

Artigo

Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acacia mearnsii*

Mangrich, A. S.;* Doumer, M. E.; Mallmann, A. S.; Wolf, C. R.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (1), 2-15. Data de publicação na Web: 17 de julho de 2013

<http://www.uff.br/rvq>

Green Chemistry in Water Treatment: Use of Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts

Abstract: News coagulants for water and sewage treatment are synthesized through the chemical transformation of tannin extracts. Tanfloc® is a cationic polymeric coagulant produced from tannin extract of *Acacia mearnsii*. In this paper we are supporting the use of cationic polymeric coagulant for treatment of polluted water instead of aluminum or iron salts to support the sustainable water supply systems according with the principles of the green chemistry.

Keywords: Water treatment; Coagulant Tanfloc; Green chemistry; Tannin.

Resumo

Novos coagulantes para o tratamento de águas e esgotos são sintetizados pela transformação química de taninos. Tanfloc® é um coagulante polimérico catiônico produzido a partir de tanino da *Acacia mearnsii*. Neste artigo, apoiamos o uso de coagulante polimérico orgânico catiônico para o tratamento de água contaminada em substituição aos sais de alumínio ou de ferro para tornar os sistemas de abastecimento de água sustentáveis em acordo com os princípios da química verde.

Palavras-chave: Tratamento de água; Coagulante Tanfloc; Química verde; Tanino.

* Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, CEP 81531-990, o CP 19081, Curitiba-PR, Brasil.

✉ mangrich@ufpr.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140002](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140002)

Química Verde no Tratamento de Águas: Uso de Coagulante Derivado de Tanino de *Acacia mearnsii*

Antonio S. Mangrich,^{a,b,*} Marta Eliane Doumer,^a Anderson S. Mallmann,^c Carlos Rodolfo Wolf^c

^a Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química, Centro Politécnico, CEP 81531-990, o CP 19081, Curitiba-PR, Brasil.

^b Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Energia e Ambiente (INCT E&A) (CNPq).

^c Tanac S/A, Rua Torbjorn Weibull, 199, CEP 95780-000, Montenegro-RS, Brasil.

* mangrich@ufpr.br

Recebido em 29 de janeiro de 2013. Aceito para publicação em 5 de julho de 2013

1. Introdução
2. Imperativos Globais de Inovação
3. Águas do Brasil
4. Alguns Problemas Brasileiros Relativos ao Tratamento e a Poluição de Águas
5. Tratamento de águas por polímero catiônico derivado de tanino
6. Estruturas químicas dos taninos
7. Visão geral da aplicação do Tanfloc
8. Conclusões

1. Introdução

Cuidados com as fontes de águas são uma preocupação em todo o mundo. As Nações Unidas e a Organização Mundial de Saúde alertaram a comunidade internacional acerca da crescente escassez de água e da deficiência de cuidado com a poluição das fontes disponíveis. A falta de infraestrutura para o saneamento básico contribui anualmente para a morte de milhões de pessoas, principalmente crianças com diarreia. Milhões também ficam cegos devido

ao *tracoma* ou infectados com *shistosomiasis*.¹ Para tratar corretamente os recursos hídricos há necessidade do desenvolvimento de novos paradigmas tecnológicos. Os aqui apresentados estão em acordo com os padrões de sustentabilidade ambiental e os princípios da química verde. As novas tecnologias de tratamento de águas e esgotos não poderão por em risco a qualidade de vida das futuras gerações, deverão estar adequadas à cultura local de modo a não interferir muito drasticamente com as tradições sociais e não ser dependentes de mecanismos externos de transferência de equipamentos e outros

insumos.²

2. Imperativos Globais de Inovação

Os Imperativos Globais de Inovação (do inglês, Global Innovation Imperatives, Gii) constituem um programa da Sociedade Americana de Química (ACS) originalmente concebido como uma iniciativa de colaboração entre a ACS, o Comitê de Corporações Associadas da ACS e a Sociedade Britânica da Indústria Química. A Missão do Gii é dar identidade e transferência de conhecimento para estimular a inovação científica mundial que atenda os imperativos sociais. O primeiro imperativo escolhido para o programa Gii foi o da água. O Gii é formado por coligação forte e crescente, que inclui indústria, academia e governos, tanto nos EUA como em outros países.³

A última reunião do Grupo Gii foi o, “Foro Internacional – Conservación Sostenible de las Fuentes e Cuencas Hydricas y Operacións de Acueductos Veredales, Chocontá – Colômbia”, de 18 a 23 de novembro de 2012. Nessa reunião o município colombiano de Chocontá, próximo a Bogotá, foi tratado pelos organizadores como alvo de estudo piloto, tendo em vista os cuidados que a administração local tem com a água distribuída para a população da sede do município e da área rural. Da reunião na Colômbia participaram representantes do Brasil (Sociedade Brasileira de Química), da Colômbia (Fundación Nuevos Horizontes, Conservation International, Alcaldia de Chocontá, Fundación Universitaria Monserrate, Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Colombia), dos EUA (Sociedade Americana de Química e Serviço Geológico dos Estados Unidos) e das Américas em geral (Federación Latinoamericana de Asociaciones de Química). Entre as recomendações e conclusões do Fórum estão as de, estabelecer políticas e práticas que minimizem o impacto das águas servidas em nível local, regional e nacional, e promover a formação de

conselhos comunitários para gerir aquedutos e cursos d’água de forma adequada e democrática.²

3. Águas do Brasil

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA) o Brasil está dividido em 12 regiões hidrográficas (Figura 1). A maior delas é a da Amazônia que é também a maior do mundo em termos de disponibilidade de águas. “A bacia hidrográfica do rio Amazonas é constituída pela mais extensa rede hidrográfica do globo terrestre, ocupando uma área total da ordem de 6.110.000 km², desde suas nascentes nos Andes Peruanos até a foz no Oceano Atlântico (na região norte do Brasil). Esta bacia continental se estende sobre vários países da América do Sul: Brasil (63 %), Peru (17 %), Bolívia (11 %), Colômbia (5,8 %), Equador (2,2 %), Venezuela (0,7 %) e Guiana (0,2 %). Em termos de recursos hídricos, a contribuição média da bacia hidrográfica do rio Amazonas, em território brasileiro, é da ordem de 133.000 m³ s⁻¹ (73 % do total do País). Adicionalmente, a contribuição de territórios estrangeiros para as vazões da região hidrográfica é de cerca de 76.000 m³ s⁻¹. As maiores demandas pelo uso da água na região ocorrem nas sub-bacias dos rios Madeira, Tapajós e Negro, e correspondem ao uso para irrigação (39 % da demanda total). A demanda urbana representa 17 % da demanda da região (11 m³/s). De um modo geral, os consumos estimados são pouco significativos quando comparados com a disponibilidade hídrica por sub-bacia”.⁴

“A Região Hidrográfica do Paraná, que afeta 32 % da população nacional, é a área de maior desenvolvimento econômico do País. Com 879.860 km², a região abrange os estados de São Paulo (25 % da região), Paraná (21 %), Mato Grosso do Sul (20 %), Minas Gerais (18 %), Goiás (14 %), Santa Catarina (1,5 %) e Distrito Federal (0,5 %). Cerca de 54,6 milhões de pessoas vivem na região, sendo 90 % em áreas urbanas. Ela

inclui a cidade mais populosa da América do Sul, São Paulo, com cerca de 15 milhões de habitantes. Outros importantes centros populacionais são: Brasília, Curitiba, Goiânia, Campinas, Campo Grande e Uberlândia. A maior parte da população se concentra nas unidades hidrográficas dos rios Tietê e Grande, que, juntas, correspondem a 62 % da população total. O crescimento de grandes centros urbanos, como São Paulo, Curitiba e Campinas, em rios de cabeceira, gerou grande pressão sobre os recursos hídricos.

Isso ocorre porque, ao mesmo tempo em que aumentam as demandas, diminui a disponibilidade de água devido à contaminação por efluentes domésticos e industriais.⁵ Na região hidrográfica da bacia do Rio Paraná está instalada a Usina Hidroelétrica de Itaipu, a maior geradora de energia renovável e limpa do planeta. Na mesma região estão localizadas as Cataratas do Iguaçu. Tanto Itaipu quanto as Cataratas são importantes fontes de recursos econômicos para o Brasil.



Figura 1. Regiões hidrográficas do Brasil, segundo a Agência Nacional de Águas (ANA)

4. Alguns Problemas Brasileiros Relativos ao Tratamento e a Poluição de Águas

Cuidar dos recursos hídricos é tarefa de muita relevância. Conforme citado anteriormente, as Nações Unidas e a Organização Mundial de Saúde têm alertado a comunidade internacional sobre a crescente ameaça da escassez de águas com

a incontrolada poluição das fontes existentes.² O Brasil é um País fortemente agrícola que utiliza cerca de 50 milhões de hectares de terras em atividades agrícolas, mas tem ainda área de aproximadamente 400 milhões de hectares para utilização, o que o torna o país com maior área disponível para a agricultura.⁶ O Brasil necessita de grandes volumes de água para a atividade agrícola crescente e, por outro lado, polui, com essa mesma atividade agrícola, os recursos hídricos existentes, com agrotóxicos

e fertilizantes. Os solos velhos e intemperizados, devido à ação do clima tropical, necessitam de fertilizantes, principalmente fósforo, potássio e nitrogênio, todos dependentes de volumosas importações e também de enormes esforços internos de produção.⁷ Cerca de 40 a 70 % de fertilizantes de nitrogênio solúveis, 80 a 90 % de fósforo, e 50 a 70 % de potássio aplicados são perdidos para o ambiente sem serem absorvidos pelas plantas.⁸ Essas perdas se dão por evaporação, contribuindo para o agravamento do efeito estufa, e por lixiviação de águas de chuva ou de irrigação, poluindo águas superficiais e subterrâneas. Novas tecnologias para reduzir o problema têm sido desenvolvidas, mas o mercado nessa área é ainda muito conservador e avesso a inovações.⁹⁻¹³

Nas cidades brasileiras o acesso ao saneamento básico é problemático. Atualmente, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), mais da metade dos domicílios brasileiros, cerca de 60 % ou 25 milhões de residências, não possuem ligação com a rede coletora de esgoto, enquanto 80 % dos resíduos são lançados diretamente nos rios, lagos, lagoas e mares, sem nenhum tipo de tratamento. Em nossas grandes cidades a implantação do saneamento básico é tremendamente dificultada devido ao crescimento desordenado, muitas vezes atendendo a necessidades da população de baixa renda que ocupam as encostas dos morros e outros lugares de difícil acesso e de realizações de obras. Também empreendimentos imobiliários são implantados em lugares distantes das grandes malhas das redes de água e esgoto dificultando e onerando enormemente os orçamentos das prefeituras. Neste particular, os planos diretores das cidades aprovados nem sempre são respeitados por razões as mais diversas.

Rio de Janeiro e São Paulo investiram grandes somas de recursos, mas ainda estão longe de despoluir seus principais corpos d'água, a Baía da Guanabara e os Rios Tietê e Pinheiros. Na capital paulista, o Rio Tietê dá os primeiros sinais de que sua reabilitação é

possível. No Rio, o Estado investe para despoluir a Baía da Guanabara até 2016. No entanto, as últimas notícias da imprensa sobre a despoluição do Rio Tietê não foram boas. Utilizou-se policloreto de alumínio (PAC) para a coagulação do material sólido em suspensão no rio, o que teria gerado grande quantidade de lodo difícil de ser removido e tratado.

5. Tratamento de águas por polímero catiônico derivado de tanino

Para minimizar problemas nas estações de tratamento de águas (ETA) e de esgotos (ETE) das pequenas e grandes cidades, e nos grandes projetos de despoluição de rios e lagoas nas áreas urbanas, está sendo proposto o uso, substituindo polímeros inorgânicos ou orgânicos sintéticos, ou sais de alumínio ou ferro, o uso de polímeros catiônicos orgânicos preparados a partir de produtos naturais, como o tanino extraído da *Acacia mearnsii de Wildemann*, ou acácia negra, planta de origem australiana, no apoio sustentável ao tratamento de águas no Brasil. A acácia negra é cultivada no Brasil, somente no Estado do Rio Grande do Sul. A empresa Tanac S. A., por exemplo, possui plantações em área própria de mais de 30 mil hectares. As plantas são desenvolvidas e cultivadas com a utilização de tecnologia de ponta com alto grau de inovação (Figura 2 A). A colheita das árvores é toda mecanizada (Figura 2 B). Além disso, pequenos sítios e fazendas têm produção própria vendida para empresas como a Tanac. A extração do tanino (20 a 30 % da casca) para a produção do coagulante para tratamento de águas, por exemplo, é feita com água em grandes autoclaves (Figura 3). A casca esgotada é em parte destinada à compostagem para a produção de fertilizante orgânico. O restante é usado na própria fábrica para queima, produção de vapor e geração de energia elétrica, às vezes suficiente para atender a todo o funcionamento da indústria.



Figura 2. Produção de mudas para cultivo de acácia negra (A), e colheita das árvores de forma mecanizada (B) na empresa Tanac S/A, RS

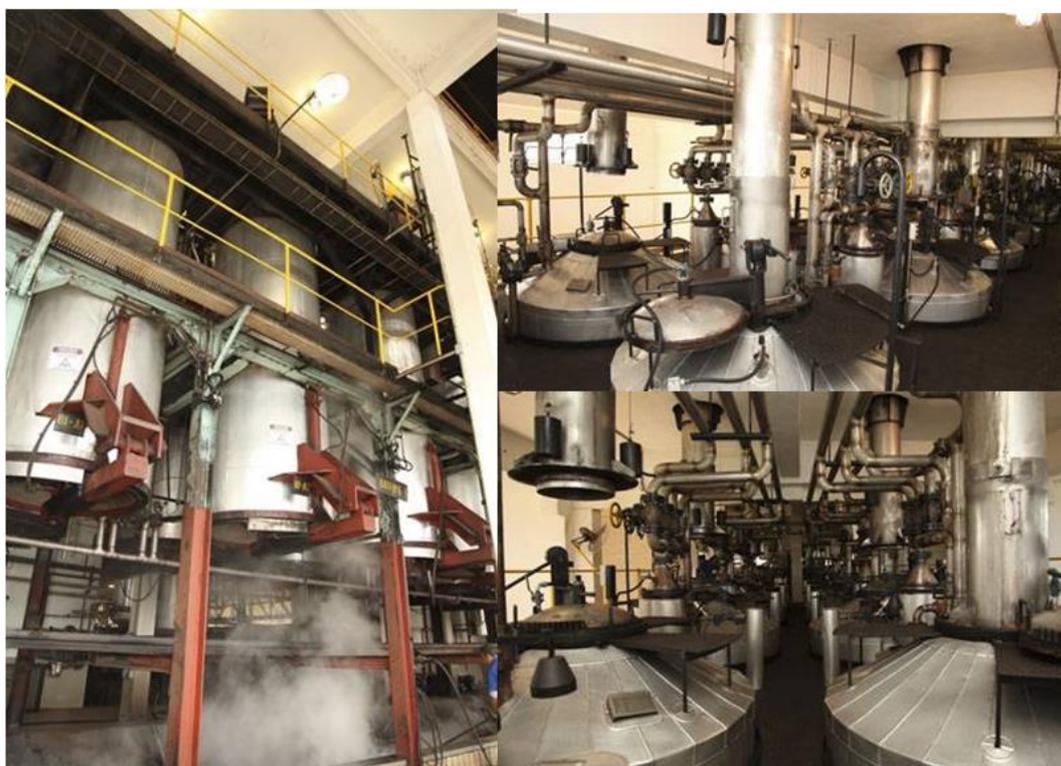


Figura 3. Extração com água do tanino da casca da acácia negra em autoclaves na empresa brasileira Tanac S/A

A madeira dos troncos das árvores é transformada em cavacos, os quais são exportados pelo porto da cidade de Rio Grande, RS, para a fabricação de celulose (papel).

A empresa está estudando o aproveitamento da coivara da produção de

tanino como biomassa para geração de energia elétrica. Recentes estudos sobre o rendimento energético da coivara deixada na área de reflorestamento, após a colheita da acácia (galhos finos e folhas) apresentou o resultado mostrado na Tabela 1, em comparação com outros tipos de biomassas.

Tabela 1. Rendimento energético de coivaras de acácia em comparação com outras biomassas¹⁴

Biomassa (1 kg)	Energia/kg	Biochar	Bioóleo (Fração Orgânica)	Biogás
Bagaço de cana	(%)	43	13	44
	23467 kJ	10041 kJ	3123 kJ	10304 kJ
Farelo de mamona	(%)	78	6	16
	35045 kJ	16559 kJ	1324 kJ	3365 kJ
Pericarpo de coco	(%)	52	14	34
	23471 kJ	12195 kJ	3223 kJ	8051 kJ
Coivara de Acácia Nova	(%)	58	11	31
	23847 kJ	13748 kJ	2765 kJ	7332 kJ
Coivara de Acácia Velha	(%)	57	23	20
	19993 kJ	11391 kJ	4531 kJ	4071 kJ

A coivara de acácia mais maturada produziu o maior teor de bioóleo, 23 %, e com o maior poder calorífico entre as biomassas estudadas, 4531 kJ kg⁻¹. A coivara nova de acácia se destacou na produção de biochar, 58 %, com rendimento energético de 13748 kJ kg⁻¹, só tendo sido superada nesses dois parâmetros pela biomassa de farelo de mamona, resultante da indústria de biodiesel. O biochar ou biocarvão também é muito utilizado como condicionador orgânico de solos, com efeitos benéficos de sustentação da fertilidade e alta eficiência em sequestro de carbono.¹⁵

Os taninos são classificados em hidrolisáveis e condensados, como mostrados nas estruturas da Figura 4. Os taninos hidrolisáveis possuem como unidade básica o ácido gálico que pode estar ligado a estruturas glicosídicas como visto na Figura 4a. Os taninos condensados baseiam-se em unidades monoméricas do tipo flavan-3-ol, (Figura 4b) como é o caso do tanino da *Acacia mearnsii*.

Os principais monômeros isolados da casca da *Acacia mearnsii* são a galocatequina e o robinetinidol, ilustrados nas estruturas representadas na Figura 5.

6. Estruturas químicas dos taninos

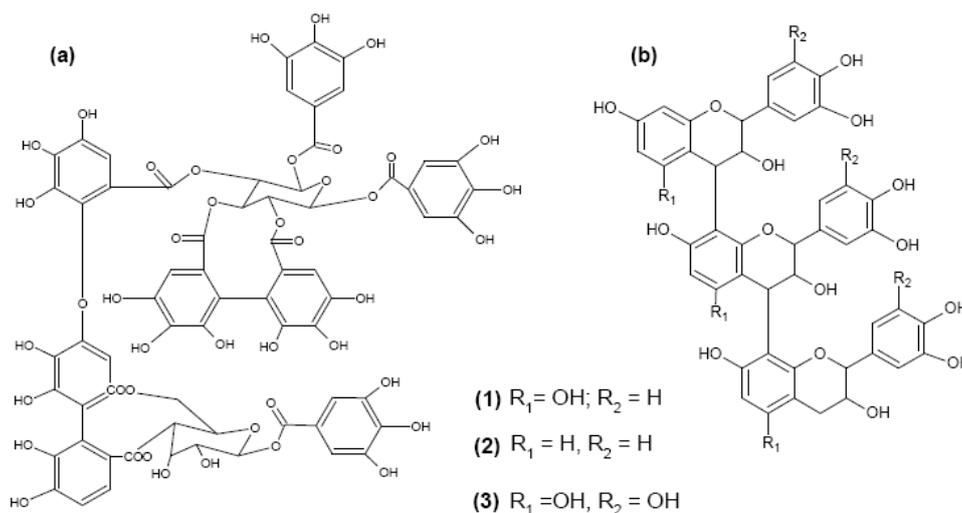
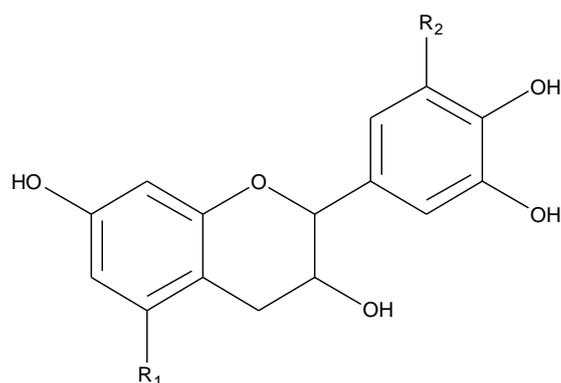


Figura 4. Estruturas químicas de tanino hidrolisável (a), e de tanino condensado (b)



$R^1 = \text{H}, R^2 = \text{OH}$; robinetinidol $R^1 = \text{H}, R^2 = \text{H}$; fisetinidol
 $R^1 = \text{OH}, R^2 = \text{OH}$; galocatequina $R^1 = \text{OH}, R^2 = \text{H}$; catequina

Figura 5. Principais monômeros da *Acacia mearnsii*.

A preparação do polímero orgânico catiônico se dá pelo mecanismo proposto por Mannich.^{2,16} Na sequência de reações a partir do tanino condensado (Figura 5), ocorre primeiro a formação do cloreto de imínio pela reação do cloreto de amônio, ou de outra amina que se queira usar, reagindo com o aldeído fórmico. Depois o cátion

imínio, $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, é inserido na posição 6 ou 8 do anel A do polímero condensado formando o polímero orgânico catiônico. A Figura 6 ilustra a reação genérica.

Para o polímero catiônico Tanfloc a estrutura pode ser representada da forma mostrada na Figura 8.

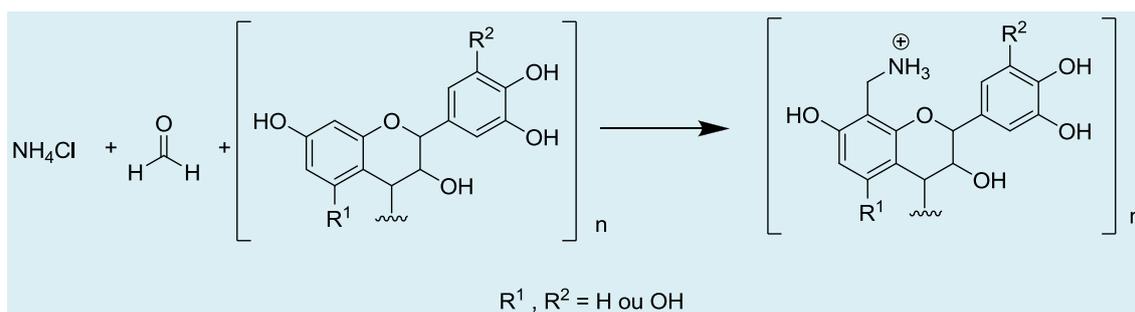


Figura 6. Reação de obtenção do polímero orgânico catiônico via reação de Mannich

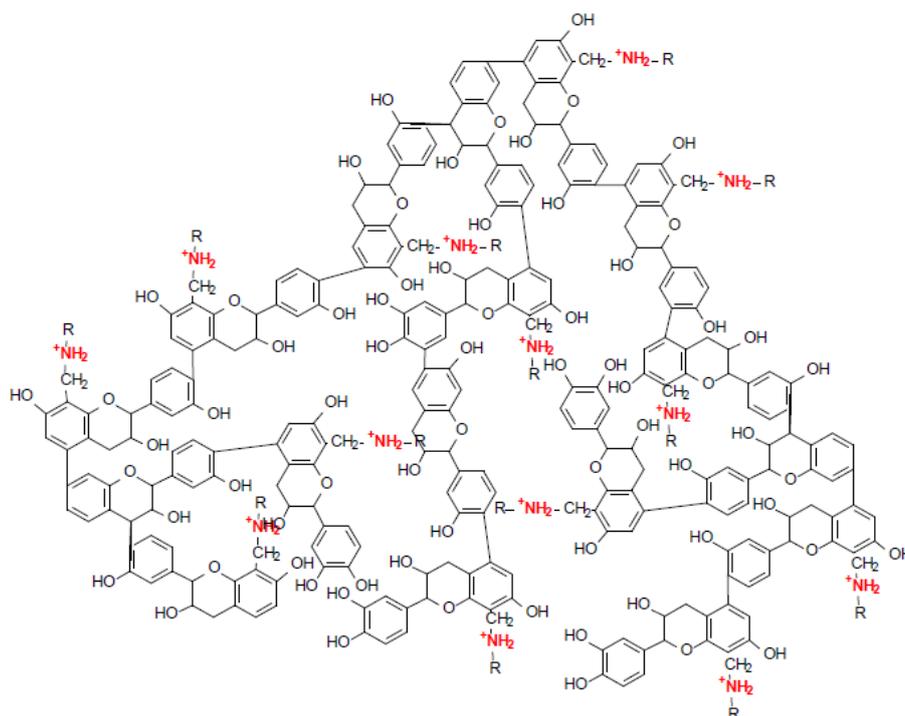


Figura 7. Estrutura polimérica do Tanfloc

A Figura 8 apresenta, de forma esquemática, a destabilização dos colóides em suspensão em águas poluídas, representados com cargas negativas, pelos polímeros catiônicos orgânicos, contendo cargas positivas. No diagrama de coagulação, estão representadas as interações entre o polímero orgânico catiônico de origem

vegetal, Tanfloc, e as partículas coloidais de um efluente genérico. Como resultado dessas interações, há a destabilização do sistema coloidal pela neutralização das cargas e a formação de microflocos.

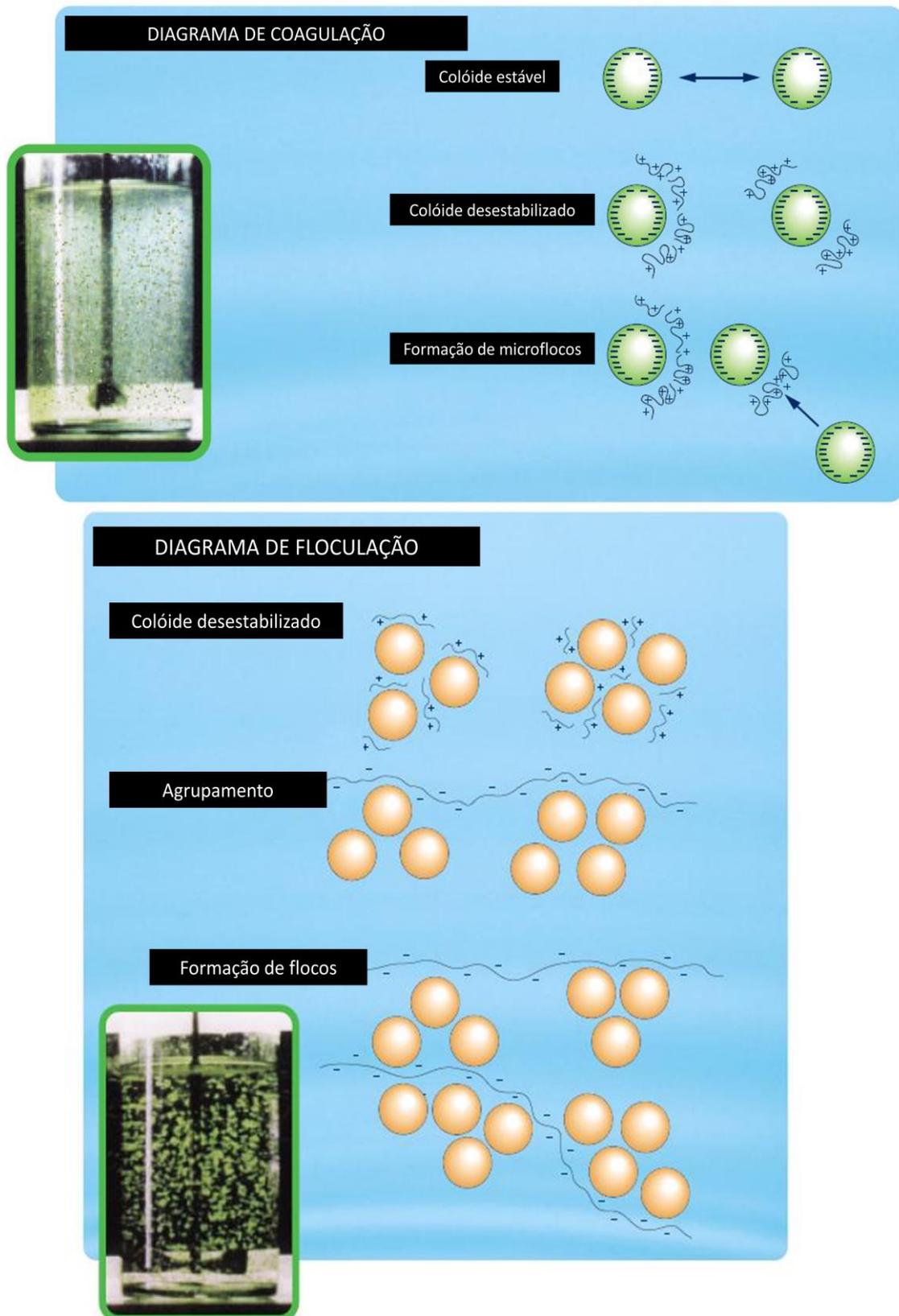


Figura 8. Mecanismo de floculação no tratamento de águas com polímero orgânico catiônico

Assim, as interações entre o polímero e as partículas coloidais ocorrem conforme o esquema mostrado na Figura 8. Os flocos formados no final do diagrama da Figura 8 podem ser utilizados na produção de energia por combustão, ou na preparação de condicionadores/fertilizantes orgânicos de solos. A produção desses rejeitos em vez de outros mais tóxicos, quando se usa, por exemplo, somente cloreto de alumínio, atende a alguns dos 12 princípios da química verde descritos a seguir.^{17,18}

1. Princípio da Prevenção. “Evitar a produção do resíduo (mais tóxico) é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.”

3. Síntese de Produtos Menos Perigosos. “Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.”

4. Desenho de Produtos Seguros. “Os produtos químicos devem ser desenhados de

tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.”

10. Desenho para a Degradação. “Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.”

7. Visão geral da aplicação do Tanfloc

Diversas cidades do Brasil e do mundo estão utilizando coagulantes orgânicos poliméricos nas suas estações de tratamento de água (ETA) e estações de tratamento de efluentes (ETE). Os lodos produzidos apresentam-se dentro das faixas normais de especificação sem as desvantagens da presença de sais de alumínio e ferro. A Figura 9 ilustra o sistema de decantação de uma estação de tratamento de água e de efluentes.



Figura 9. Ilustração do sistema de decantação de uma estação de tratamento de água e/ou de efluentes

O saneamento básico das cidades será mais abrangente se a tecnologia utilizada for ambientalmente amigável e técnica e economicamente viável. Conforme vimos, essa tecnologia atende ao que estabelece os princípios da química verde. O lodo resultante do tratamento de águas que utilizam como coagulante/floculante os polímeros catiônicos orgânicos naturais pode ser matéria-prima para produção de fertilizante orgânico de liberação lenta e controlada de nitrogênio. Os lodos de ETA e de ETE, desde que o efluente seja orgânico, podem ser usados para este fim. Assim, evita-se os fertilizantes de nitrogênio solúveis como a ureia, fonte de aumento do efeito estufa ao liberar, por evaporação, NO_x .¹³ No lodo das ETE e ETA o teor de nitrogênio relativamente alto e ligado à estrutura orgânica polimérica poderá ser utilizado para a nutrição de plantas, com altos níveis de aproveitamento do nitrogênio disponível.

8. Conclusões

Coagulantes derivados de taninos podem ser produzidos através dos procedimentos da reação de Mannich. Entre os diferentes compostos de nitrogênio utilizados para introduzir o caráter catiônico (nitrogênio quaternário) ao polímero orgânico natural, a dietanolamina parece ser o melhor.² Para o tratamento de efluentes industriais, o tanino da *Acacia mearnsii* (acácia negra) combinado com dietanolamina, cloreto de glicidiltrimetilamônio ou cloreto de amônio produz também eficientes coagulantes.² Estudos em planta piloto de tratamento de águas superficiais e de diferentes tipos de despejos por Tanfloc, por exemplo, mostraram redução de cor em até 50 %, remoção de surfactantes em até 75 %, e remoção de matéria orgânica representada pela diminuição de COD (40 %) e de BDO_5 , (60 %).¹⁹ O coagulante orgânico também se mostrou eficiente na remoção de corantes de

águas como *Violeta de Alizarina 3R*, um corante de antraquinona, com remoção de 80 %, e "*Palatine fast Black WAN*" um corante azo, com remoção de 100 %. A remoção de ambos os corantes foi mais bem modelada pela isoterma de Langmuir.²⁰ A remoção de corantes catiônicos, como o azul de metileno, brometo de cetiltrimetilamônio, ou íon metálico como Zn(II) também pode ser modelada por isoterma de Langmuir.²¹

Entre diversos produtos naturais, o coagulante derivado da *Acacia mearnsii* brasileira foi considerado um floculante útil para a remoção de surfactante aniônico de soluções aquosas. Cerca de 70 % de dodecilbenzenossulfonato de sódio foi eliminado na maioria dos casos estudados.²² O mesmo coagulante também é agente floculante efetivo para a remoção de metais pesados no tratamento de águas superficiais. A concentração de Cu(II) foi reduzida em 90 % em condições ótimas de pH e teor de floculante. As concentrações de Zn(II) e Ni(II) foram reduzidas em 75 % e 70 %, respectivamente. Em condições de pH alto, como no caso dos despejos de indústrias de laticínios, a performance do coagulante orgânico aumenta consideravelmente, ao contrário do que ocorre com os sais de alumínio. Recentes estudos mostram a impressionante capacidade dos coagulantes derivados de tanino de remoção de fármacos em águas. Testes feitos para a remoção de trimetoprima mostraram grande eficiência do novo coagulante na captação desse perigoso contaminante.²³

Coagulantes preparados a partir de materiais naturais como os derivados de taninos são adequados para atender as recomendações de órgãos como a ONU e programas como o Gii no tratamento de águas e esgotos. A utilização desses coagulantes em substituição a sais de alumínio, principalmente, atendem também, como foi citado, a alguns dos princípios da química verde. O Brasil é um dos países privilegiados com essa tecnologia considerando-se sua produção de *Acacia*

mearnsii no Estado do Rio Grande do Sul, ao redor do paralelo 30°.

Referências Bibliográficas

¹ Beltran-Heredia, J.; Sánchez-Martin, J. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination* **2009**, *249*, 353. [CrossRef]

² Beltran-Heredia, J.; Sánchez-Martin, J.; Gómez-Muñoz, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162*, 1019. [CrossRef]

³ Sítio do Global Innovation Imperatives - Gii na American Chemical Society. Disponível em:

<<https://communities.acs.org/groups/global-innovation-imperatives-gii>>. Acesso em: 17 julho 2013.

⁴ Sítio da Agência Nacional de Águas (ANA), região hidrográfica da Amazônia. Disponível em:

<<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/amazonica.aspx>>. Acesso em: 17 julho 2013.

⁵ Sítio da Agência Nacional de Águas (ANA), região hidrográfica do Paraná. Disponível em: <<http://www2.ana.gov.br/Paginas/portais/bacias/parana.aspx>>. Acesso em: 17 julho 2013.

⁶ Brazilian agriculture: The miracle of the cerrado | The Economist, 26th Aug 2010). Disponível em: <<http://www.economist.com/node/1688644>>. Acesso em: 17 julho 2013.

⁷ Nicolini, K. P.; Fukamachi, C. R. B.; Wypych, F.; Mangrich, A. S. Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *338*, 474. [CrossRef]

⁸ Wu, L.; Liu, M.; Liang, R. Preparation and properties of a double-coated slow-release NPK compound fertilizer with superabsorbent and water-retention. *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 547. [CrossRef]

⁹ Novicki, R. E. M.; Mangrich, A. S.; Tessaro, L. C.; Dos Anjos, A.; *PI 9902803 4* **2007**.

¹⁰ Wypych, F.; Mangrich, A. S.; Fukamachi, C. R. B.; *PI 9902803 4* **2007**.

¹¹ Wypych, F.; Mangrich, A. S.; Fukamachi, C. R. B.; *PI 0705580 3* **2008**.

¹² Mangrich, A. S.; Tessaro, L. C.; dos Anjos, A.; Wypych, F.; Soares, J. F. A slow-release K⁺ fertilizer from residues of the Brazilian oil-shale industry: synthesis of kalsilite-type structures. *Environmental Geology* **2001**, *40*, 1030. [CrossRef]

¹³ Wypych, F.; Mangrich, A. S.; Fukamachi, C. R. B. Use of Fe³⁺ ion probe to study the stability of urea-intercalated kaolinite by electron paramagnetic resonance. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *313*, 537. [CrossRef]

¹⁴ Tese de doutorado em preparação de Marta E. Doumer, 2012, DQ/UFPR.

¹⁵ Novotny, E. H.; Hayes, M. H. B.; Madari, B. E. M.; Bonagamba, T. J.; de Azevedo, E. R.; de Souza, A. A.; Song, G.; Nogueira, C. M.; Mangrich, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilisation of charcoal for soil amendment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1003. [CrossRef]

¹⁶ Reed, P. E.; Finck, M. R.; *U.S. Patent 5,659,002*, **1997**.

¹⁷ Anastas, P. T.; Warner, J. C.; *Green Chemistry, theory and practice*, Oxford university Press: New York, 1998.

¹⁸ Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. "Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova* **2003**, *26*, 123. [CrossRef]

¹⁹ Sánchez-Martín, J.; Beltrán-Heredia, J.; Solera-Hernández, C. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management* **2010**, *91*, 2051. [CrossRef]

²⁰ Beltran-Heredia, J.; Sanchez-Martin, J.; Martin-Sanchez, C. Remediation of Dye-Polluted Solutions by a New Tannin-Based Coagulant. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 686. [CrossRef]

²¹ Sánchez-Martín, J.; Beltrán-Heredia, J.; Gibello-Pérez, P. Adsorbent biopolymers from tannin extracts for water treatment.

Chemical Engineering Journal **2011**, *168*, 1241. [[CrossRef](#)]

²² Beltran-Heredia, J.; Sanchez-Martin, J.; Solera-Hernandez, C. Anionic Surfactants Removal by Natural Coagulant/Flocculant Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 5085. [[CrossRef](#)]

²³ Beltran-Heredia, J.; Palo, P.; Sanchez-Martín, J.; Domínguez, J. R.; Gonzalez, T. Natural Adsorbents Derived from Tannin Extracts for Pharmaceutical Removal in Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 50. [[CrossRef](#)]