

## Tratamento de efluente de galvanoplastia por meio da biossorção de cromo e ferro com escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*

*Treatment of effluent from galvanoplasty by biosorption of chromium and iron with cone scales from the *Araucaria angustifolia**

### Fernanda Abreu dos Santos

Lic. em Química, M.Sc.,  
Faculdade de Engenharia  
(FENG)/ PUCRS  
[fer@puccrs.br](mailto:fer@puccrs.br)

### Marçal Jose Rodrigues Pires

Eng. Químico, Prof. Dr.,  
Faculdade de Química  
(FAQUI), CEPAC / PUCRS  
[mpires@puccrs.br](mailto:mpires@puccrs.br)

### Marlize Cantelli

Eng. Química, Prof. Dr.,  
Faculdade de Engenharia  
(FENG) / PUCRS  
[marlize@puccrs.br](mailto:marlize@puccrs.br)

### Resumo

Esse trabalho tem como objetivo testar o emprego das escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia* na remoção de cromo e ferro de efluentes líquidos de galvanoplastia. Também é feito um comparativo com outros métodos de tratamento com vistas ao atendimento da legislação ambiental. As escamas da pinha são resíduos da coleta do pinhão, que é um alimento muito consumido na região sul do país. Nos ensaios de biossorção, foi otimizado o melhor desempenho desses resíduos para remoção dos metais em função do pH, tamanho de partículas e dosagem do adsorvente, tempo de contato e concentração inicial dos metais. Os resultados foram comparados com os tratamentos de adsorção com o carvão ativado e precipitação com bissulfito. As escamas mostraram-se eficientes, tanto na remoção do cromo(VI) (> 99 %), quanto na do ferro (> 62 %) presentes no efluente, mesmo em dosagem baixas (3 g.L<sup>-1</sup>, 1 h contato, < 250 µm), atendendo os limites ambientais. As escamas também se mostraram competitivas frente aos processos tradicionais, permitindo, também, uma utilização mais nobre de um material que seria descartado.

**Palavras-chave:** Efluentes de galvanoplastia, metais, biossorção, *Araucaria angustifolia*.

### Abstract

*This work aims to test the use of scales from the cones of the *Araucaria angustifolia* tree in the removal of chromium and iron encountered in the wastewaters from the galvanoplasty process. A comparison with other treatment methods was also performed for compliance with environmental legislation. The cone scales are obtained from “pinhão”, which is consumed in the south Brazil. Some parameters were optimized for the best performance of metal removal, such as biosorbent particles size and dosage, pH, time of contact and initial metal concentrations. The results were compared with adsorption treatment using activated carbon and chemical precipitation with bisulfite. The cone scales are efficient for the removal of chromium(VI) (> 99%), while the iron concentration was 62% lower after 1 hour of the contact with 3 g.L<sup>-1</sup> of the sorbent (particle size <250 µm). The scales showed to be competitive with the traditional processes, allowing also a more noble use a material that would be discarded.*

**Keywords:** Galvanoplasty wastewater, metals, biosorption, *Araucaria angustifolia*.

## 1. Introdução

A indústria metalúrgica produz, como consequência de seus processos, significativas quantidades de efluentes líquidos com concentrações de metais bem superiores aos padrões de lançamento exigidos pela legislação (CONAMA, 2005 e CONSEMA, 2006). Entre esses metais, destaca-se o cromo ou crômio (as formas cromo ou crômio estão registradas no dicionário de Ferreira (2004), podendo ser igualmente usadas) como um importante componente poluidor por estar predominantemente na forma hexavalente, cromo(VI) (Ahalya et al., 2005; Babel & Kurniawan, 2004). O ferro, embora em menores concentrações, também está presente nesse tipo de efluente e, em grandes concentrações, pode causar impactos adversos (Santos, 2007).

Diversos métodos podem ser empregados no tratamento de efluentes contendo metais, entre eles, pode-se citar a precipitação química, os processos de filtração com membranas e os processos de adsorção. A precipitação química com o metabissulfito consiste em reduzir, em poucos minutos, o cromo(VI) em cromo(III), em pH inferior a 3, para assegurar a reação completa, resultando em efluentes incolores e de baixa turbidez (Braile & Cavalcanti, 1979). Entretanto os efluentes tratados por esse método não podem ser recirculados devido ao teor de

sais dissolvidos. A adsorção com carvão ativado é uma das opções utilizadas no tratamento desses efluentes. Entretanto o alto custo dos materiais encontrados comercialmente justifica a pesquisa para desenvolvimento de novos materiais de mais baixo custo como bioadsorventes.

De acordo com Huamán Pino (2005), bioadsorventes é toda matéria orgânica, viva ou morta, de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. Vários trabalhos têm indicado a eficiência de diversos bioadsorventes na remoção de cromo e ferro (Ucun et al. 2002); Altundogan, 2005; Santos, 2007; Santos et al. 2008). Entre esses estudos, Brasil et al. (2006) utilizaram as cascas cozidas do pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*. O uso desse tipo de resíduo, para remoção de cromo hexavalente, foi pioneiro. Entretanto a casca cozida do pinhão tem a desvantagem da difícil disponibilidade do material, visto que seria necessária a retirada desse resíduo em cada domicílio, após o consumo do pinhão.

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore nativa da região sul do Brasil e seu fruto, a pinha (Figura 1a), contém metade de sua massa como sementes (pinhões) e metade como falhas (escamas), onde não houve a formação da semente

(Figura 1b). Os pinhões são muito nutritivos, servindo de alimento a aves, animais selvagens e ao homem (Lorenzi, 2002), que os coleta, comercializa e consome, porém pouco se conhece sobre o aproveitamento dos resíduos da pinha (Figura 1c). Segundo dados do IBGE (2010), a extração das pinhas vem diminuindo, porém estima-se que sejam produzidas cerca de 4.800 t ano<sup>-1</sup> de escamas e igual quantidade de casca dos pinhões consumidos. Em contrapartida, o uso das escamas secas, outro componente da pinha da *Araucaria angustifolia*, torna mais viável o processo de aquisição, pois esse material é disposto ainda na coleta das pinhas, quando as mesmas são debulhadas para a comercialização do pinhão. O efetivo aproveitamento de resíduos dessa espécie nativa pode estimular a sua preservação, contribuindo com a manutenção da biodiversidade e colaborando com a prática do manejo sustentável.

Esse trabalho tem como objetivo testar o emprego das escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia* na remoção dos metais cromo(VI), cromo(III) e ferro em efluentes líquidos do processo de cromagem por galvanoplastia. Além disso, também foi realizado um estudo comparativo com adsorção em carvão ativado e precipitação com metabissulfito com vistas ao atendimento da legislação ambiental.

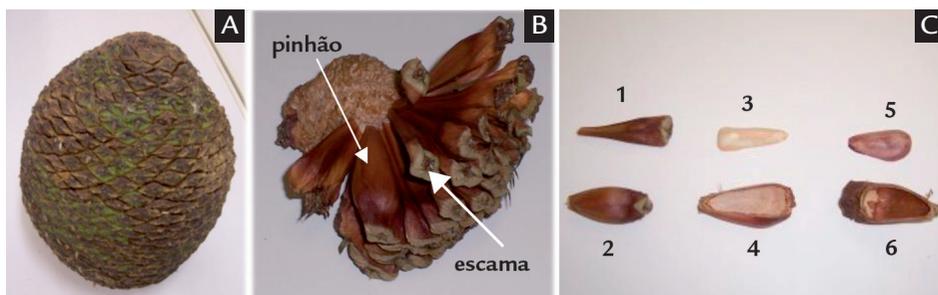


Figura 1

a) Pinha da *Araucaria angustifolia*;  
b) Distribuição dos componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*;  
c) Componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*: 1)escama; 2)pinhão; 3)pinhão cru - semente; 4)pinhão cru - casca e semente; 5)pinhão cozido - semente; 6) casca de pinhão após cozimento.

## 2. Materiais e métodos

Os bioadsorventes foram submetidos à secagem, trituração e peneiramento, a fim de se obterem frações de pó com diferentes tamanhos de partículas (< 250 µm, < 250-355 µm, de 355-710 µm e de 1000-2000 µm). Como a presença de material solúvel nos bioadsorventes pode impactar, negativamente, a qualidade do efluente final tratado, foram feitas lavagens (1h, 120 rpm) da biomassa (10 g.L<sup>-1</sup>) com água deionizada (MilliQ Plus, Millipore) em pH natural (pH 6) e meio ácido (pH 2, ajustado com 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A

caracterização dos extratos aquosos foi realizada através das análises de cor e Demanda Química de Oxigênio (APHA, 1998), parâmetros mais afetados no tratamento de efluentes por bioadsorventes (Santos, 2007).

Além das escamas da pinha da araucária, testes preliminares foram feitos com as cascas cruas e cozidas (cozimento por fervura) dos pinhões, com o propósito de avaliar o material adsorvente de melhor desempenho na remoção dos metais e a possível influência na qua-

lidade do efluente final tratado. Como as escamas apresentaram os melhores resultados, somente esse bioadsorvente foi usado posteriormente na remoção de ferro e cromo de soluções sintéticas e do efluente real de cromagem (Empresa Mundial S.A., Gravataí - RS), conforme condições descritas na Tabela 1.

Isotermas de bioadsorção, para cromo(VI) e ferro(III), foram feitas utilizando as escamas da araucária (1g.L<sup>-1</sup>, <250 µm, 24 h) em contato com diferentes concentrações (5-200 mg.L<sup>-1</sup>) de

Tabela 1  
Principais características das soluções sintéticas e do efluente real estudados e condições utilizadas nos ensaios de remoção de metais por biossorção.

Parâmetros	Soluções sintéticas	Efluente real
Dosagem de adsorvente (g.L <sup>-1</sup> )	0,5 e 20	1,0 e 3,0
Tamanho da partícula do adsorvente (µm)	< 250 e < 1.000	< 250 e < 710
Tempo de contato (h)	0,5 e 4	0,5 até 4
Concentração inicial de Cr(VI) (mg.L <sup>-1</sup> )	5 e 50	2,70 – 29,17
Concentração inicial de Fe(III) (mg.L <sup>-1</sup> )	15 e 60	0,01 – 5,15
Cor (mg Pt-Co L <sup>-1</sup> )		130
DQO (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )		32-74
pH	2,0 e 4,0	2,73 – 6,82
Temperatura (°C)		23±2
Velocidade de agitação (rpm)		120

cromo (pH 2,0) e ferro (pH 4,0). Os ensaios de biossorção foram realizados em bateladas, em erlenmeyer de 500 mL sob agitação (120 rpm, mesa agitadora orbital, Nova Técnica). Os adsorvente foram colocados em contato com soluções sintéticas de cromo(VI) e, após determinados períodos de tempo alíquotas foram coletadas, filtradas e analisadas quanto à presença desse metal. Também foram realizados ensaios de biossorção utilizando efluente real, onde foi testada a remoção simultânea de cromo(VI) e ferro total (ferro(II)+ferro(III)). O Ferro

total foi analisado por espectrometria de absorção atômica em chama (APHA, 1998), o cromo(VI) e cromo(III) foram analisados por difenilcarbazida (APHA, 1998), este último após etapa de oxidação a Cromo(VI). Em função da geração de Cromo(III), formado na redução do Cromo(VI) pelo biossorvente, melhorias no processo foram feitas através de introdução de uma segunda etapa de biossorção, com pH (2-4), dosagem (3-20 g.L<sup>-1</sup>) e tempo de contato (1-24h) otimizados para a remoção do cromo trivalente. As soluções sintéticas foram obtidas por di-

lução de soluções-padrão concentradas (1.000 mg.L<sup>-1</sup>, Tritisol, Merck) individuais de Cr(VI), Cr(III) e Fe(III) e tiveram o pH ajustado com 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Testes comparativos de tratamento do efluente real utilizando o metabissulfito de sódio (Synth) e carvão ativado comercial (Synth) em escala laboratorial foram executados nas mesmas condições de dosagem (3 g.L<sup>-1</sup>), pH 2 para remoção de cromo(VI), pH 4 para remoção de ferro e cromo(III), temperatura (23°C), agitação de 120 rpm e tamanho de partículas (< 250 µm para as escama e o carvão ativado).

### 3. Resultados e discussões

#### Testes preliminares

A qualidade do efluente pode ser afetada negativamente no processo de biossorção, pela solubilização da matéria orgânica da biomassa para a fase líquida. As Figuras 2a e 2b apresentam os valores de cor e DQO dos extratos obtidos após contato de água em pH 2 e 6, com os componentes da pinha. Observa-se que a casca crua é o material que confere a maior solubilização de compostos, seguida pela casca cozida e, por último, pela escama, sendo que o pH 6 é o meio que mais favorece essa solubilização para os três tipos de materiais. Esse comportamento, possivelmente, ocorre pela maior quantidade de compostos solúveis em meio neutro e/ou pela inibição da solubilização desses compostos em pH ácido.

Cabe lembrar que a legislação ambiental estabelece que a cor do efluente tratado não deva conferir mudança de

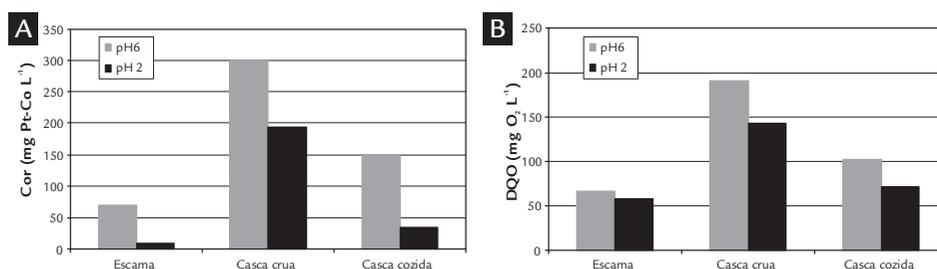
coloração no corpo hídrico receptor. Já o DQO é um parâmetro com limites estabelecidos pela legislação (CONAMA 357/2005) e, em alguns casos, os valores são dependentes da vazão de lançamento do efluente (CONSEMA 128/2006). Apesar da baixa dosagem utilizada (1 g.L<sup>-1</sup>), o DQO do extrato neutro da casca crua (190 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) já seria superior ao permitido (180 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) para vazões >7.000 m<sup>3</sup>.dia<sup>-1</sup> (CONSEMA 128/2006). Esses resultados sugerem o provável comprometimento da qualidade final do efluente tratado lançado em menores vazões, quando do uso de maiores dosagens desses biossorbentes.

Os testes de remoção de cromo(VI), em soluções sintéticas com pH ajustado para 2, serviram para se conhecer o potencial do material em estudo e, também, para se obterem dados para os testes em

efluente real. A Figura 3 apresenta os testes em soluções sintéticas com concentração inicial de 5 mg.L<sup>-1</sup> de cromo hexavalente após contato com os componentes da pinha com três diferentes granulometrias após 1 h de contato. Observa-se que os três materiais tem potencial de remoção do cromo(VI) das soluções sendo que o aumento do tamanho das partículas reduziu a eficiência de remoção.

A análise dos resultados preliminares identificaram que as cascas do pinhão, tanto cruas, como cozidas, mesmo tendo bom desempenho na redução do cromo(VI) em soluções sintéticas, acrescentam cor e matéria orgânica indesejáveis no resultado final do tratamento. Observa-se que a escama é o biossorvente que apresenta a menor influência em relação aos parâmetros de qualidade estudados e, por esse motivo, foi escolhi-

Figura 2  
(a) Cor  
(b) DQO dos extratos após contato com os componentes da pinha em pH neutro e ácido. (1 g.L<sup>-1</sup> de biossorvente < 355 µm; T 21,5°C, agitação 120 rpm).



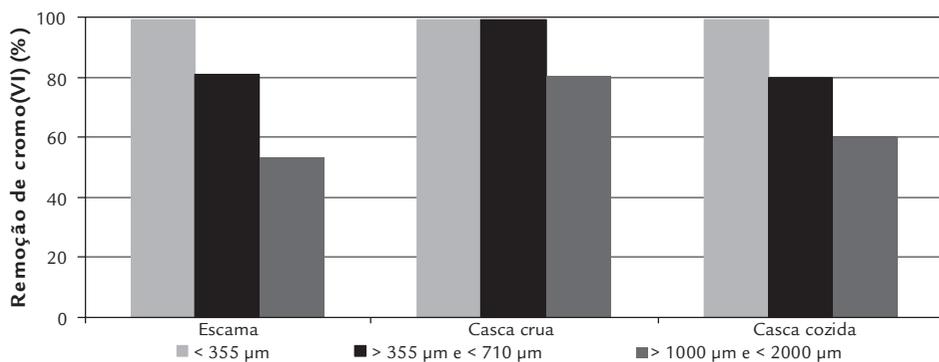


Figura 3  
Eficiência de remoção do cromo(VI) em função da variação do tamanho de partículas de diferentes tipos de componentes da pinha. Condições: [Cr(VI)]<sub>0</sub> 5 mg.L<sup>-1</sup>; pH 2,0; T 21,5°C; 1 g.L<sup>-1</sup> de biossorvente.

do como o material a ser testado com o efluente real.

As isotermas de adsorção (Tabela 2) foram determinadas para os dois metais nas condições otimizadas. O modelo de Freundlich descreve melhor as adsorções de Cr(VI) e Fe(III) nas escamas da

araucária quando comparado ao modelo de Langmuir, em especial no que concerne ao ferro (R<sup>2</sup> >0,93). Verificou-se, também, que a biossorção é mais favorável para o cromo (1/n = 0,16), quando comparado ao Ferro (1/n=0,90), nas condições testadas.

O elevado carregamento máximo obtido para o cromo (q<sub>max</sub> 90,9 mg.g<sup>-1</sup>, isoterma de Langmuir) corrobora com esses resultados e sugere as escamas da araucária como biossorvente potencial para a remoção desse metal em sistemas reais apresentados a seguir.

Metal	Langmuir : q <sub>e</sub> = 1 + K <sub>L</sub> C <sub>e</sub> / 1 + K <sub>L</sub>			Freundlich: q <sub>e</sub> = K <sub>F</sub> C <sub>e</sub> <sup>1/n</sup>		
	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>
Cr(VI)	0,45	90,9	0,987	5,04	0,159	0,989
Fe (III)	-	-	<0,3	0,13	0,903	0,927

Isotermas individuais de biossorção com as escamas da araucária (1g.L<sup>-1</sup>, <250 mm, 24 h; pH 2,0 para testes com cromo e pH 4,0 para testes com ferro) utilizando as concentrações (C<sub>e</sub>.mg.L<sup>-1</sup>) e carregamentos (q<sub>e</sub>.mg.g<sup>-1</sup>) dos metais no equilíbrio.

Tabela 2  
Constante dos modelos de isotermas de biossorção testadas para os metais de interesse.

### Testes de remoção em efluente real

As condições para os testes em efluente real foram escolhidas de acordo com os melhores desempenhos encontrados nos testes com as soluções sintéticas apresentadas anteriormente. O efluente real testado nos ensaios de remoção apresentou concentrações iniciais médias de 22,62 mg.L<sup>-1</sup> em cromo(VI) e 5,38 mg.L<sup>-1</sup> em ferro total. A Tabela 3 apresenta os resultados comparativos de remoção dos metais cromo(VI) e ferro através do pro-

cesso de biossorção após tempo de contato de 4 h. Os testes onde foram usadas dosagens de 3 g.L<sup>-1</sup>, além de atingirem valores maiores que 99% de remoção de cromo(VI), não necessitaram das 4 h de tempo de contato. Foram necessárias apenas 3 h para o teste feito com tamanho de partícula < 710 µm e 1 h para o teste feito com tamanho de partícula < 250 µm.

Infelizmente a alta taxa de remoção do Cr(VI) da solução não se dá somente

pela adsorção dessa espécie no biossorvente. Parte significativa (40-50%) do cromo hexavalente é convertida à sua forma trivalente e esta permanece na fase aquosa. Para que também fosse possível alcançar o limite estabelecido na legislação (1,0 mg.L<sup>-1</sup>, CONAMA 397/2008) para o cromo(III), foram necessários ajustes no tratamento para a remoção do cromo trivalente gerado, os quais são relatados a seguir.

Tamanho partículas (µm)	Dosagem (g.L <sup>-1</sup> )	[Cr(VI)] <sub>final</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção Cr(VI) (%)	[Fe total] <sub>final</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Remoção Fe total (%)	Atendimento limite ambiental*	
						Cr(VI)	Fe total
< 710	1	8,16	65	4,35	16	não	sim
< 710	3	< 0,05	> 99	3,05	39	sim	sim
< 250	1	4,35	81	3,53	39	não	sim
< 250	3	< 0,05	> 99	2,40	62	sim	sim

\* Limites para Cr(VI) é de 0,1 mg.L<sup>-1</sup> e para Fe total é de 15 mg.L<sup>-1</sup> pela Legislação federal (CONAMA 397/2008).

Tabela 3  
Testes de remoção de cromo(VI) e ferro total em efluente real com uso do adsorvente escama da pinha.

### Melhorias no tratamento com uso de escamas

Os resultados obtidos nos testes de remoção do Cromo(III) por biossorção indicaram um pH ótimo de 4,0. Esse teste

tem a finalidade de adequar o efluente para a faixa de melhor remoção de espécies catiônicas e, também, de evitar precipitação,

visto que o processo de remoção desejado para o Cr(III) deve ser a adsorção. Dose adicional de biossorvente (17 g.L<sup>-1</sup>) e

maior tempo de contato (24 h) foram necessários para a remoção do cromo(III), a fim de se atenderem os padrões ambientais.

A Figura 4 apresenta um esquema do processo de tratamento otimizado, desenvolvido nesse estudo, para a remoção de cromo(VI), cromo(III) (obtido da conversão do Cr(VI)) e ferro total. O

referido esquema foi baseado nas condições encontradas para o efluente real do processo de cromagem estudado. As caixas pontilhadas indicam etapas não contempladas nesse trabalho.

Cabe destacar a alta eficiência das escamas na bioedução do cromo(VI) a cromo(III) em meio aquoso ácido. Esse

processo resultou em uma patente atualmente depositada no INPI (protocolo 020080088918), comprovando a característica inovadora do estudo para a remoção de cromo(VI), cromo(III) e ferro total em efluente industrial de galvanoplastia com o uso das escamas da pinha da *Araucaria angustifolia*.

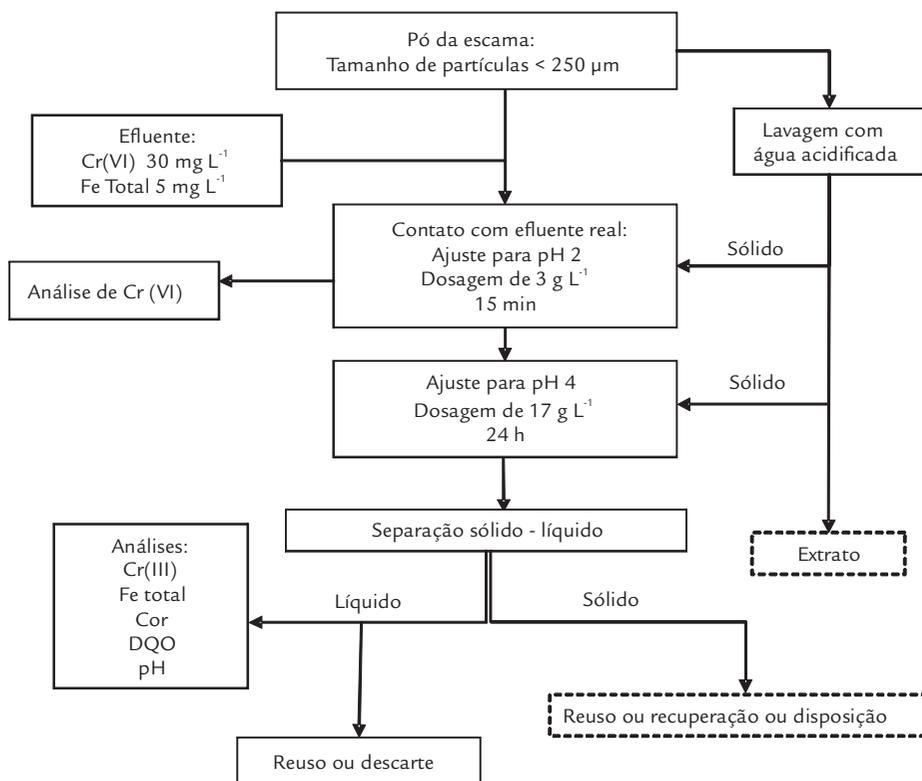


Figura 4 Esquema proposto de tratamento para remoção de cromo(VI), cromo(III) e ferro em efluente de galvanoplastia incluindo possíveis melhorias para aumentar a qualidade do efluente final.

### Testes comparativos de tratamento do efluente real para remoção dos metais

A Tabela 4 apresenta os resultados dos testes comparativos realizados em escala laboratorial e executados com o objetivo de comparar o desempenho entre os métodos tradicionais de remoção de metais e o uso de escamas da pinha. De acordo com os resultados apresentados, a remoção dos metais pelas escamas da pinha mostra-se competitiva frente ao

método com metabissulfito. O carvão ativado também foi testado apresentando menor eficiência quanto à remoção de cromo (VI) (0,07 mg.L<sup>-1</sup>) e quanto às remoções muito baixas de cromo(III) e ferro total. Os tratamentos, tanto com o biossorbente (sob a forma de escamas), quanto o da utilização do metabissulfito, são eficientes para a remoção dos metais

de interesse, atingindo valores abaixo dos limites estipulados para o lançamento de efluentes. Entretanto o uso das escamas é vantajoso, não só pelo seu menor custo, como, também, por questões técnicas, como a não formação de lodo, observada na precipitação química, e na possibilidade de recirculação do efluente tratado no processo de cromagem.

Parâmetros	Efluente Bruto	Tratamentos		
		Metabissulfito de sódio	Escamas da pinha	Carvão Ativado
Cromo(VI) (mg L <sup>-1</sup> )	29,17	< 0,05	< 0,05	0,07
Cromo(III) (mg L <sup>-1</sup> )	7,77	0,38	0,44*	22,29
Cromo total (mg L <sup>-1</sup> )	36,94	0,43	0,49	22,36
Ferro total (mg L <sup>-1</sup> )	5,54	< 0,01	< 0,01	5,04

Condições para redução de Cr(VI): dosagem 3 g.L<sup>-1</sup>, pH 2, T 23°C; agitação constante de 120 rpm; tamanho das partículas das escamas e do carvão menores que 250 µm.

\*Condições para remoção de Cr(III): dosagem adicional de 17 g.L<sup>-1</sup> e pH 4.

Limite de emissão: 0,1 mg.L<sup>-1</sup> Cr(VI); 1,0 mg.L<sup>-1</sup> Cr(III) e 15 mg.L<sup>-1</sup> para Fe total (CONAMA 397/2008).

Tabela 4 Comparativo entre tratamento do efluente real com metabissulfito de sódio e escama da pinha.

## 4. Conclusões

A escama da pinha, testada nesse estudo em baixa dosagem (3 g.L<sup>-1</sup>), tem capacidade de remover cromo(VI) e ferro em soluções sintéticas e, também, em efluente real do processo de cromagem por galvanoplastia. Maiores dosagens (20 g.L<sup>-1</sup>) são somente necessárias para a remoção do cromo(III), subproduto do

tratamento, a fim de atender os padrões ambientais. Cabe destacar que se trata de um material abundante e, provavelmente, de baixo custo, pois é descartado, podendo ser utilizado diretamente, não necessitando de prévio tratamento químico de ativação. Além de suas propriedades biossorbentes, as escamas da pinha são

altamente eficientes e rápidas na bioedução do cromo(VI) a cromo(III) em meio aquoso ácido. Essa conversão, por si só, é desejável, visto a menor toxicidade do cromo em sua forma reduzida. Finalmente, o tempo de contato otimizado para o presente processo é compatível com os demais biossorbentes referenciados.

## 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento do projeto e à empresa

Mundial pelo fornecimento do efluente.

## 6. Referências bibliográficas

- AHALYA, N. et al. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 8, n. 3, p. 372-375, 2005.
- ALTUNDOGAN, H.S. Cr(VI) Removal from aqueous solution by iron(III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3-4, p. 1443-1452, 2005.
- BABEL, S., KURNIAWAN, T. Cr (VI) Removal from Synthetic Wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, v. 54, p. 951-967, 2004.
- BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. *Manual de tratamento de águas residuárias industriais*. São Paulo: CETESB, 1979. 764p.
- BRASIL, J. L. et al. Statistical design of experiments as a tool optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes. *Journal of Hazardous Materials*, B133, p. 143-153, 2006.
- CALFA, B. A., TOREM, M. L. Biorreagentes - aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. *REM - Revista Escola de Minas*, v. 60, n. 3, p. 537-542, 2007.
- CONAMA Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da União*. Brasília, 2005.
- CONAMA Resolução nº 397 de 3 de abril de 2008. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º do art. 34 da Resolução CONAMA nº 357/2005. *Diário Oficial da União*. Brasília, 2008.
- CONSEMA Resolução nº 128 de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <www.sema.rs.gov.br>. Acesso em: 13.12.2006.
- FERREIRA, A. B. H. *Novo dicionário Aurélio: dicionário eletrônico*. Curitiba: Positivo informática, 2004.
- IBGE – *Sistema IBGE de recuperação automática (SIDRA)*. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/>. Acesso em: 02.06.2010.
- HUAMÁN PINO, G. A. *Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera)*. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2005. 109 f. (Dissertação de Mestrado em Ciências dos Materiais e Metalurgia).
- LORENZI, H. *Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil*. Nova Odessa: Plantarum. 2002. v.1.
- SANTOS, F. A. *Uso das escamas da pinha da Araucaria angustifolia para biossorção de metais pesados de efluente industrial de galvanoplastia*. Porto Alegre: Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia dos Materiais da PUCRS, 2007. 146 p. (Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais).
- SANTOS, F. A., PIRES, M. J. R., CANTELLI, M. Melhoria da qualidade de efluente industrial com o uso de resíduos da *Araucaria angustifolia* para biossorção de cromo e ferro. In: SIMPÓSIO DE QUALIDADE AMBIENTAL, 6. *Anais...* Porto Alegre: ABES/RS, 2008. p. 5.
- UCUN, H, et al. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, v. 85, n. 2, p. 155-158, 2002.