido for cationizada. Porém, o amido, sendo um polímero extenso de cadeia linear com um grande número de grupos hidroxila, destas, apenas três por unidade de AGU, o valor máximo de DS é, portanto, igual a três (WANG; XIE, 2010).

A característica importante do amido catiônico é DS, e o valor máximo teórico de DS do amido catiônico pode ser 3. No entanto, na prática, é difícil obter amido catiônico com DS superior a 1,1 em uma etapa de reação de cationização aquosa (HEINZE; HAACK; RENSING, 2004). Para a síntese de amido catiônico de DS superior, é necessário o uso de solventes orgânicos ou a realização da reação em mais de uma etapa (BENDORAITIENE; LEKNIUTE-KYZIKE; RUTKAITE, 2018; HEINZE; HAACK; RENSING, 2004; PI-XIN et al., 2009).

Para controlar o DS, a razão molar da unidade de reagente de cationização: monossacarídeo, a razão molar de NaOH: reagente de cationização, o volume médio, a temperatura e o tempo de reação podem ser variados. Em geral, observa-se que um aumento no reagente cationizante produz um aumento no DS, isso pode ser explicado em termos de maior disponibilidade de moléculas de reagente nas proximidades do amido (PRADO; MATULEWICZ, 2014).

Concentrações mais altas do que necessárias de CHPTAC induzem a gelatinização das amostras (HEBEISH et al., 2009).

O aumento do DS ocorre até certo limite e, se não for acompanhado por aumento do NaOH, o álcali pode se tornar o reagente limitante. A adição de NaOH, em certa medida, também aumenta o DS; como um equivalente de NaOH é necessário para gerar o epóxido EPTAC a partir da clorohidrina CHPTAC, no caso de o último reagente ser usado essa quantidade é chamada de álcali estequiométrico e é consumida na reação, uma quantidade adicional de NaOH também é necessária para ativar hidroxilas do polissacarídeo formando alcóxidos álcali catalítico. Portanto, é necessário determinar as concentrações ideais do reagente, temperatura e tempo para cada caso. Um excesso de NaOH, entretanto, favorece a degradação do polissacarídeo e a degradação do epóxido tendo como reação secundária a formação de um diol, diminuindo assim a oportunidade de ocorrer a cationização competitiva (HEBEISH et al., 2009; PRADO; MATULEWICZ, 2014).

A classificação pelo grau de substituições é incerta, mas alguns autores indicam que o amido catiônico pode ser definido como amido catiônico de baixo DS $DS \leq 0,1$, médio DS entre 0,1 e 0,5 e alto DS, quando $DS \geq 0,5$ (BENDORAITIENE; LEKNIUTE-KYZIKE; RUTKAITE, 2018; CARR; BAGBY, 1981; HEINZE; HAACK; RENSING, 2004).

A maioria dos amidos catiônicos comerciais tem baixo DS, mas os amidos catiônicos com alto DS são os que têm recebido maior atenção nos últimos anos, devido às suas propriedades preferíveis e aplicações potenciais. (HEINZE; HAACK; RENSING, 2004; TARA et al., 2004).

O DS dos produtos cationizados é comumente determinado pelo método de Nitrogênio Kjeldahl, de acordo com a equação (BENDORAITIENE et al., 2006; BENDORAITIENE; LEKNIUTE-KYZIKE; RUTKAITE, 2018; BUTRIM et al., 2008; CARR; BAGBY, 1981; ESAN; BRÜMMER; MEUSER, 1996; HAACK et al., 2002; HAN; SOSULSKI, 1998; HEINZE; HAACK; RENSING, 2004; HEINZE; RENSING; KOSCHELLA, 2007; KAVALIAUSKAITE; KLIMAVICIUTE; ZEMAITAITIS, 2008; KUO; LAI, 2007; KWEON; SOSULSKI; HAN, 1997; LEKNIUTE-KYZIKE et al., 2016; LIN et al., 2012; LIU; YANG; YANG, 2015; LOZANO; MENDOZA; GARRIDO, 2013; MD NASIR; ABDULMALEK; ZAINUDDIN, 2020; SABLEVICIENE et al., 2005; SIAU et al., 2004; WAN AHMAD, 2016; WANG; XIE, 2010; YOON; SOSULSKI; SASKATOON, 1994; YOU et al., 2009; ZHANG et al., 2007):

$$DS = \frac{162,14 \times N\%}{1401 - 151,5 \times N\%}$$

Onde:

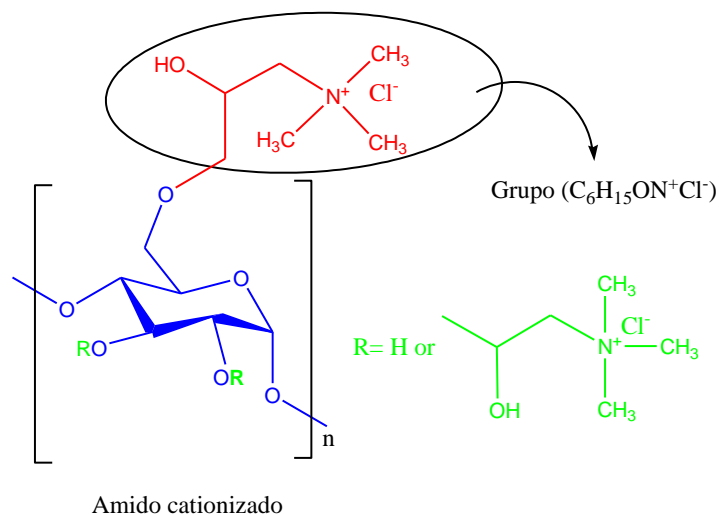
N%: é o teor de nitrogênio % e determinado pelo método micro Kjeldahl com destilação de nitrogênio de acordo com a literatura AOAC, 1990;

162,14: é a massa molar da unidade de anidroglicose (AGU) $C_6H_{10}O_5$ -162,14 g / mol;

1401: representa por 100 vezes a massa atômica de nitrogênio 14,01 g / mol, e;

151,5: é a massa molar do grupo de cloreto de hidroxipropiltrimetilamônio $C_6H_{15}NO^+Cl^- = 151,5$ g / mol Figura 5.

Figura 5 Esquema de amido cationizado indicando o grupo cloreto de hidroxipropiltrimetilamônio



Fonte: Autora.

Quanto maior o valor do DS, mais a superfícies dos grânulos se desintegram completamente e as bordas perdem drasticamente a definição. Aparentemente, a estrutura do granulo de amido é destruído reduzindo as ligações de hidrogênio, causando impedimento estérico e repulsão entre as moléculas de amido. Facilitando assim a rápida absorção de água nas regiões cristalinas dos grânulos de amido a

ponto de o amido catiônico com alto DS se dissolver na água, devido a repulsão das moléculas de amido, aumentando assim o poder de intumescimento quando comparado ao amido nativo, porém o índice de solubilidade é inferior ao do amido nativo (MD NASIR; ABDULMALEK; ZAINUDDIN, 2020; WAN AHMAD, 2016).

Polímeros contendo grupos amino ou amônio podem transmitir não apenas solubilidade em água, mas podem interagir com a membrana microbiana carregada negativamente. Portanto, eles podem ser bioativos (PFEIFER; HAMPE; HEINZE, 2017).

No estudo de Wan Ahmad (2016), a solubilidade e o poder de expansão do amido catiônico foram maiores do que o do amido nativo. Isso pode ser causado pela gelatinização que ocorre durante a reação usando um método semi-seco que faz com que o amido catiônico produzido seja mais solúvel que o amido nativo.

2.4.AMIDO CATIÔNICO NO USO COMO FLOCULANTE DE COLÓIDES

Pal; Mal; Singh, (2005) Desenvolveram série de amidos catiônicos incorporando uma fração catiônica de N-(3-Cloro-2-hidroxipropil) trimetil cloreto de amônio (CHPTAC) na espinha dorsal do amido na presença de NaOH. Eles constataram que o amido catiônico com cadeias CHPTAC mais longas obtém o melhor desempenho de floculação.

Krentz et al. (2006) investigou a toxicidade dos amidos cationizado, os resultados indicam que a toxicidade do amido catiônico aumentam com o aumento do DS e é independente da origem do amido. Porém, todos os catiônicos derivados de amido com DS de até 0,95 estudados, empregando teste de triagem de ovos de galinhas férteis, foram menos tóxicos do que os floculantes sintéticos: copolímero de poliacrilamida do tipo PTAC (Praestol™) e o homopolímero PDADMAC (Polyquat™). Além do mais, concluiu-se que o amido com DS de 0,28, e com concentração na faixa de 2 a 250 mg/Kg, não teve nenhum efeito sobre a mortalidade embrionária de pintinhos. Levando em consideração os resultados dos experimentos de floculação e os dados toxicológicos, um DS moderado de 0,6 foi considerado o melhor valor entre eficiência de desidratação, custo-benefício e segurança ecológica.

No trabalho de Huang et al., (2016) o floculante à base de amido (carboximetil-amido-enxerto-aminometilado-poliacrilamida) não apenas removeu efetivamente a turbidez, mas também interrompeu as células bacterianas, com a

destruição parcial da parede celular de *E. coli*. O mecanismo pode ser atribuído à interação efetiva entre o grupo amina terciária do floculante e a superfície carregada negativamente da bactéria. A floculação em meio ácido ocorreu através do mecanismo de neutralização de carga, enquanto em condições neutras, uma contribuição adicional de um “efeito de remendo”.

Bratskaya et al. (2005a), verificaram que a adsorção de derivados catiônicos de amido na superfície do caulim é de alta afinidade, com o valor máximo de adsorção diminuindo com o aumento do grau de substituição do polímero até DS = 0,5, após este valor, não foram detectadas alterações significativas nas quantidades de amidos adsorvidos. Amidos com valores de DS inferiores garantem aplicação em uma faixa mais ampla, devido ao efeito de reestabilização ser mais fraco. Os valores de adsorção foram menores com maior teor de sólidos em dispersões devido ao efeito prejudicial da floculação na adsorção do polímero, pela redução da área de superfície acessível.

Su et al. (2015), concluíram que inicialmente a eficiência da floculação com o uso do amido catiônico aumenta e depois diminui com a elevação das doses de polímero. Os valores máximos de transmitância são obtidos quando a concentração da solução de amido catiônico é metade da concentração crítica com um conteúdo sólido em suspensão correspondente de 1%. A eficiência de floculação melhora significativamente em baixas forças iônicas, tendo o desempenho de floculação do amido catiônico como ótimo em condições neutras ou alcalinas fracas, sugerindo que o amido catiônico pode ser aplicado em uma ampla faixa de valores de pH.

2.5. PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS NATURAIS E TRATADAS

Para que a escolha da melhor tecnologia a ser utilizada no tratamento de água, é necessário ter como conhecimento, as características físico-químicas da água a ser tratada. A seguir, são apresentadas características físico-químicas, com ênfase naquelas utilizadas no trabalho em questão.

2.5.1. Turbidez

O parâmetro mais utilizado em tratamentos de água para monitorar a qualidade da água tratada e avaliar a eficácia dos processos de tratamento, é a turbidez, devido ao seu baixo custo e fácil aplicação.

A turbidez é uma característica da água devido à presença de partículas suspensas na água de tamanhos variados. Gerada por materiais particulados em suspensão, como minerais de argila, lodo, vírus, bactérias, algas, algumas matérias orgânicas, bem como matérias inorgânicas, além da contaminação com organismos patogênicos, metais pesados que afetam a saúde humana e produtos químicos orgânicos artificiais (ABDO et al., 2020; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 2000).

Geralmente é medida pelo equipamento conhecido como turbidímetro, onde ocorre a passagem de um feixe incidente de luz através da amostra, que é espalhado em ângulos retos quando interage com as partículas. As partículas suspensas então absorvem a energia da luz e irradiam luz novamente em todas as direções. O equipamento mede a luz dispersa da amostra, apresentando o resultando em unidade de turbidez nefelométrica (NTU) ou então uT (unidade de turbidez), ambas equivalendo 1:1 (YAO; NAN; CHEN, 2014).

Alta qualidade da água e com menor probabilidade de transmissão de doenças de veiculação hídrica, comumente é considerada quando apresenta baixos índices de turbidez (ABDO et al., 2020; YAO; NAN; CHEN, 2014).

A água potável pode alcançar os padrões de turbidez adequados, com o uso de tecnologias convencionais no tratamento da água bruta, tais como coagulação, seguida por floculação, sedimentação e filtração. Portanto, para o sucesso e a eficiência do tratamento da água, depende muito do uso correto e adequado do coagulante (ABDO et al., 2020).

World Health Organization (2017), cita que a turbidez pode ser utilizada como indicador da eficiência do tratamento de água. Podem ser refletidas melhorias da qualidade microbiológica da água com os maiores índices e remoção de turbidez.

2.5.2. Cor

A água considerada pura é totalmente ausente de cor. A cor na água é produzida pela absorção da luz em partículas, está presente e alterada devido a presença de substâncias dissolvidas ou em suspensão, o qual dependem da quantidade e da natureza do material presente (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 2000).

A cor aparente é aquela em que na água além de cor, apresenta turbidez. Removida a turbidez, obtém-se a cor verdadeira. As unidades de medida da cor podem ser uC (unidade de cor) ou uH (unidade Hazen – mgPt-Co/L), porém ambas se correspondem 1:1 (VON SPERLING, 2014).

Von Sperling (2014) cita que a cor de origem natural nas águas não representa risco direto à saúde. Águas com cor acima de 15 uC podem ser detectadas em um corpo de água pela maioria dos consumidores.

2.5.3. Temperatura

A temperatura da água tem importância por sua influência sobre outras propriedades: acelera reações químicas, reduz a solubilidade dos gases, acentua a sensação de sabor e odor (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 2000).

2.5.4. Alcalinidade, acidez e pH

O potencial hidrogeniônico (pH) é usado para expressar a intensidade de uma condição ácida ou alcalina de uma solução. Representa a concentração de íons hidrogênio (H^+) ou suas atividades (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 2000).

O valor do pH influi na distribuição das formas livre e ionizada de diversos compostos químicos, com o grau de solubilidade das substâncias e na definição do potencial de toxicidade de vários elementos (BRASIL. SECRETARIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006).

A alcalinidade é devido a presença de bicarbonatos, carbonatos ou hidróxidos, secundariamente, aos íons hidróxidos, silicatos, boratos, fosfatos e amônia e é causada por todos esses íons. Esses são capazes de reagir com íons hidrogênios (H^+), provenientes dos ácidos, a fim de neutralizá-los, expressando a capacidade de tamponamento da água e suas condições de resistir à mudança de pH. A alcalinidade não tem significado sanitário, porém tem relação com a coagulação e prevenção de corrosão nas tubulações (VON SPERLING, 2014).

2.6. TRATAMENTO CONVENCIONAL DE ÁGUA

São dois os tipos de fontes para captação de água bruta possíveis para abastecimento, são eles de mananciais subterrâneos (lençóis freáticos e aquíferos) e mananciais superficiais (rios, lagos, canais). Para garantir que a água chegue até o consumidor final com boa qualidade, há a necessidade de efetuar tratamento, determinado com base na qualidade da água bruta (RICHTER; AZEVEDO NETTO, 2000).

Os sistemas de tratamento de água geralmente são classificados como estações de tratamento avançado, tratamento de ciclo completo, unidades de abrandamento e unidades de tratamento por desinfecção simples. As estações convencionais, ou ciclo completo, normalmente são utilizadas no tratamento de águas superficiais que objetivam a remoção de cor, turbidez, gosto, odor e organismos patogênicos. Nesse caso, utiliza-se um processo de tratamento composto por coagulação, floculação, sedimentação, filtração e, por fim, desinfecção (DAVIS; MASTEN, 2016).

Para garantir a segurança do consumidor quanto a água a ser consumida, cada país apresenta legislações sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, com parâmetros e valores máximos permitidos, garantindo ao consumidor padrão organoléptico de potabilidade. No Brasil, este documento é a Portaria GM/MS nº 888 (BRASIL, 2021).

No anexo 11 da referida portaria, ficam estabelecidos os valores de padrão organoléptico de potabilidade, como podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 Tabela de padrão organoléptico de potabilidade.

Parâmetro	Unidade	VMP(1)
Alumínio	mg/L	0,2
Amônia (como N)	mg/L	1,2
Cloreto	mg/L	250
Cor Aparente (2)	uH	15
1,2 diclorobenzeno	mg/L	0,001
1,4 diclorobenzeno	mg/L	0,0003
Dureza total	mg/L	300
Ferro	mg/L	0,3
Gosto e odor	Intensidade	6
Manganês	mg/L	0,1
Monoclorobenzeno	mg/L	0,02
Sódio	mg/L	200
Sólidos dissolvidos totais	mg/L	500
Sulfato	mg/L	250
Sulfeto de hidrogênio	mg/L	0,05
Turbidez (3)	uT	5
Zinco	mg/L	5

NOTAS

(1) Valor máximo permitido
(2) Unidade Hazen (mgPt-Co/L).
(3) Unidade de turbidez.

Fonte: Brasil (2021).

2.6.1. Coagulação e floculação

Utilizada tanto em tratamento de águas para consumo humano e águas residuais, a coagulação apresenta várias vantagens, como a economia de custos, facilidade de operação e bom desempenho (LIU; YANG; YANG, 2015).

Em estações de tratamento de água, a remoção da turbidez, cor e outros materiais orgânicos e inorgânicos, geralmente é feito através da agregação destas pequenas partículas em partículas maiores, separando assim o sólido do líquido, processo é denominado floculação (PAL; MAL; SINGH, 2005; YAO; NAN; CHEN, 2014).

Partículas de uma gama de tamanhos estão presentes na água natural, variando de partículas menores, conhecidas como coloides (0,01 a 0,1 μm) e variando até pequenos sólidos (10 a 100 μm), o qual podem ser removidas em processos de sedimentação, flotação, e filtração (BRATBY, 2006; YAO; NAN; CHEN, 2014).

A água possui diversas impurezas, classificadas quanto seu estado, as mais comuns são: partículas em suspensão, estado coloidal e sólidos dissolvidos (VON SPERLING, 2014).

As partículas em suspensão quando em solução na água são: algas e protozoários podem causar sabor e odor, cor e turbidez; Areia, silte e argila, causam turbidez e; resíduos industriais e domésticos (VON SPERLING, 2014).

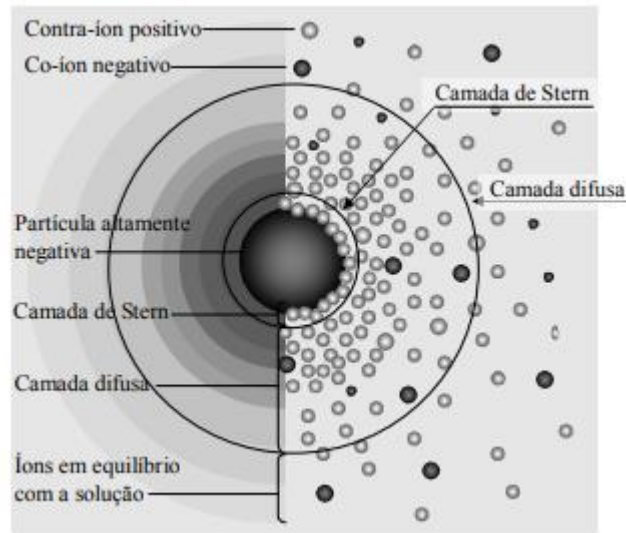
Materiais dissolvidos consistem numa gama de substâncias de origem mineral, compostos orgânicos e gases, os quais alteram a qualidade da água. Dentre elas são alguns cátions (sódio, potássio, cálcio, magnésio), ânions (carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloretos), metais pesados, compostos de nitrogênio e fósforo, compostos de ferro e manganês e compostos orgânicos (BRASIL. SECRETARIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2006; RICHTER; AZEVEDO NETTO, 2000).

Material coloidal compreende bactérias e vírus, que são patogênicos; substâncias de origem vegetal, provocando cor, acidez e sabor na água e; sílica e argilas, gerando turbidez. Os coloides impedem a aglomeração e a sedimentação por conta das propriedades elétricas que criam uma força de repulsão. Na maior parte das vezes na faixa usual de pH (5-9) de água natural, os coloides possuem cargas superficiais negativas. Isto ocorre porque o pH da água está acima do ponto isoelétrico (pH em que um aminoácido, polipeptídeo ou proteína tem uma carga líquida igual a zero), o que geralmente acontece com as partículas de origem biológica (DUAN; GREGORY, 2003; ECKENFELDER, 2000).

A coagulação é o processo de desestabilização das partículas coloidais através da redução das duplas camadas elétricas, formando micropartículas que colidem umas com as outras devido ao movimento contínuo e desordenado das partículas (movimento browniano), permitindo uma interação entre as camadas difusas (Figura 6), gerando um grande aglomerado (flocos) devido à força de van der Waals e repulsão pela força eletrostática ou da dupla camada elétrica, conhecido como o processo de floculação, favorecendo as etapas posteriores do tratamento como a sedimentação e filtração (BRATBY, 2006; CARISSIMI, 2007; LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

A dupla camada elétrica é composta por duas regiões separadas pelo Plano de Stern (PS). A camada interna é conhecida como Camada de Stern e a externa como de Gouy-Chapman ou camada difusa (CARISSIMI, 2007).

Figura 6 devido à força de van der Waals e repulsão devido à força eletrostática ou da dupla camada



Fonte: Carissimi (2007).

O coagulante catiônico é adequado para a neutralização da carga e favorável à floculação, conseqüentemente quanto maior a carga positiva de um coagulante, maior é sua eficiência de remoção de colóides (WANG et al., 2013).

Há duas etapas para a realização da coagulação; a primeira é a mistura rápida do coagulante disperso na água de tratamento, responsável pela desestabilização do material, seguida por um processo lento de mistura, visando o encontro entre as partículas menores para formar agregados maiores (flocos). A coagulação e a floculação ocorrem sucessivamente. Após a coagulação, uma agitação lenta proporciona a aglomeração entre partículas menores para formar flocos ou agregados maiores (ABDO et al., 2020; LIMA; ROLLEMBERG, 2020).

Com flocos de tamanho aumentado, as forças de cisalhamento podem causar sua ruptura. A colisão entre as partículas é devido ao resultado de três mecanismos: Floculação Pericinética ou Movimento Browniano; Floculação Ortocinética; Sedimentação (LIBÂNEO, 2010; LIMA; ROLLEMBERG, 2020).

A floculação pericinética é o termo que designa a agregação de partículas menores a 1 μm ocasionadas devido o movimento Browniano (aleatório) em moléculas no fluido. Essa fase se inicia logo após a desestabilização das partículas e termina em segundos, ocorrendo assim os primeiros choques (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; TCHOBANOGLIOUS et al., 2014).

Floculação ortocinética é aquela que o termo se refere a agregação de partículas maiores que 1 μm . É necessária a introdução de energia mecânica através de misturados que fomenta a aglutinação das partículas desestabilizadas e dos microflocos. Mecanismo no qual pode haver controle, toda energia mecânica imposta é dissipada através de gradientes de velocidade, tendo uma proporcional taxa de energia introduzida (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; TCHOBANOGLIOUS et al., 2014)..

Já a floculação por sedimentação diferencial, ocorre devido à densidade e a falta de uniformidade dos flocos formados, em diferentes velocidades de sedimentação, ocasionando choque entre os flocos e o aumento destes (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; TCHOBANOGLIOUS et al., 2014)..

O processo de coagulação/floculação tem sua realização com dificuldade aumentada quando a água bruta a ser tratada contém baixa turbidez, nos quais as partículas em suspensão são geralmente estáveis e poucas; como resultado, estas partículas não colidem facilmente umas com as outras, obstando agregar efetivamente. Os flocos formados geralmente são pequenos e facilmente quebrados, resultando num maior consumo de coagulantes e numa decantação ineficiente (LIU et al., 2019; WANG et al., 2013).

2.6.2.Mecanismos de coagulação

Para que ocorra o processo de coagulação, deve haver a desestabilização dos sistemas coloidais, que pode ser realizada através da adição de eletrólitos inorgânicos, polímeros floculantes, tensoativos e óleos, ocorrendo a agregação ou aglomeração (no caso de óleos) das partículas ultrafinas ou coloidais (são diversos mecanismos físico-químicos envolvidos na remoção do material presente nas águas brutas (dissolvido, coloidal e em suspensão), sendo os principais: compressão da camada difusa; adsorção e neutralização; varredura; e adsorção e formação de pontes Inter partículas (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.6.2.1.Compressão da camada difusa

A compressão da camada difusa, também conhecida como compressão da dupla camada elétrica, consiste no acréscimo de um eletrólito indiferente em um

sistema coloidal, causando aumento da densidade de cargas a camada difusa, fazendo com que reduza o volume de sua esfera para manter-se eletricamente neutra, reduzindo o potencial elétrico e ocorrendo a coagulação por compressão da camada difusa, com a predominância de forças de van der Waals. Sob intensa agitação e adição de coagulantes químicos, ocorre um achatamento da camada difusa das partículas fazendo com que as forças de van der Waals superem as forças de repulsão eletrostáticas, permitindo então que as partículas possam se aproximar o suficiente para formar flocos (PAVANELLI, 2001).

2.6.2.2. Adsorção e neutralização de carga

Com dosagens inferiores quando comparadas aquelas usados no mecanismo de compressão da camada difusa. Adsorção e neutralização de carga consiste na interação que ocorre entre coagulante-coloide, coagulante-solvente e coloide-solvente (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). A carga negativa do coloide adsorverá em relação estequiométrica concentração de coagulante catiônico, ocorrendo a desestabilização. Assim, através de superdose de espécies adsorvíveis é possível reversão de carga superficial dos colóides. Mecanismo este em que após a coagulação, as partículas desestabilizadas ficarão retidas no interior do meio filtrante da unidade de filtração (DI BERNARDO; DANTAS, 2005; PAVANELLI, 2001).

Polímeros utilizados como coagulantes apresentam comportamentos de adsorção nas superfícies das partículas coloidais, seguida ou pela redução da carga ou pelo "entrelaçamento" das partículas pelos polímeros (PAVANELLI, 2001).

2.6.2.3. Varredura

Na varredura de flocos ocorre a formação de precipitados de menor solubilidade (Al(OH)_3 ou Fe(OH)_3), amorfos e gelatinosos que aprisionam as partículas coloidais. Os núcleos formados ao redor das partículas crescem e varrem o meio adsorvendo/aprisionando outras partículas circundantes (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018). Este mecanismo não depende da neutralização da carga dos colóides e geralmente proporcionam uma remoção de partículas consideravelmente melhor do que quando as partículas são desestabilizadas apenas pela neutralização

da carga. Devido aos flocos se formam mais rapidamente e poderem se tornar muito maiores no caso da floculação por varredura (DUAN; GREGORY, 2003).

2.6.2.4. Adsorção e formação de pontes interpartículas

Mecanismo desenvolvido por meio da utilização de polímeros de grandes cadeias moleculares (naturais ou sintéticos), como coagulantes, por conterem ao longo de suas cadeias sítios ionizáveis, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos, anfóteros. Servindo como ponte entre superfície à qual estão aderidos e outras partículas permitindo uma aglomeração mais eficiente (LIMA JÚNIOR; ABREU, 2018; PAVANELLI, 2001).

Lima; Rollemberg (2020), observaram que, quando o polímero adere a um coloide, ocorre a dessorção da água superficial ligada ao coloide, havendo a neutralização da carga e a aglomeração com outras partículas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido nas dependências da Universidade Federal de Santa Maria, campus de Frederico Westphalen – RS.

A água bruta utilizada no estudo, a fim de simular características condizentes mais próximas com as utilizadas em estações de tratamento de água, mais especificamente a do município de Frederico Westphalen/RS foi coletada diretamente do Lajeado Pardo (27°23'31.35"S; 53°25'32.31"O), que está localizado a montante (\pm 2,5 km) do ponto de captação de água por bombeamento da Companhia Riograndense de Saneamento (CORSAN), a fim do tratamento para abastecimento da rede municipal.

Para a realização da eterificação dos amidos, foi utilizado o reagente 3-cloro-2-hidroxiopropil-trimetilamônio (QUAB 188) (P.M =188, 65% dos monômeros ativos, densidade = 1,1751 g/cm³), solução de 65%, densidade de 1,135 g/mL, gentilmente cedido pela empresa *Dow Chemical Company*. Papel filtro qualitativo, gramatura de 80 g/m², diâmetro de 150 mm, modelo FIL. P80150, marca Qualividros. Agitador magnético com aquecimento da marca Kasvi.

Para a realização da simulação de coagulação, floculação e sedimentação, foi utilizado o equipamento *Jar test* micro controlado, da marca Milan, modelo JT – 103 com a capacidade de 6 jarros (provas) de até 2L cada. Velocidade variável de 10 a 350 RPM.

Como coagulante inorgânico, foi utilizado o Sulfato de Alumínio Hidratado P.A. ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18) \text{H}_2\text{O}$), em pó, com teor de 98 – 102%, marca Vetex.

3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE AMIDOS CATIÔNICOS

A cationização dos amidos de milho e da fécula de batata foi realizada de acordo com adaptações feitas nas técnicas de Horimoto; Cabello (2005) e Li (2012), como descritas a seguir:

3.1.1. Técnica de cationização do amido

Para a utilização da relação molar de 2,8 NaOH/monômero, tempo de reação de 2 horas a 50 °C, amostra 2h 2,8M. Constitui a seguinte metodologia:

Em um frasco Erlenmeyer com capacidade de 250 mL, foram adicionadas 61 mL de H₂O destilada, 25 g de Na₂SO₄ (0,35) mols e 1,4 g de NaOH (0,035) mols e agitados por 5 minutos em agitador magnético. Após a dissolução, foram adicionadas 40,5 g (0,25 mols) de amido. O Erlenmeyer com a pasta foi acondicionado em banho-maria sobre um agitador magnético com aquecimento, mantendo temperatura constante da pasta a 50 °C, com agitação ininterrupta. Após 5 minutos, foram adicionados lentamente 3,12 mL (0,0125 mols) de monômero QUAB 188. Após 2 horas de reação, o decantado da amostra foi recolhido e misturado com 250 mL de etanol a 25% e ajustado o pH a 6,5 adicionando HCl 3 mols/L (± 7 mL), como pode ser observado na Figura 7.

Através da mesma técnica citada acima, foram alteradas as concentrações de reagentes, alterando assim a relação molar (NaOH/monômero), bem como o tempo de reação, utilizados tanto na fécula de batata, como no amido de milho. Podendo ser observado na Tabela 4.

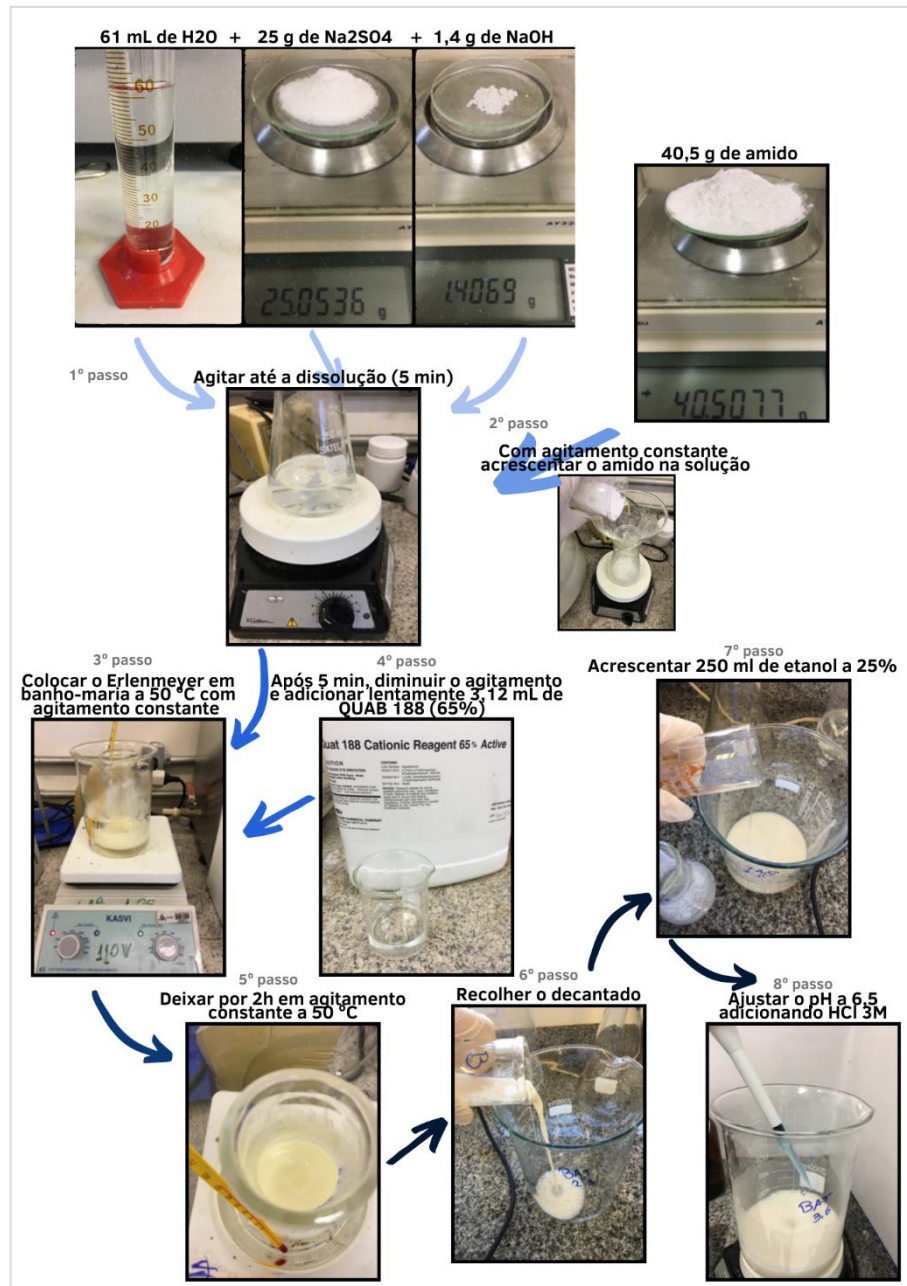
Tabela 4 Concentrações e tempos avaliados

Fécula de batata		
Amostra	Relação molar (NaOH/monômero)	Tempo de reação (h)
4h2,8M	2,8	4
2h2,8M	2,8	2
2h1,8M	1,8	2
Pura	0	0
Amido de milho		
Amostra	Relação molar (NaOH/monômero)	Tempo de reação (h)
4h2,8M	2,8	4
2h2,8M	2,8	2
2h1,8M	1,8	2
Puro	0	0

Fonte:..Autora.

O uso do tempo de reação de 4 horas para apenas uma amostra, se deu em virtude dos resultados preliminares encontrados anteriormente utilizando tempo de reação de 2 horas, a fim de busca ao conhecimento de que, se aumentando o tempo de reação a substituição teria ou não diferenças significativas.

Figura 7 Esquema da cationização e derivatização do amido



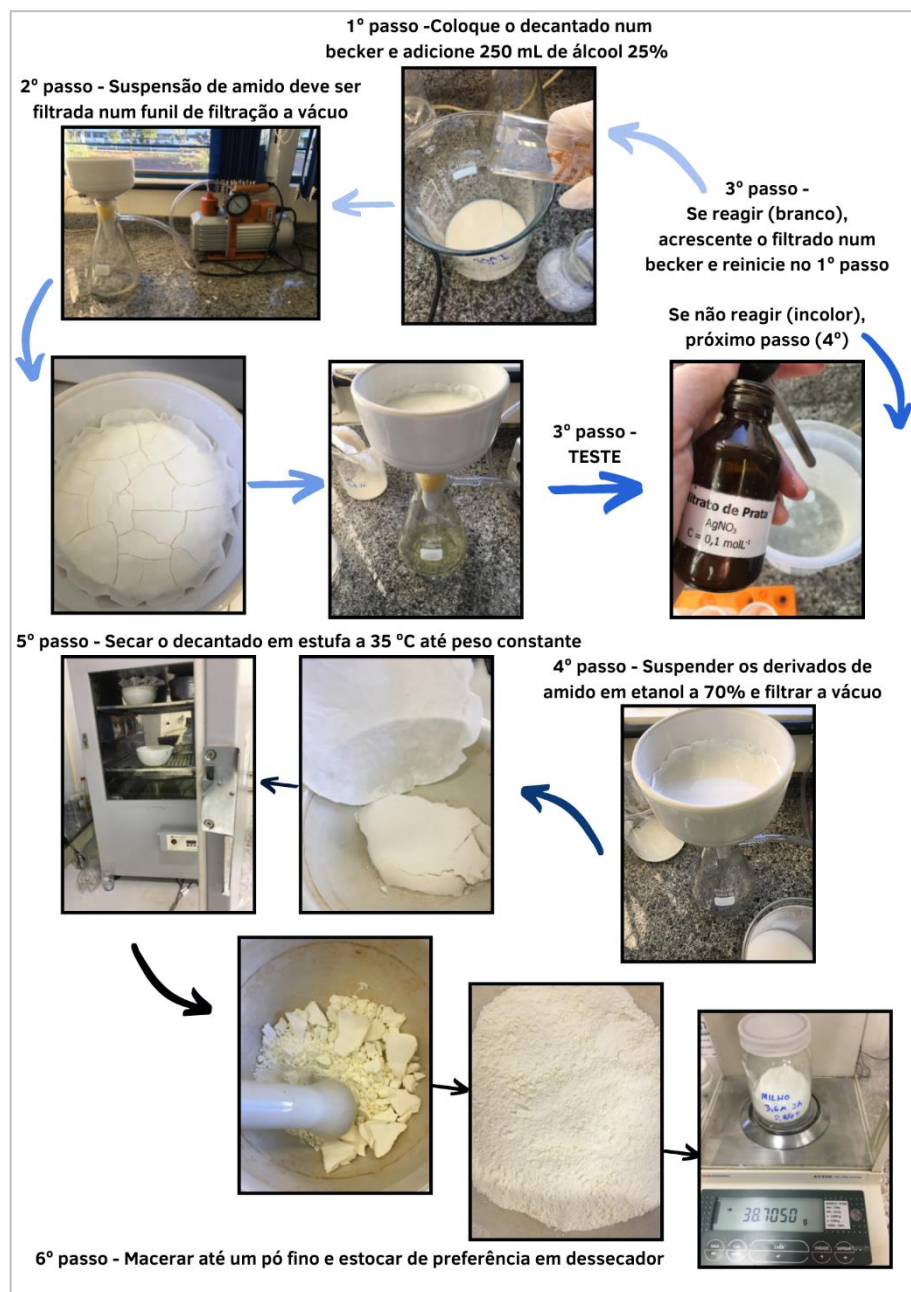
Fonte:..Autora.

3.1.2.Tratamento após derivatização

O precipitado dos amidos cationizados, misturado com etanol a 25% e com pH ajustado, foi filtrado a vácuo em papel filtro qualitativo. O amido retido no papel filtro foi novamente suspenso em 250 mL de etanol a 25%; este processo deve ser

repetido até a amostra não apresentar mais reações com BaCl_2 a 0,1 mol no sobrenadante, assim indicando ausência de íon sulfeto (± 3 vezes). No último processo, os derivados de amido foram suspensos em etanol a 70% e filtrados a vácuo, secos em estufa com circulação de ar a 35 °C por 8 horas, maceradas até um pó fino e estocados em dessecador até o uso. Observado em esquema na Figura 8.

Figura 8 Esquema do tratamento após derivatização do amido



3.2. ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE AMIDO CATIÔNICO

Após os tratamentos químicos (itens 3.1.1 e 3.1.2), cada amostra de amido catiônico foi analisada quanto à concentração de nitrogênio Kjeldahl presente no amido resultante da ligação do monômero amônio quaternário. Todas as análises foram realizadas em duplicata (n=2). Esta concentração foi utilizada para calcular o grau de substituição (DS) (página 24).

As experiências foram realizadas em duplicata. Diferenças significativas entre as médias (teste de ANOVA com Tukey) dos graus de substituição encontrados nas análises do amido de milho e da fécula de batata foram analisadas usando o programa estatístico SISVAR, versão 5.6 (DES/UFLA) em $P < 0,05$.

3.3. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO

Para a definição qualitativa quanto a possível utilização dos coagulantes, foi efetuada a realização de ensaios de coagulação, no equipamento *Jar test*. Para avaliar a eficiência de cada coagulante.

As coletas da água bruta a ser utilizada no *Jar test* eram efetuadas em galões de plástico, geralmente armazenados 50 litros antes de iniciar o experimento e conservadas em temperatura ambiente até a utilização. Para que as parcelas amostradas mantivessem condições semelhantes, no que diz respeito às características da água bruta empregada, como turbidez, cor, temperatura e pH, as coletas eram feitas no mínimo três dias após episódio pluviométrico.

3.3.1. Floculantes e coagulante

Neste trabalho foram analisados floculantes do tipo orgânicos - amido catiônico de milho, amido de milho puro, fécula de batata cationizada e fécula de batata pura -, em comparação com o coagulante do tipo inorgânico - sulfato de alumínio -.

Conforme relacionados a seguir.

3.3.1.1. Amido de milho catiônico

Neste teste foi utilizado como floculante, o amido catiônico de milho que obteve o maior DS após preparo efetuado no item 3.1. Bem como o amido puro, sem nenhuma modificação química. O amido foi diluído em água numa concentração de 1% (10 g/L). Para a diluição, os mesmos devem ser adicionados em um Becker sobre uma chapa de aquecimento com agitação constante, deixando por 5 minutos após a mistura atingir 80 °C. A seguir, o aquecimento deve ser cessado, o floculante resfriado somente com agitação e então em instrumento volumétrico completar a concentração desejada.

3.3.1.2. Amido de fécula de batata catiônica

Neste teste foi utilizado como floculante, a fécula de batata que obteve o maior DS após preparo efetuado no item 3.1. Bem como a fécula pura, sem nenhuma modificação química. A fécula foi diluída em água numa concentração de 1% (10 g/L). Para a diluição, as mesmas devem ser adicionadas em um Becker sobre uma chapa de aquecimento com agitação constante, deixando por 5 minutos após a mistura atingir 80 °C. A seguir, o aquecimento deve ser cessado, o floculante resfriado somente com agitação e então em instrumento volumétrico completar a concentração desejada.

3.3.1.3. Sulfato de alumínio

O coagulante inorgânico utilizado, a fim de comparação com os orgânicos, foi o Sulfato de Alumínio Hidratado P.A. A solução foi preparada em água fria numa concentração de 10 g/L e a escolha do produto baseou-se no fato de que sua versão comercial é a mais utilizada nas estações de tratamento de água.

3.3.2. Parâmetros de controle

Para a determinação de parâmetros físico-químicos como cor, turbidez, pH e temperatura foram seguidas as diretrizes conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH

ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 2012), sendo os procedimentos metodológicos elencados:

- 2130 – Turbidity. B – Nephelometric Method;
- 4500 – H+ pH Value. B – Electrometric Method;
- 2120 – Color. C – Spectrophotometric: Single-Wavelength Method;
- 2320 – Alkalinity. B – Titration Method;
- 2550 – Temperature. B – Laboratory and Field Methods.

Quanto aos equipamentos analíticos utilizados e as configurações pertinentes, as informações estão dispostas no Quadro 2.

Tabela 5 Equipamentos para detecção de parâmetros utilizados nas análises

Parâmetro/ Atividade	Equipamento	Resolução/Limite de Leitura
pH	pHmetro PH-1900 (Instrutherm)	0.01 pH / - 2.0 – 16.00 pH
Turbidez	Turbidímetro DL1 – 5000 (DEL LAB)	0,01 uT / 0 – 1000 uT
Cor	Espectrofotômetro SPECORD 50 PLUS (Analytik Jena)	0,0003 A / -3 – 3 A

Fonte:..Autora.

Vale destacar que o limite de detecção para o parâmetro cor é de 10 uC.

3.3.3. Procedimentos utilizados nos ensaios

Após cada coleta de água bruta efetuou-se as medições das características a respeito dos aspectos pH, cor aparente, turbidez e alcalinidade. Após, em cada cuba do *jar test* foram adicionados 2L de água bruta. Através dos tubos de ensaio acoplados no aparelho, que permitem a aplicação sincronizada de coagulante/floculante, foram adicionadas variadas dosagens de coagulante para cada jarro.

Com a efetivação da mistura dos coagulantes à água bruta, buscou-se mensurar o pH de cada jarro do equipamento. Finalizada a mistura rápida e a

floculação, as coletas se iniciaram no momento 0, 10 e 20 minutos da decantação, sendo avaliadas cor e turbidez de cada jarro do equipamento. Por fim, efetuou-se a filtração em papel filtro e realizou-se a análise de turbidez e cor.

Os parâmetros operacionais do ensaio definiram-se da seguinte forma:

- A coagulação (mistura rápida) teve início com uma velocidade de 300 RPM (gradiente de velocidade médio de 600 s^{-1}), sendo mantida por 60 segundos.
- Floculação: 50, 40, 30 e 20 RPM (gradiente de velocidade médio de 40, 30, 18 e 10 s^{-1}), tendo a duração de 5 minutos cada etapa;
- Decantação: iniciou-se com o desligamento do aparelho, detendo uma duração de 20 minutos.
- Filtração: realizada em papel filtro qualitativo, gramatura de 80 g/m^2 , diâmetro de 150 mm, modelo FIL. P80150, marca Qualividros.

4.RESULTADOS

4.1.ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE AMIDO CATIÔNICO

As reações de cationização foram realizadas após a solubilização dos reagentes, os grânulos de amido primeiramente foram colocados em suspensão aquosa com NaOH e Na₂SO₄, o qual, o sulfato de sódio no meio reacional é usado como inibidor de dilatação, pois absorve água efetiva, impedindo, deste modo, a hidratação excessiva dos grânulos de amido, que poderiam romper-se parcialmente, comprometendo o rendimento do processo (CARR; BAGBY, 1981). Ao adicionar o monômero cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio, ocorre a reação de formação do epóxido, que só então será introduzido nos grânulos de amido e ligar-se aos biopolímeros amilose e amilopectina.

Kweon; Bhirud; Saskatoon (1996), estudaram o uso de inibidores de dilatação no processo de cationização, em fase aquosa, utilizando amido de ervilha e como monômero CHPTAC. Pode-se observar que as amostras sem sulfato, os grânulos de amidos gelatinizaram de forma parcial, além de ter menor eficiência de reação.

Em pesquisa, Villwock; Bemiller (2005) indicaram que, para que a reação ocorra, é necessário o amido ter um grau limitado de inchaço, pois o mesmo, está diretamente correlacionado com RE. A adição do inibidor de dilatação em um nível muito alto pode inibir completamente o inchaço dos grânulos de amido e, assim, reduzir o DS.

No desenvolvimento da tecnologia nacional russa para a produção de amido quimicamente modificado (batata e milho) de Litvyak (2019), obtiveram valores semelhantes aos encontrados nesta pesquisa. Tiveram o DS dos amidos de batata e milho aumentou linearmente com o aumento da temperatura, porém, com a temperatura > 45 °C e uso de inibidor de dilatação inferior a 40% em peso de amido levou à gelatinização do amido em solução alcalina que tornou a extração e purificação do produto final muito difícil, embora não teve influência no teor de nitrogênio catiônico.

Todos valores numéricos das análises realizadas com os amidos de milho e fécula de batata, podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 Valores da concentração de nitrogênio (N) e grau de substituição (DS).

AMOSTRA	% N	% DS PRÁTICO
Fécula de batata	0,566	0,070
4 h 2,8M 27/04	0,556	0,068
MÉDIA	0,561	0,069
Fécula de batata	0,603	0,075
2h 2,8M 28/04	0,602	0,075
MÉDIA	0,602	0,075
Fécula de batata	0,803	0,102
2h 1,8M 28/04	0,844	0,108
MÉDIA	0,824	0,105
Fécula de batata	0,061	0,007
Pura	0,042	0,005
MÉDIA	0,051	0,006
Amido de milho	0,692	0,087
4h 2,8M 27/04	0,668	0,083
MÉDIA	0,680	0,085
Amido de milho	0,571	0,070
2h 2,8M 27/04	0,753	0,095
MÉDIA	0,662	0,083
Amido de milho	0,832	0,106
2h 1,8M 28/04	0,849	0,108
MÉDIA	0,841	0,107
Amido de milho	0,000	0,000
Puro	0,000	0,000
MÉDIA	0,000	0,000

Fonte: Autora.

4.1.1. Grau de substituição

Com o teste de ANOVA foi possível definir se existiu ou não diferença das amostras alterando as concentrações das relações molares (NaOH/monômero) e os tempos de reação durante e técnica de cationização do amido de milho e da fécula de batata.

A ANOVA realizada para os flocculantes a base de fécula de batata, contiveram alta precisão experimental por apresentar coeficiente de variação (CV) de 4%, com diferença significativa entre os tratamentos. Através do teste de Tukey, foi possível definir que entre os tratamentos o melhor DS foi de 0,105 da amostra

2h1,8M, seguido das amostras 4h2,8M (DS 0,069) e 2h2,8M (DS 0,075) que não diferiram entre si estatisticamente. Seguido com os menores resultados a fécula de batata sem tratamento químico (pura) com DS de 0,006. As análises estatísticas completas podem ser encontradas no APÊNDICE A - ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DA FÉCULA DE BATATA (página 70).

A ANOVA realizada para os flocculantes a base de amido de milho, contiveram alta precisão experimental por apresentar coeficiente de variação (CV) de 13%, sem diferença significativa entre os tratamentos, somente entre as repetições. Sendo assim, o teste de Tukey indicou que as amostras do amido de milho 4h2,8M (DS 0,085), 2h2,8M (DS 0,083) e 2h1,8M (0,11), não apresentaram diferença significativa no valor de DS em função dos diferentes tratamentos, quando realizada a ANOVA, já o amido de milho considerado puro por não sofrer nenhuma modificação química não obteve valor de DS. As análises estatísticas completas podem ser encontradas no APÊNDICE B - ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO AMIDO DE MILHO (página 71).

Os valores de DS segundo classificação pelo grau de substituições, alcançados tanto no amido de milho catiônico quanto da fécula de batata catiônica, podem ser classificados como baixa substituição.

Bratskaya et al. (2005), concluíram que quanto mais elevado o valor de DS, mais rígidas as cadeias de amidos podem se tornar, em virtude da exclusão mútua entre a carga positiva, do mesmo modo que o choque estérico nos grupos de amônia, fazendo com que no uso como coagulante, a capacidade de reação com coloides seja reduzida.

Kweon; Bhirud; Saskatoon (1996), observaram durante a cationização de amido de milho e ervilha, que as reações ocorrem em dois estágios de modificações. A maior taxa de derivatização ocorre nas primeiras horas, devido ao fato da ação ocorrer primeiro na superfície e nas regiões amorfas do grânulo e a difusão para as regiões cristalinas ocorrerem em menor velocidade. O que pode ser notado nos experimentos realizados no amido de milho e na fécula de batata, onde ambos com mesma concentração de reagentes, tiveram o tempo de reação aumentada de 2 para 4 horas, porém, o DS não diferiu estatisticamente.

Md Nasir; Abdulmalek; Zainuddin (2020), em estudo a respeito do tempo de reação no DS, afirmaram que o efeito é pequeno, pois, durante a reação de

eterificação, o anidrido necessário para a cationização se esgota rapidamente e imediatamente ocorre a hidrólise.

No estudo de Litvyak (2019), a fécula de batata atingiu eficiência máxima de cationização de 80% e DS de 0,045, enquanto para o amido de milho, não excedeu 56% de eficiência e DS de 0,033, provavelmente se deu às peculiaridades das estruturas moleculares e supramolecular (tamanho dos grânulos, grau de cristalinidade, teor de amilose, etc.). Os grânulos de amido de milho são fracos e pequenos ($d = 3,6-19 \mu\text{m}$), enquanto os grânulos de amido de batata são grandes ($d = 7,7-60 \mu\text{m}$).

Butrim et al., (2008), no preparo de amido catiônico através da fécula de batata, utilizou a relação molar de 2,8 (NaOH/cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio), e como solvente água e NaCl, conseguiu alcançar DS máximo de 0,06.

4.2. ENSAIOS DE COAGULAÇÃO

Obteve-se pelo uso dos flocculantes de amido de milho cationizado e fécula de batata cationizada, aqueles que foram cationizados através da relação molar de 1,8 NaOH/monômero em 2h de reação (2h1,8M). Devido em ambos os flocculantes orgânicos, terem alcançado maiores graus de substituição. Estando de acordo com Krentz et al. (2006), que em seu estudo, concluiu que quanto menor o DS do amido, maior a demanda de flocculante para que ocorra. Chang et al. (2021) também concluiu que quanto maior o grau de substituição melhor foi o desempenho da floculação.

Foram medidos os valores remanescentes de turbidez dos ensaios após os tempos de sedimentação pré-estabelecidos (0 e 20 minutos) e cor inicial, e ambas após os 20 minutos as amostras foram filtradas (Figura 9) por gravidade em papel filtro qualitativo 80g/m^2 , o qual contém os maiores poros de $40 \mu\text{m}$ e a maior parte dos poros de $25 \mu\text{m}$, sendo usados para filtração e separação em geral, para assim, analisar se os flocculantes formaram partículas densas possíveis de serem eliminadas num processo de filtração.

Segundo a CETESB (2018), os filtros de areia são projetados para remoção de sólidos com granulometria maior que $20 \mu\text{m}$. Sendo assim, o papel filtro

qualitativo foi usado a fim de simular possível filtração utilizada num tratamento de água convencional.

Figura 9 Filtração após ensaio de *jar test*



Fonte: Autora.

A fim da conclusão da funcionalidade ou não dos floculantes/coagulante testados, antes de cada ensaio de *jar test*, a água bruta foi analisada quanto ao pH, temperatura, alcalinidade, turbidez e cor aparente. Mesmo coletada em diferentes ocasiões, a água bruta apresentou baixa turbidez, com valores de 2,31 a 10,13 NTU. Cor oscilando entre 18,19 a 69,44 uC. Não se descarta que os valores das doses ideais a serem utilizadas de floculantes/coagulante foram prejudicadas com a utilização de diferentes valores dos parâmetros com a coleta diária da água. Conforme Richter; Azevedo Netto (2000), o ideal é que a água de todos os testes do estudo fossem providos da mesma amostra.

Sendo assim, foi possível definir a porcentagem de remoção dos parâmetros cor e turbidez, através da comparação dos valores obtidos na água bruta com aqueles alcançados na filtração pós ensaio de *jar test*.

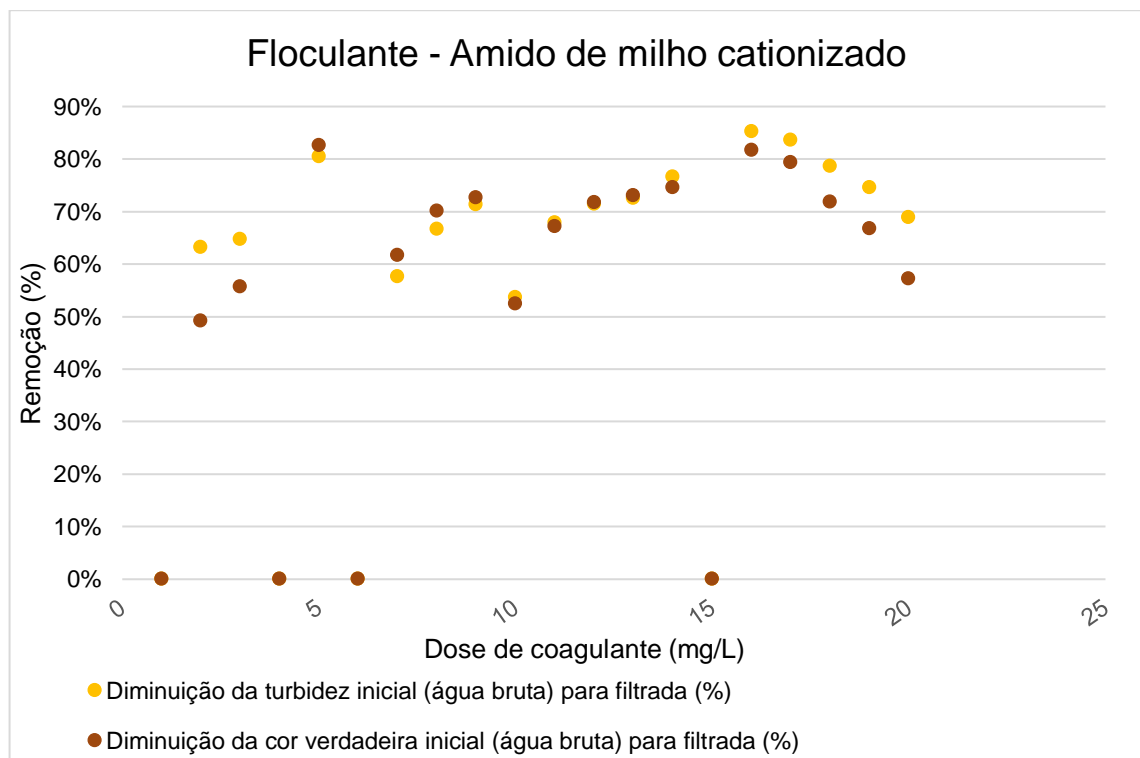
A tabela completa com todos os dados obtidos durante os ensaios de *jar test*, encontram-se na página 72, como APÊNDICE C - TABELAS COM DADOS OBTIDOS NO *JAR TEST*.

Pode-se observar na turbidez após os tempos de sedimentação pré-estabelecidos 0 e 20 minutos, de ambos os flocculante testados, que nenhum obteve resultados satisfatórios na remoção da turbidez somente com a sedimentação, sendo assim, necessário processo de filtração.

No gráfico da Figura 10, os pontos condizem com a eficiência de floculação na eliminação de turbidez e cor ao empregar diferentes concentrações de amido de milho cationizado como flocculante.

Para o flocculante orgânico de amido de milho cationizado, nota-se que o comportamento das curvas de remoção de turbidez é bastante similar às curvas de remoção de cor aparente. Para estas análises a água bruta variou a turbidez de 2,57 a 10,13 NTU, e a cor de 18,19 a 69,44 uC. Foram adicionadas doses de coagulante de amido de milho cationizado variando de 40 a 220 mg/L, aguardado os processos de coagulação, floculação, decantação e filtração.

Figura 10 Ensaio de floculação com amido de milho cationizado



Fonte: Autora.

Os valores de turbidez remanescente, variaram de 0,91 a 3,76 NTU, sendo considerado somente este parâmetro, ambas doses testadas de floculantes atenderiam, após o processo de filtração, o padrão organoléptico de potabilidade brasileiro (< 5mg/L) (BRASIL, 2021).

A cor remanescente das amostras após a filtração, variou de 5,56 a 26,61 uC, obtendo remoção de 49 a 83%. Diferentemente da turbidez, somente os valores de cor remanescente com a utilização das doses de floculante de 40 mg/L (5,56 e 9,25 uC), 50 mg/L (8,05 uC), 110 mg/L (10,97 uC) e 130 mg/L (12,36 uC), atenderiam se considerado somente o parâmetro cor aparente que deve ser menor que 15 uH, o padrão organoléptico de potabilidade brasileiro (BRASIL, 2021).

Pode-se observar que uma superdose - como foi o caso de 220 mg/L - não foi acompanhada de uma melhora na remoção da turbidez ou na cor aparente das amostras coletadas e que apesar das dosagens utilizadas (20, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 130, 160, 190 e 220 mg/L) terem proporcionado semelhante remoção, tiveram maior consumo de floculantes. Indo de acordo com Bratskaya et al. (2005a), que concluíram que a superdosagem de floculantes a base de amidos catiônicos resulta na reestabilização da dispersão.

A dose de 110 mg/L de floculante melhor apresentou eficiência de remoção de turbidez em 85% e cor em 82%.

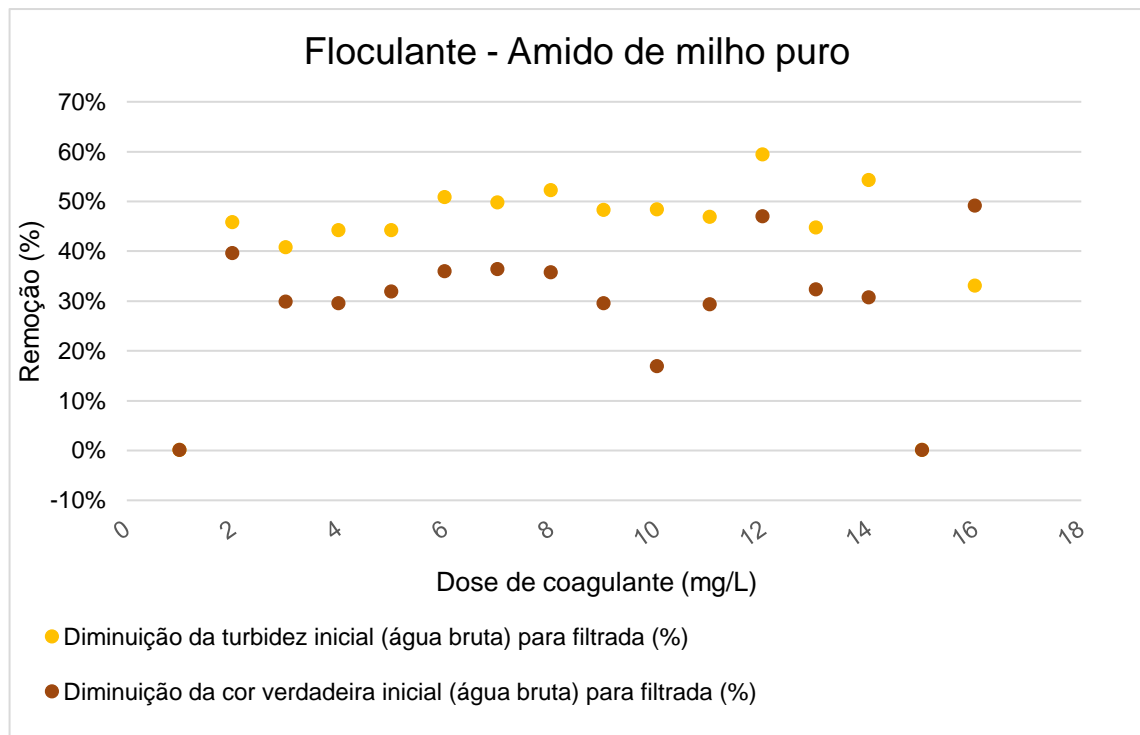
Diante da média global de diminuição da turbidez e da cor, o amido de milho cationizado possui bom desempenho e a eficiência no uso como floculante de água seguido de filtração.

A fim de comparação, foram efetuados testes com o uso do amido de milho puro como floculante (Figura 11), variando entre doses de 40 mg/L a 210 mg/L, aguardado os processos de coagulação, floculação, decantação e filtração.

Ficou evidenciado que mesmo com índices de remoção de cor atingindo até 49% na dose de 170 mg/L, do amido de milho sem sofrer nenhuma modificação química, não possibilitou eficiência no uso como floculante, pois não permitiu a diminuição do parâmetro cor a modo que atingissem valores inferiores a 15 uC, necessários para atender ao valores organolépticos de potabilidade (BRASIL, 2021).

O parâmetro turbidez obteve com a dose de 210 mg/L remoção de até 54%. Porém, a água bruta de todas as análises variou a turbidez entre 4,63 e 4,03 NTU, apresentando resultados após a filtração que pouco variaram, entre 2,7 e 1,88 NTU.

Figura 11 Ensaio de floculação com amido de milho puro



Fonte: Autora.

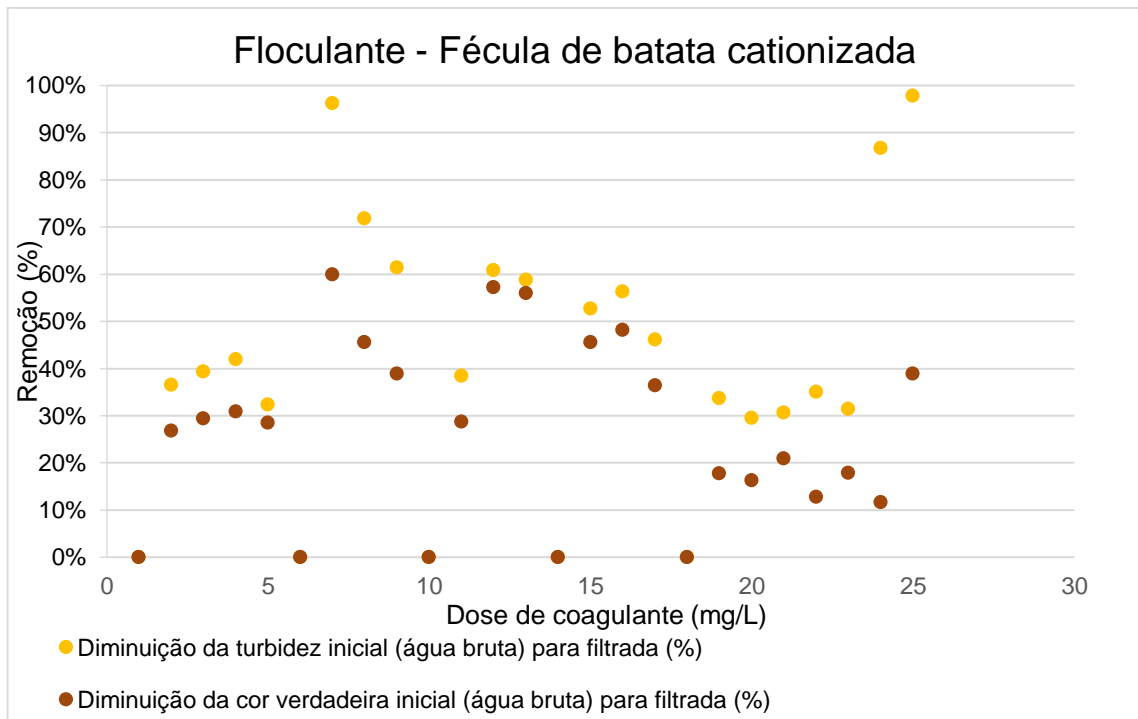
A Figura 12 mostra em gráfico, nos pontos, a eficiência de floculação quanto a eliminação de turbidez e cor ao empregar diferentes concentrações de fécula de batata cationizada como floculante.

Para o floculante inorgânico de fécula de batata cationizada, nota-se que o comportamento das curvas de remoção de turbidez é bastante similar às curvas de remoção de cor aparente. Para estas análises a água bruta variou a turbidez de 1,82 a 3,26 NTU, e a cor de 18,19 a 23,39 uC. Foram adicionadas doses de floculante de amido de milho cationizado variando de 10 a 300 mg/L, aguardado os processos de coagulação, floculação, decantação e filtração.

Os valores de turbidez remanescente com o uso da fécula de batata cationizada, oscilaram de 0,06 a 2,01 NTU, sendo considerado somente este parâmetro, ambas doses testadas de floculante atenderiam, após o processo de filtração, o padrão organoléptico de potabilidade brasileiro quanto o parâmetro turbidez (< 5mg/L) (BRASIL, 2021). A remoção de turbidez teve bastante discrepância, abrangendo de 29 a 98 %. A cor remanescente das amostras após a

filtração, variou de 10 a 26,31 uC, obtendo remoção de 12 a 60%. Pode-se observar que o uso de doses mais baixas de floculante, variando 10 a 40 mg/L, obtiveram melhores remoções de cor do que as doses mais altas (≥ 100 mg/L).

Figura 12 Ensaio de floculação com fécula de batata cationizada



Fonte: Autora.

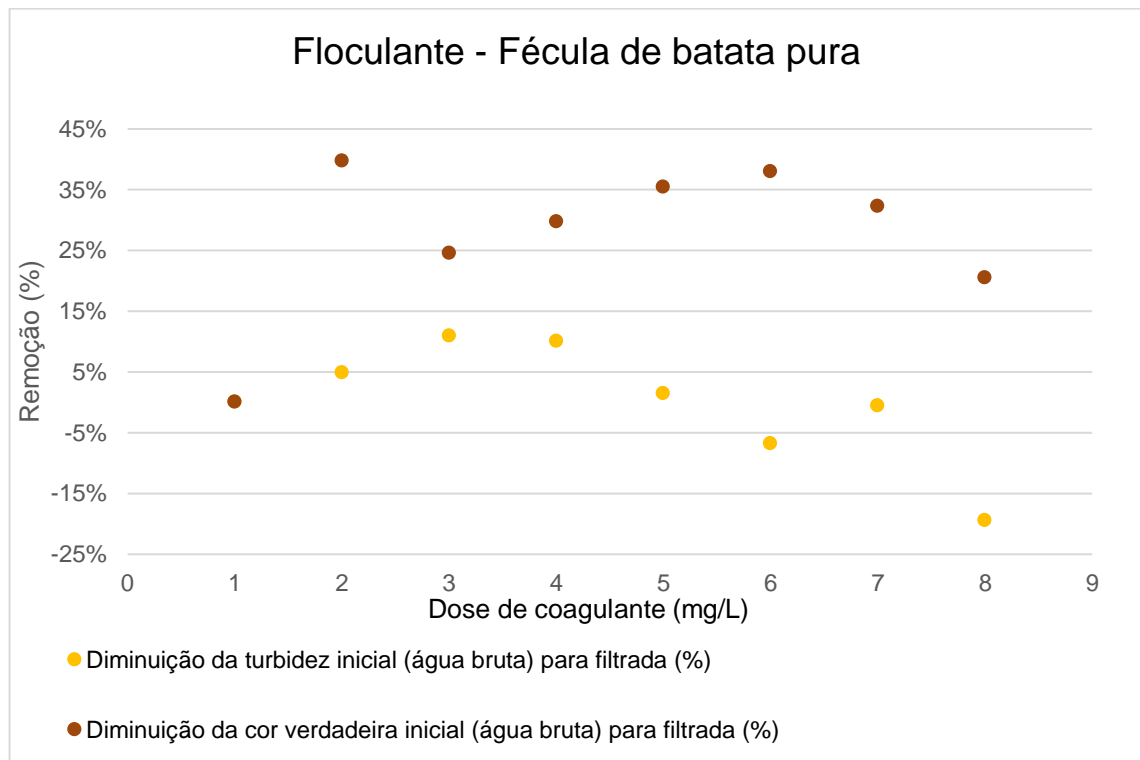
Diante da média global de diminuição da turbidez e da cor, a fécula de batata cationizada possui bom desempenho e eficiência no uso como floculante de água seguido de filtração.

Foi testado com o intuito de comparação, a eficiência do uso da fécula de batata pura como floculante, variando entre doses de 20 a 150 mg/L, como pode ser observado na Figura 13.

A fécula de batata ao ser utilizada como floculante, em doses acima de 60 mg/L, não obteve remoção na turbidez, devido a turbidez da água bruta ser extremamente baixa, adicionando a fécula de batata, fez com que a mesma aumentasse, provocando valores negativos quanto a porcentagem de remoção da

turbidez. O parâmetro cor, que era de 20,86 uC, passou com o uso de 20 mg/L de fécula de batata, para 12,58 uC, obtendo remoção de 40%.

Figura 13 Ensaio de floculação com fécula de batata pura



Fonte: Autora.

Os parâmetros alcalinidade, pH e temperatura (Tabela 7), de ambos floculantes orgânicos, mantiveram os mesmos da água bruta para aquela com adição do polímero catiônico, independentemente de estar cationizado ou não, mantendo-se o pH próximo da neutralidade e alcalinidade ocasionada somente por bicarbonatos.

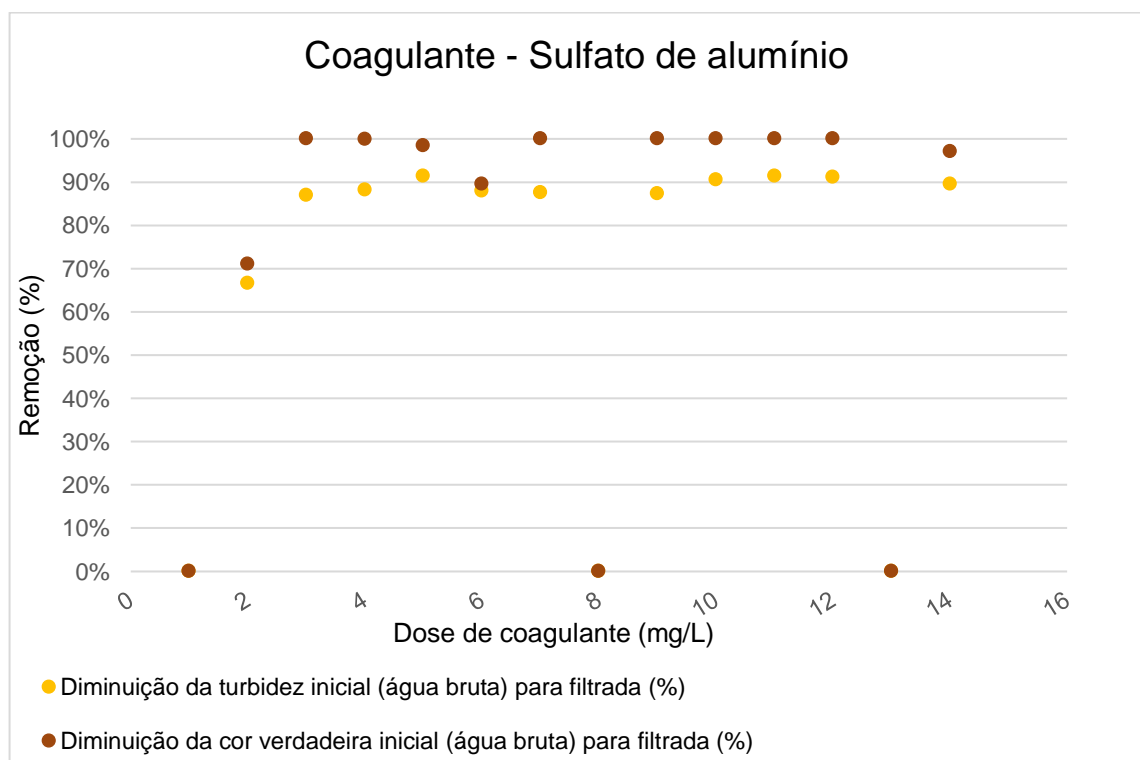
A fim de comparação entre o uso de floculantes orgânicos anteriormente citados, foi testado o uso do coagulante inorgânico sulfato de alumínio, com dosagens que variaram entre 5 a 17 mg/L (Figura 14).

Tabela 7 Parâmetros alcalinidade, pH e temperatura dos ensaios com amido de milho.

Amostra	Alcalinidade (mg /L CaCO ₃)	pH	Temperatura (°C)
0 (água bruta - ABMC1)	25,36	7,2	11,5
0 (água bruta - ABMC2)	25,36	7,2	11,5
0 (água bruta - ABMC3)	27,76	7,21	16
0 (água bruta - ABMC4)	23,44	7,35	14,5
0 (água bruta - ABAM1)	23,44	7,35	14,5
0 (água bruta - ABAM2)	23,44	7,35	15,8
0 (água bruta - ABFC1)	24	6,85	14,8
0 (água bruta - ABFC2)	24	6,85	15,8
0 (água bruta - ABFC3)	29,36	7,22	12,9
0 (água bruta - ABFC4)	29,36	7,22	12,9
0 (água bruta - ABFC5)	24	6,85	15,4
0 (água bruta - ABFP)	24	7,7	13,1

Fonte:Autora.

Figura 14 Ensaio de coagulação com Sulfato de alumínio



Fonte: Autora.

Os ensaios foram realizados com diferentes valores dos parâmetros físico-químicos, devido à coleta da água ser realizada a cada ensaio. A água bruta variou em turbidez de 3,37 NTU a 3,74 NTU, já a cor de 18,96 uC a 29,06 uC.

Todas as doses testadas de sulfato de alumínio tiveram remoção satisfatória, atendendo os parâmetros organolépticos de potabilidade (BRASIL, 2021), quando considerado somente os quesitos turbidez e cor. Porém, a dose de sulfato de alumínio que apresentou melhores resultados, foram de 12 mg/L, 13 mg/L e 14 mg/L. Onde, a eficiência de remoção foi de 91% da turbidez que apresentava valor de 3,50 NTU, passou a ser 0,33 UC, e a cor que era 18,95 uC, foi removida em 100%.

Abdo et al. (2020) testou em águas provenientes do Rio Nilo, com turbidez de 7,8 e 7,6 NTU, a remoção de turbidez, utilizando como coagulantes o amido de milho catiônico e o sulfato de alumínio. A dose ótima de sulfato de alumínio obteve porcentagem de remoção da turbidez foi de 69,2%. O inconveniente mais importante do alúmen como coagulante é a mudança no valor do pH onde ele diminui pelo aumento na concentração de alúmen. Com o uso do amido de milho catiônico (DS= 0,97), obtiveram remoção de turbidez de 73,1%.

Com objetivo semelhantes, El-Naggar et al., (2018) constatou, que o aumento gradual das doses de sulfato de alumínio (50 - 400 mg/L) reduziu a turbidez da suspensão de algas com a conseqüente diminuição do pH de 8,6 para 6,6. O amido de milho catiônico com DS = 0,13 mostrou eficiência como floculante ao reduzir a turbidez de 110 para 2 NTU por aumento gradual de 10 para 60 mg/L sem alteração no valor do pH. Já, o amido catiônico com DS elevado (0,57) obteve menor efeito na redução de turbidez, em que de 110 NTU, não baixou de 40 NTU. Os resultados mostraram que 10 mg de amido catiônico (DS = 0,13) alcançou a mesma eficiência de floculação de 100 mg de sulfato de alumínio.

5.CONCLUSÃO

–Para a produção do amido de milho catiônico, os melhores parâmetros que não diferiram entre si foram: relação molar de 2,8M e 1,8M e tempo de reação de 2 horas, alcançando grau de substituição de 0,083 e 0,107. Bem como relação molar de 2,8M e tempo de reação de 4 horas e 2h1,8M, alcançando grau de substituição de 0,085.

–Para a produção da fécula de batata catiônica, os melhores parâmetros foram: relação molar de 1,8 NaOH/monômero e tempo de reação de 2 horas. Alcançando grau de substituição de 0,105.

–O sulfato de alumínio ao ser utilizado como coagulante, para obter excelente desempenho na remoção de turbidez e cor, são necessárias cerca de 10 vezes menos coagulante em comparação com o uso único de floculantes orgânicos cationizados.

–Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram desempenho e eficiência satisfatórios dos amidos catiônicos (milho e batata) para turbidez e cor remanescente das águas brutas submetidas à coagulação, floculação e sedimentação em escala laboratorial com auxílio de um equipamento *jar test*. Estes dados indicam que ocorreu formação de flocos com tamanho suficiente para serem removidos com eficiência pelo mecanismo de filtração.

Para estudos futuros, recomenda-se a elaboração de um diagrama de coagulação dos amidos estudados, visto que, constitui uma ferramenta que permite uma maior amplitude de compreensão da atuação dos mecanismos envolvidos no processo de coagulação/sedimentação com aprofundamento analítico através de métodos estatísticos.

REFERÊNCIAS

- ABDO, S. M. et al. Cationic Starch and Polyaluminum Chloride as Coagulants for River Nile Water Treatment. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 10, p. 100331, abr. 2020.
- ALCÁZAR-ALAY, S. C.; MEIRELES, M. A. A. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 35, n. 2, p. 215–236, jun. 2015.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (EDS.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22nd ed ed. Washington (D.C.): American public health association, 2012.
- ANDREICA, B.-I.; CHENG, X.; MARIN, L. Quaternary ammonium salts of chitosan. A critical overview on the synthesis and properties generated by quaternization. **European Polymer Journal**, v. 139, p. 110016, out. 2020.
- BAEK, K. et al. Cationic starch-enhanced ultrafiltration for Cr(VI) removal. **Desalination**, v. 206, n. 1–3, p. 245–250, fev. 2007.
- BENDORAITIENE, J. et al. Peculiarities of Starch Cationization with Glycidyltrimethylammonium Chloride. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 12, p. 623–631, dez. 2006.
- BENDORAITIENE, J.; LEKNIUTE-KYZIKE, E.; RUTKAITE, R. Biodegradation of cross-linked and cationic starches. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 345–351, nov. 2018.
- BIGAND, V. et al. Influence of Liquid or Solid Phase Preparation of Cationic Hemicelluloses on Physical Properties of Paper. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 2118–2134, 6 mar. 2013.
- BRASIL, M. DA S. PORTARIA GM/MS N° 888. . 4 maio 2021.
- BRASIL. SECRETARIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, DF.: [s.n.].
- BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. [s.l: s.n.].
- BRATSKAYA, S. et al. Starch derivatives of high degree of functionalization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 254, n. 1–3, p. 75–80, mar. 2005a.
- BRATSKAYA, S. et al. Effect of Polyelectrolyte Structural Features on Flocculation Behavior: Cationic Polysaccharides vs. Synthetic Polycations. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 8, p. 778–785, 12 ago. 2005b.

BRATSKAYA, S. YU. et al. Flocculation and binding properties of highly substituted cationic starches. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 81, n. 5, p. 862–866, maio 2008.

BUTRIM, S. M. et al. Synthesis and physicochemical properties of low-substituted cationic ethers of starch. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 81, n. 11, p. 2026–2032, nov. 2008.

CARISSIMI, E. **DESENVOLVIMENTO DO REATOR GERADOR DE FLOCOS (RGF): ASPECTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES NO TRATAMENTO E REÚSO DE ÁGUAS E EFLUENTES**. Porto Alegre: UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2007.

CARR, M. E.; BAGBY, M. O. Preparation of Cationic Starch Ether: A Reaction Efficiency Study. **Starch - Stärke**, v. 33, n. 9, p. 310–312, 1981.

CETESB. **Fundamentos do Controle de Poluição das Águas**, 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/posgraduacao/wp-content/uploads/sites/33/2018/07/Apostila-Fundamentos-do-Controle-de-Polui%C3%A7%C3%A3o-das-%C3%81guas.pdf>>

CHANG, Y. et al. Synthesis, characterization, and flocculation performance of cationic starch nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 269, p. 118337, out. 2021.

CHEN, Q. et al. Recent progress in chemical modification of starch and its applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67459–67474, 2015.

CHEN, Y. et al. Understanding the mechanisms of how poly aluminium chloride inhibits short-chain fatty acids production from anaerobic fermentation of waste activated sludge. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1351–1360, fev. 2018.

CHITTAPUN, S. et al. Cationic cassava starch and its composite as flocculants for microalgal biomass separation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, p. 917–926, out. 2020.

CHIU, C.; SOLAREK, D. Modification of Starches. In: **Starch**. [s.l.] Elsevier, 2009. p. 629–655.

CHOY, S. Y. et al. Utilization of plant-based natural coagulants as future alternatives towards sustainable water clarification. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 11, p. 2178–2189, nov. 2014.

COPELAND, L. et al. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1527–1534, ago. 2009.

DALTRO FILHO, J. **Saneamento ambiental: doença, saúde e o saneamento da água**. São Cristóvão: Ed. UFS [u.a.], 2004.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Sao Carlos: Rima, 2005.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 475–502, fev. 2003.

ECKENFELDER, W. W. **Industrial water pollution control**. 3rd ed ed. Boston: McGraw-Hill, 2000.

EL-NAGGAR, M. E. et al. Cationic starch: Safe and economic harvesting flocculant for microalgal biomass and inhibiting *E. coli* growth. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 1296–1303, set. 2018.

ESAN, M.; BRÜMMER, T. M.; MEUSER, F. Chemische und verfahrenstechnische Gesichtspunkte zur Herstellung von kationischer Kartoffelstärke durch Kochextrusion. **Starch - Stärke**, v. 48, n. 4, p. 131–136, 1996.

ETALE, A. et al. Synthesis and application of cationised cellulose for removal of Cr(VI) from acid mine-drainage contaminated water. **AAS Open Research**, v. 4, p. 4, 21 jan. 2021.

FEIGENBAUM, H.; BISCHOFF, D. The use of cationizing reagents in the preparation of conditioning polymers for hair and skin care. 2009.

GHASEMIAN, A.; GHAFFARI, M.; ASHORI, A. Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1269–1274, jan. 2012.

GILET, A. et al. Unconventional media and technologies for starch etherification and esterification. **Green Chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1839–1854, 2016.

HAACK, V. et al. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization, 8. Synthesis and Flocculation Behavior of Cationic Starch Polyelectrolytes. **Macromol. Mater. Eng.**, p. 8, 2002.

HAN, H. L.; SOSULSKI, F. W. Cationization of Potato and Tapioca Starches Using an Aqueous Alcoholic-Alkaline Process. **Starch/Stärke**, p. 6, 1998.

HAQ, F. et al. Advances in chemical modifications of starches and their applications. **Carbohydrate Research**, v. 476, p. 12–35, abr. 2019.

HEBEISH, A. et al. Synthesis and Characterization of Cationized Starches for Application in Flocculation, Finishing and Sizing. **Egypt. J. Chem.**, n. 1, p. 18, 2009.

HEINZE, T.; HAACK, V.; RENSING, S. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 7. Preparation of Cationic 2-Hydroxypropyltrimethylammonium Chloride Starches. **Starch - Stärke**, v. 56, n. 7, p. 288–296, jul. 2004.

HEINZE, T.; RENSING, S.; KOSCHELLA, A. Starch Derivatives of High Degree of Functionalization. 13. Novel Amphiphilic Starch Products. **Starch - Stärke**, v. 59, n. 5, p. 199–207, maio 2007.

HORIMOTO, L. K.; CABELLO, C. Parâmetros para a produção de amidos catiônicos de fécula de mandioca e de batata-doce. **Revista Raízes e Amidos Tropicais**, v. 1, p. 7, 2005.

HUANG, M. et al. Preparation of dual-function starch-based flocculants for the simultaneous removal of turbidity and inhibition of *Escherichia coli* in water. **Water Research**, v. 98, p. 128–137, jul. 2016.

HUIJBRECHTS, A. M. L. et al. Physicochemical properties of etherified maize starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 2, p. 170–184, out. 2008.

KAVALIAUSKAITE, R.; KLIMAVICIUTE, R.; ZEMAITAITIS, A. Factors influencing production of cationic starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 4, p. 665–675, set. 2008.

KHACHAN, M. M. et al. Cationic starch flocculants as an alternative to synthetic polymers in geotextile tube dewatering. **Geosynthetics International**, v. 21, n. 2, p. 119–136, abr. 2014.

KHALIL, M. I.; ALY, A. A. Use of cationic starch derivatives for the removal of anionic dyes from textile effluents. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 1, p. 227–234, 5 jul. 2004.

KONG, F. et al. Preparation of cationic softwood kraft lignin and its application in dye removal. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 335–345, jun. 2015.

KOSTYK, O. A. et al. Cationation of starch with an aminating reagent based on triethylamine and epichlorohydrin. **Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii**, n. 6, p. 113–112, nov. 2019.

KRENTZ, D.-O. et al. Properties and Flocculation Efficiency of Highly Cationized Starch Derivatives. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 3–4, p. 161–169, abr. 2006.

KUO, W.-Y.; LAI, H.-M. Changes of property and morphology of cationic corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 544–553, jun. 2007.

KUO, W.-Y.; LAI, H.-M. Effects of reaction conditions on the physicochemical properties of cationic starch studied by RSM. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 4, p. 627–635, fev. 2009.

KWEON, M. R.; BHIRUD, P. R.; SASKATOON, F. W. S. An Aqueous Alcoholic-Alkaline Process for Cationization of Corn and Pea Starches. **Starch - Stärke**, v. 48, n. 6, p. 214–220, 1996.

KWEON, M. R.; SOSULSKI, F. W.; HAN, H. S. Effect of Aqueous Ethanol Cationization on Functional Properties of Normal and Waxy Starches. **Starch - Stärke**, v. 49, n. 5, p. 202–207, 1997.

LAPPALAINEN, K. et al. Modification of potato peel waste with base hydrolysis and subsequent cationization. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, p. 97–103, nov. 2015.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 489–508, nov. 2014.

LEKNIUTE-KYZIKE, E. et al. A novel way to obtain effective cationic starch flocculants. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 50, p. 23728–23738, 26 out. 2016.

LI, L. **Synthesis and Characterization of Starch-based Cationic Flocculants for Harvesting Microalgae**. [s.l.] University of Minnesota, 2012.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água**. 3. ed. Campinas, SP: Editora Átomo, 2010.

LIM, W. J.; LIANG, Y. T.; SEIB, P. A. Cationic Oat Starch: Preparation and Effect on Paper Strength. **American Association of Cereal Chemists**, p. 3, 1992.

LIMA, J. P. M. DE; ROLLEMBERG, S. L. DE S. Simplified Water Treatment Techniques. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 2, p. 447–460, 2020.

LIMA JÚNIOR, R. N.; ABREU, F. O. M. DA S. Natural Products Used as Coagulants and Flocculants for Public Water Supply: A Review of Benefits and Potentialities. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 709–735, 2018.

LIN, Q. et al. Synthesis, flocculation and adsorption performance of amphoteric starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 1, p. 275–283, set. 2012.

LITVYAK, V. V. Scientific basis of technology for production of cationic starch. **Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Agrarian Series**, v. 57, n. 1, p. 110–121, 15 fev. 2019.

LIU, J.; YANG, R.; YANG, F. Effect of the Starch Source on the Performance of Cationic Starches having Similar Degree of Substitution for Papermaking using Deinked Pulp. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 922–931, 2015.

LIU, Z. et al. Enhanced coagulation of low-turbidity micro-polluted surface water: Properties and optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 233, p. 739–747, mar. 2019.

LOZANO, K. P. C.; MENDOZA, J. G. S.; GARRIDO, F. E. Caracterización funcional de almidón catiónico de yuca (*Manihot esculenta*). **rev.ion.**, p. 8, 2013.

MATHURAM, M.; MEERA, R.; VIJAYARAGHAVAN, G. Application of Locally Sourced Plants as Natural Coagulants For Dye Removal from Wastewater: A Review. **Journal of Materials and Environmental Science**, p. 13, 2018.

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

MATUSIAK, J.; GRZAĐKA, E. Cationic starch as the effective flocculant of silica in the presence of different surfactants. **Separation and Purification Technology**, v. 234, p. 116132, mar. 2020.

MD NASIR, N.; ABDULMALEK, E.; ZAINUDDIN, N. Preparation and Optimization of Water-Soluble Cationic Sago Starch with a High Degree of Substitution Using Response Surface Methodology. **Polymers**, v. 12, n. 11, p. 2614, 6 nov. 2020.

MD NOOR, A. M. et al. Preparation of Quaternized Lignin Derived from Oil Palm Empty Fruit Bunches and its Flocculation Properties. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 39, n. 6, p. 399–420, 2 nov. 2019.

MORANTES, D. et al. Highly Charged Cellulose Nanocrystals Applied as A Water Treatment Flocculant. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 272, 15 fev. 2019.

MUTHURAMAN, G.; SASIKALA, S. Removal of turbidity from drinking water using natural coagulants. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1727–1731, jul. 2014.

NAWAZ, H. et al. Physical and Chemical Modifications in Starch Structure and Reactivity. In: EMEJE, M. (Ed.). . **Chemical Properties of Starch**. [s.l.] IntechOpen, 2020.

OLADOJA, N. A. et al. A New Indigenous Green Option for Turbidity Removal from Aqueous System. **Separation and Purification Technology**, p. 27, maio 2017.

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R. P. Cationic starch: an effective flocculating agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 59, n. 4, p. 417–423, mar. 2005.

PAL, S.; MAL, D.; SINGH, R. P. Characterization of cationic starch: An efficient flocculating agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 4, p. 2674–2681, 15 maio 2008.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. Mestrado em Hidráulica e Saneamento—São Carlos: Universidade de São Paulo, 23 jul. 2001.

PEIL, S. et al. Biodegradable, lignin-based encapsulation enables delivery of *Trichoderma reesei* with programmed enzymatic release against grapevine trunk diseases. **Materials Today Bio**, v. 7, p. 100061, jun. 2020.

- PÉREZ, S.; BERTOFT, E. The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review. **Starch - Stärke**, v. 62, n. 8, p. 389–420, 5 jul. 2010.
- PFEIFER, A.; HAMPE, R.; HEINZE, T. Synthesis and characterization of novel water-soluble and bactericidal cationic starch esters. **Starch**, p. 29, 2017.
- PI-XIN, W. et al. Preparation and characterization of cationic corn starch with a high degree of substitution in dioxane–THF–water media. **Carbohydrate Research**, v. 344, n. 7, p. 851–855, maio 2009.
- PRADO, H. J.; MATULEWICZ, M. C. Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial applications. **European Polymer Journal**, v. 52, p. 53–75, mar. 2014.
- RADOSTA, S. et al. Properties of Low-substituted Cationic Starch Derivatives Prepared by Different Derivatisation Processes. **Starch - Stärke**, v. 56, n. 7, p. 277–287, jul. 2004.
- RAMAVANDI, B. Treatment of water turbidity and bacteria by using a coagulant extracted from *Plantago ovata*. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 36–50, ago. 2014.
- RIBEIRO, E. A. M. et al. Utilização de hemiceluloses catiônicas, obtidas a partir do aproveitamento da palha de milho, associadas com tanino para o tratamento de efluentes de lavanderia industrial. **Química Nova**, 19 ago. 2016.
- RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. DE. **Tratamento de água: tecnologia atualizada**. Sao Paulo: Edgard Blucher, 2000.
- RONDEAU, V. et al. Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study. **American Journal of Epidemiology**, v. 152, n. 1, p. 59–66, 1 jul. 2000.
- RUSS, T. C. et al. Aluminium and fluoride in drinking water in relation to later dementia risk. **The British Journal of Psychiatry**, v. 216, n. 1, p. 29–34, jan. 2020.
- SABLEVICIENE, D. et al. Flocculation properties of high-substituted cationic starches. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 259, n. 1–3, p. 23–30, maio 2005.
- SALEEM, M.; BACHMANN, R. T. A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 72, p. 281–297, abr. 2019.
- SANYANG, M. L. et al. Sugar Palm Starch-Based Composites for Packaging Applications. In: JAWAID, M.; SWAIN, S. K. (Eds.). **Bionanocomposites for Packaging Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 125–147.

SHARMA, M. et al. A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 578–598, nov. 2020.

SHRESTHA, A. K.; HALLEY, P. J. Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends. In: **Starch Polymers**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 105–143.

SIAU, C. et al. Effects of cationization on DSC thermal profiles, pasting and emulsifying properties of sago starch. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 84, n. 13, p. 1722–1730, out. 2004.

SILVA, J. R. DA; ASSUMPÇÃO, R. DE; VEGRO, C. L. R. A inserção da fécula de mandioca no mercado de amido. **Informações econômicas**, v. 30, n. 7, 2000.

SU, Y. et al. Investigation in the flocculation performance of cationic starch flocculants. **Academia Journal of Food Research**, p. 8, 2015.

SUHAIMI, E. S. MD.; AHMAD, W. Y. W.; LAZIM, A. M. SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF CATIONIC POLYMERIC SURFACTANT FROM *Dioscorea pyrifolia* STARCH. **Malaysian Journal of Analytical Science**, v. 20, n. 6, p. 1278–1285, 8 dez. 2016.

SUTHERLAND, J. P. et al. **Moringa oleifera at pilot/full scale. E-water treatment**. . In: 19TH WEDC CONFERENCE. Ghana: ACCRA, 1993.

TAJIK, M. et al. Effects of cationic starch in the presence of cellulose nanofibrils on structural, optical and strength properties of paper from soda bagasse pulp. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 1–8, ago. 2018.

TANAC S.A. **Tanfloc SG**. Disponível em: <https://www.tanac.com.br/novo/wp-content/uploads/2021/06/CT_TANFLOC_SG_PT_0-1.pdf>. Acesso em: 31 ago. 2021.

TARA, A. et al. Preparation of cationic wheat starch by twin-screw reactive extrusion. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 1, p. 201–208, 5 jul. 2004.

TCHOBANOGLIOUS, G. et al. (EDS.). **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. Fifth edition ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2014.

TETLOW, I. J.; BERTOFT, E. A Review of Starch Biosynthesis in Relation to the Building Block-Backbone Model. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 21, n. 19, p. 7011, 23 set. 2020.

TOMASIK, P.; SCHILLING, C. H. CHEMICAL MODIFICATION OF STARCH. In: **Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry**. [s.l.] Elsevier, 2004. v. 59p. 175–403.

VAEZI, K.; ASADPOUR, G.; SHARIFI, S. H. Effect of coating with novel bio nanocomposites of cationic starch/cellulose nanocrystals on the fundamental properties of the packaging paper. **Polymer Testing**, v. 80, p. 106080, dez. 2019.

VALLE, G. D.; COLONNA, P.; TAYEB, J. Use of a Twin-Screw Extruder as a Chemical Reactor for Starch Cationization. **Starch - Stärke**, v. 43, n. 8, p. 300–307, 1991.

VILLWOCK, V. K.; BEMILLER, J. N. Effects of Salts on the Reaction of Normal Corn Starch with Propylene Oxide. **Starch - Stärke**, v. 57, n. 7, p. 281–290, jul. 2005.

VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das águas e ao Tratamento de Esgotos**. 4. ed. [s.l.] Editora UFMG, 2014. v. 1

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Science of The Total Environment**, v. 380, n. 1–3, p. 48–65, jul. 2007.

VYMAZAL, J. Does clogging affect long-term removal of organics and suspended solids in gravel-based horizontal subsurface flow constructed wetlands? **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 663–674, jan. 2018.

WANG, J.-P. et al. Synthesis, characterization and application of a novel starch-based flocculant with high flocculation and dewatering properties. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2643–2648, maio 2013.

WANG, S.; YANG, J.; XU, X. Effect of the cationic starch on removal of Ni and V from crude oils under microwave irradiation. **Fuel**, v. 90, n. 3, p. 987–991, mar. 2011.

WANG, X. et al. Enhancing the Alkaline Peroxide Mechanical Pulp Strength by Cationization with 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride. **BioResources**, p. 15, 2017.

WANG, Y.; XIE, W. Synthesis of cationic starch with a high degree of substitution in an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 4, p. 1172–1177, maio 2010.

WASTOWSKI, A. D. **Química da Madeira**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2018.

WEI, Y.; CHENG, F.; ZHENG, H. Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 3, p. 673–679, nov. 2008.

WILLFAHRT, A. et al. Printable acid-modified corn starch as non-toxic, disposable hydrogel-polymer electrolyte in supercapacitors. **Applied Physics A**, v. 125, n. 7, p. 474, jul. 2019.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating first addendum**. 4th ed + 1st add ed. Geneva: World Health Organization, 2017.

XU, Y.; MILADINOV, V.; HANNA, M. A. Synthesis and Characterization of Starch Acetates with High Substitution. **Cereal Chemistry Journal**, v. 81, n. 6, p. 735–740, 2004.

YAO, M.; NAN, J.; CHEN, T. Effect of particle size distribution on turbidity under various water quality levels during flocculation processes. **Desalination**, v. 354, p. 116–124, dez. 2014.

YOOK, C.; SOSULSKI, F.; SASKATOON, P. R. B. Effects of Cationization on Functional Properties of Pea and Corn Starches. **Starch - Stärke**, v. 46, n. 10, p. 393–399, 1994.

YOU, L. et al. Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 1, p. 38–45, dez. 2009.

ZHANG, L.-M. A Review of Starches and Their Derivatives for Oilfield Applications in China. **Starch - Stärke**, p. 7, 2001.

ZHANG, M. et al. Synthesis of cationic hydrolyzed starch with high DS by dry process and use in salt-free dyeing. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 1, p. 123–129, 1 maio 2007.

ZHOU, M. et al. Sustainability of Low Starch Concentrations in Sugarcane through Short-Term Optimized Amylase and Long-Term Breeding Strategies. **American Chemical Society**, 2010.

APÊNDICE A - ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DA FÉCULA DE BATATA

ANOVA do grau de substituição da fécula de batata

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
REPETIÇÃO	1	5,50E-07	5,50E-07	0,085	0,07898
TRATAMENTO	3	0,010319	0,00344	530,469	0,0002
erro	3	0,000019	0,000006		
Total corrigido	7	0,010339			
CV (%)	4				
Média geral		0,063589			
Número de observações	8				

Teste Tukey para a substituição da fécula de batata

Teste Tukey para a FV DOSE		
DMS: 0,012283		
NMS: 0,05		
Média harmônica do número de repetições (r): 2		
Erro padrão: 0,001801		
Tratamentos	Médias	Resultados do teste
4 h 2,8M	0,069105	b
2h 2,8M	0,074582	b
2h 1,8M	0,104690	a
Pura	0,005978	c

APÊNDICE B - ANÁLISES ESTATÍSTICAS DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO DO AMIDO DE MILHO

ANOVA do grau de substituição do amido de milho

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc	
REPETIÇÃO		3	0,013300	4,43E-03	55,863	0,0039
TRATAMENTO		1	0,000069	0,000069	0,087	0,4197
erro		3	0,00028	0,000079		
Total corrigido		7	0,010339			
CV (%)		12,97				
Média geral		0.0686780				
Número de observações		8				

Teste Tukey para a substituição do amido de milho

Teste Tukey para a FV DOSE		
DMS: 0,042972		
NMS: 0,05		
Média harmônica do número de repetições (r): 2		
Erro padrão: 0,006299		
Tratamentos	Médias	Resultados do teste
4h2,8M	0,084984	a
2h2,8M	0,082694	a
2h1,8M	0,107034	a
Puro	0,000000	b

APÊNDICE C - TABELAS COM DADOS OBTIDOS NO JAR TEST

AMIDO MILHO CATIONIZADO 1,8 M								
Concentração do floculante (mg/L)	Alcalinidade (mg / L CaCO ₃)	pH	Temperatura (°C)	Turbidez tempo 0 (NTU)	Turbidez tempo 20 (NTU)	Turbidez tempo 20 filtrado (NTU)	Cor aparente t0 (uC)	Cor aparente t20 (uC)
Água bruta	27,76	7,21	16	2,577		1,773	18,194	11,864
50	27,76	7,21	16	3,177	3,857	0,910	47,500	8,667
50	27,76	7,21	16	4,370	3,807	0,907	42,500	7,444
40	27,76	7,21	16	3,703	3,480	0,827	38,528	7,306
40	27,76	7,21	16	3,033	2,887	1,253	40,806	11,806
40	27,76	7,21	16	4,077	3,607	0,697	62,306	6,167
40	27,76	7,21	16	3,950	3,343	0,840	58,250	7,250
40	27,76	7,21	16	3,940	3,407	0,787	55,444	7,722
40	27,76	7,21	16	3,907	3,683	0,957	55,139	9,472
40	27,76	7,21	16	3,890	3,410	1,047	54,944	9,861
40	27,76	7,21	16	3,910	3,560	0,840	54,944	8,556
40	27,76	7,21	16	4,063	3,553	0,943	50,167	9,139
40	27,76	7,21	16	3,960	3,590	1,070	50,000	11,361
40	27,76	7,21	16	3,937	3,450	0,917	51,333	9,528
40	27,76	7,21	16	3,847	3,347	0,937	54,528	9,417
40	27,76	7,21	16	3,663	3,080	1,053	49,056	10,472
40	27,76	7,21	16	3,747	3,300	1,093	50,778	11,417
Água bruta	23,44	7,35	14,5	4,637		2,553	31,917	21,306
40	23,44	7,35	14,5	6,210	5,663	0,830	57,250	5,917
40	23,44	7,35	14,5	5,493	5,080	0,907	60,500	4,472
40	23,44	7,35	14,5	5,817	5,440	0,987	44,278	6,278
Água bruta	25,36	7,2	11,5	8,110		4,633	69,444	37,333
20	25,36	7,2	11,5	8,193	7,603	3,437	76,333	26,611
40	25,36	7,2	11,5	9,007	8,217	2,627	89,472	20,167
40	25,36	7,2	11,5	9,087	8,357	2,787	93,611	21,278
60	25,36	7,2	11,5	10,027	8,677	2,327	108,222	18,972
80	25,36	7,2	11,5	10,233	8,960	1,927	128,972	14,833
100	25,36	7,2	11,5	10,300	8,970	1,447	127,500	10,694
70	27,76	7	16,2	10,200	9,480	3,757	108,444	33,000
80	27,76	7	16,2	10,233	9,167	3,287	115,444	30,750
90	27,76	7	16,2	9,660	8,797	2,313	103,278	19,611
100	27,76	7	16,2	9,640	8,927	1,937	103,722	15,056
100	27,76	7	16,2	9,803	8,570	2,523	106,972	22,361
110	27,76	7	16,2	10,093	8,583	1,900	111,694	17,639
Água bruta	25,36	7,2	11,5	10,133		4,800	59,861	38,528
110	25,36	7,2	11,5	10,467	8,847	1,497	153,139	10,972

130	25,36	7,2	11,5	10,867	9,277	1,657	131,250	12,361
160	25,36	7,2	11,5	11,033	9,513	2,167	183,083	16,833
190	25,36	7,2	11,5	11,700	9,200	2,570	288,722	20,028
190	25,36	7,2	11,5	11,600	9,307	2,590	253,250	19,806
220	25,36	7,2	11,5	12,433	9,140	3,153	327,889	25,639

AMIDO MILHO PURO								
Concentração do floculante (mg/L)	Alcalinidade (mg / L CaCO ₃)	pH	Temperatura (°C)	Turbidez tempo 0 (NTU)	Turbidez tempo 20 (NTU)	Turbidez tempo 20 filtrado (NTU)	Cor aparente t0 (uC)	Cor aparente t20 (uC)
Água bruta	23,44	7,35	14,5	4,637	0,000	2,553	31,917	21,306
40	23,44	7,35	14,5	10,340	8,477	2,513	55,167	19,306
40	23,44	7,35	14,5	10,313	8,193	2,393	51,694	18,389
40	23,44	7,35	14,5	10,467	8,340	2,623	35,861	19,750
50	23,44	7,35	14,5	10,900	10,500	2,750	73,889	22,417
60	23,44	7,35	14,5	11,067	10,967	2,590	84,389	22,500
70	23,44	7,35	14,5	11,133	10,667	2,587	77,167	21,750
80	23,44	7,35	14,5	11,733	11,000	2,283	87,944	20,444
90	23,44	7,35	14,5	11,100	11,300	2,333	93,194	20,306
100	23,44	7,35	14,5	11,400	11,033	2,217	93,750	20,528
110	23,44	7,35	14,5	15,367	13,767	2,400	121,444	22,500
130	23,44	7,35	14,5	15,600	15,033	2,393	146,167	26,528
150	23,44	7,35	14,5	15,400	15,433	2,463	126,528	22,583
170	23,44	7,35	14,5	15,600	15,767	1,883	154,306	16,944
190	23,44	7,35	14,5	15,367	16,167	2,367	286,111	21,611
210	23,44	7,35	14,5	14,967	16,367	2,123	180,194	22,111
Água bruta	23,44	7,35	15,8	4,033	3,753	2,727	40,972	22,250
170	23,44	7,35	15,8	19,700	17,767	2,743	200,028	20,806
170	23,44	7,35	15,8	19,350	16,667	2,780	196,750	20,500
170	23,44	7,35	15,8	18,833	14,500	2,557	184,833	19,722
170	23,44	7,35	15,8	17,900	14,900	2,640	174,972	20,694
170	23,44	7,35	15,8	19,333	12,800	2,783	172,972	22,500

FÉCULA DE BATATA CATIONIZADA 1,8 M								
Concentração do floculante (mg/L)	Alcalinidade (mg / L CaCO ₃)	pH	Temperatura (°C)	Turbidez tempo 0 (NTU)	Turbidez tempo 20 (NTU)	Turbidez tempo 20 filtrado (NTU)	Cor aparente t0 (uC)	Cor aparente t20 (uC)
Água bruta	24	6,85	15,8	2,177		0,937	28,917	19,667
10	24	6,85	15,8	4,090	3,953	0,070	42,417	11,194
10	24	6,85	15,8	4,167	3,893	0,097	41,972	11,972
20	24	6,85	15,8	4,337	4,160	0,860	44,667	18,528
20	24	6,85	15,8	4,227	4,057	0,370	43,444	12,944
30	24	6,85	15,8	4,243	4,390	0,750	46,139	16,389

30	24	6,85	15,8	4,127	3,790	0,933	46,750	18,944
Água bruta	29,36	7,22	12,9	3,263		1,893	23,389	16,750
10	29,36	7,22	12,9	3,680	3,437	2,117	30,667	17,806
10	29,36	7,22	12,9	4,217	3,747	1,900	33,111	15,556
20	29,36	7,22	12,9	4,817	4,440	1,370	38,694	10,472
20	29,36	7,22	12,9	4,530	4,360	1,190	35,833	9,528
30	29,36	7,22	12,9	5,437	4,760	1,360	41,417	10,583
30	29,36	7,22	12,9	6,377	4,707	1,330	51,611	10,028
Água bruta	29,36	7,22	12,9	2,517		1,513	25,139	19,389
30	29,36	7,22	12,9	4,990	4,697	1,177	38,833	13,278
30	29,36	7,22	12,9	4,733	4,520	1,203	39,889	14,111
40	29,36	7,22	12,9	5,590	4,940	1,190	45,778	13,639
40	29,36	7,22	12,9	5,497	4,753	1,163	43,472	13,833
40	29,36	7,22	12,9	5,517	4,523	0,943	44,222	11,667
50	29,36	7,22	12,9	5,813	5,083	1,357	49,639	16,000
Água bruta	24	6,85	14,8	2,340		1,232	27,556	19,250
30	24	6,85	14,8	4,637	4,303	1,487	41,750	20,167
40	24	6,85	14,8	4,953	4,400	1,523	42,417	19,944
40	24	6,85	14,8	4,663	4,483	1,317	40,778	19,000
50	24	6,85	14,8	4,683	4,437	1,350	43,694	19,028
50	24	6,85	14,8	4,763	4,567	1,367	42,944	19,083
60	24	6,85	14,8	5,140	4,300	1,583	53,972	19,722
Água bruta	24	6,85	15,4	2,660		1,350	29,778	25,111
100	24	6,85	15,4	6,013	5,307	1,763	61,028	24,500
130	24	6,85	15,4	6,823	6,113	1,877	77,750	24,944
160	24	6,85	15,4	6,877	6,413	1,847	67,583	23,556
200	24	6,85	15,4	7,613	7,043	1,823	62,431	27,500
200	24	6,85	15,4	6,823	7,300	1,633	97,167	24,472
300	24	6,85	15,4	8,340	8,183	1,823	114,250	26,306
10	24	6,85	15,8	3,443	3,817	0,353	41,861	18,194
20	24	6,85	15,8	3,880	3,663	0,060	43,472	11,528

FÉCULA DE BATATA PURA								
Concentração do floculante (mg/L)	Alcalinidade (mg / L CaCO3)	pH	Temperatura (°C)	Turbidez tempo 0 (NTU)	Turbidez tempo 20 (NTU)	Turbidez tempo 20 filtrado (NTU)	Cor aparente t0 (uC)	Cor aparente t20 (uC)
Água bruta	24	6,85	15,8	2,760		1,350	29,778	25,111
20	24	6,85	15,8	3,293	2,900	1,143	31,111	21,583
40	24	6,85	15,8	5,517	5,477	1,380	36,806	25,278
60	24	6,85	15,8	10,277	8,210	1,583	46,528	22,667
80	24	6,85	15,8	8,677	7,030	1,497	45,694	23,083
Água bruta	24	7,7	13,1	2,313		1,877	20,861	16,361
30	24	7,7	13,1	4,393	3,557	1,933	42,500	16,194
30	24	7,7	13,1	4,130	3,567	2,123	36,028	14,167

30	24	7,7	13,1	4,130	3,567	2,123	37,944	16,861
40	24	7,7	13,1	4,330	3,713	2,077	39,833	17,861
40	24	7,7	13,1	3,917	3,557	2,060	40,417	12,861
40	24	7,7	13,1	3,807	3,583	1,983	36,889	13,250
20	24	7,7	13,1	4,227	4,240	2,200	23,139	12,583
40	24	7,7	13,1	3,957	3,723	2,200	21,861	13,361
60	24	7,7	13,1	5,797	5,373	2,280	26,917	13,472
80	24	7,7	13,1	9,080	8,417	2,470	41,556	12,944
100	24	7,7	13,1	9,033	8,303	2,327	38,639	14,139
150	24	7,7	13,1	9,957	10,533	2,763	48,556	16,583

SULFATO DE ALUMÍNIO								
Concentração do coagulante (mg/L)	Alcalinidade (mg / L CaCO3)	pH	Temperatura (°C)	Turbidez tempo 0 (NTU)	Turbidez tempo 20 (NTU)	Turbidez tempo 20 filtrado (NTU)	Cor aparente t0 (uC)	Cor aparente t20 (uC)
Água bruta	23,2		14,5	3,737		2,747	28,778	36,833
5	23,2		14,5	3,937	3,800	1,250	29,028	8,333
8	23,2		14,5	3,960	3,930	0,490	26,639	-0,167
10	23,2		14,5	4,080	4,007	0,440	27,639	0,028
12	23,2		14,5	4,097	3,987	0,323	27,222	0,444
15	23,2		14,5	4,190	4,017	0,450	29,889	3,028
17	23,2		14,5	4,050	4,037	0,467	25,750	-0,297
Água bruta	23,2		14,5	3,497		2,843	18,958	20,139
11	23,2		14,5	3,787	3,837	0,440	30,500	-0,278
11	23,2		14,5	3,683	3,740	0,450	30,389	-1,000
12	23,2		14,5	3,627	3,740	0,257	30,861	-2,750
12	23,2		14,5	4,253	4,163	0,403	31,528	-2,750
13	23,2		14,5	3,940	3,860	0,300	31,028	-2,750
14	23,2		14,5	4,010	4,033	0,310	31,139	-2,750
Água bruta	23,2		14,5	3,373		2,393	29,056	21,250
12	23,2		14,5	3,870	3,817	0,330	30,111	1,056
12	23,2		14,5	3,730	3,730	0,290	29,139	-0,111
12	23,2		14,5	3,760	3,750	0,343	30,389	0,500
12	23,2		14,5	3,790	3,633	0,390	30,056	0,639
12	23,2	7,16	14,5	3,877	3,633	0,310	31,361	0,611
12	23,2	7,16	14,5	3,560	3,467	0,460	29,694	2,417