TRATAMENTO DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA ATRAVÉS DE BIOSORÇÃO DE METAIS PESADOS CROMO E FERRO COM RESÍDUOS DA ÁRVORE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA*[1]

Fernanda Abreu dos Santos [2]
Marçal José Rodrigues Pires [3]
Marlize Cantelli [4]

Resumo

Esse trabalho tem como objetivos testar o emprego das escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia* na remoção de metais pesados cromo e ferro em efluentes líquidos do processo de cromagem por galvanoplastia, com vistas ao atendimento da legislação ambiental e também realizar um comparativo com outros métodos tradicionalmente utilizados. As escamas da pinha são resíduos da coleta do pinhão que é um alimento muito consumido na região sul do país. Nos ensaios de biosorção foi testado o melhor desempenho das escamas para remoção dos metais em função de tamanho de partículas, pH, dosagem do adsorvente, tempo de contato e concentração inicial dos metais. Os resultados foram comparados com testes em iguais condições por sorção com carvão ativado e precipitação com metabissulfito. As escamas da pinha têm capacidade de remover os metais pesados Cr(VI), Cr(III) e Fe total, atendendo os limites ambientais. A remoção do Cr(VI) foi maior que 99 % e do Fe total foi de 62 % após 1 hora de contato com 3 g L^{-1} do adsorvente (tamanho de partícula < 250 μm). As escamas mostraram-se competitivas frente aos processos tradicionais, permitindo também uma utilização mais nobre a um material que seria descartado.

Palavras-chave: Metais pesados; Biosorção; *Araucaria angustifólia*; Efluentes de galvanoplastia.

TREATMENT OF EFFLUENT FROM GALVANOPLASTY THROUGH BIOSORPTION OF HEAVY METALS CHROMIUM AND IRON WITH WASTE OF THE *ARAUCARIA ANGUSTIFOLIA* TREE

Abstract

This work aims to test the use of scales of cones *Araucaria angustifolia* tree, in the removal of heavy metals chromium and iron in the wastewaters from chromium plating by galvanoplasty process, with a view to the attention of environmental legislation and also perform a comparison with other methods traditionally used. The scales of cones are wastes from the collection of the “pinhão” which is consumed in the south Brazil. In biosorption tests some parameters were optimized for the best performance of metals removal, such as biosorvent particles size and dose, pH, time of contact and initial metals concentrations. The results were compared with tests on equal conditions with activated carbon and precipitation chemistry. The scales of cones are capable of removing heavy metals Cr (VI), Cr (III) and Fe total, also respecting the standards values set by environmental legislation. The removal of Cr(VI) was greater than 99% while the concentration of Fe was 62% lower after 1 hour of the contact with the 3 g L^{-1} of the sorbent (particle size <250 μm). The scales showed to be competitive against the traditional processes, allowing also a more noble use a material that would be discarded.

Key words: Heavy metals; Biosorption; *Araucaria angustifolia;* Galvanoplasty wastewater.

[1] *Contribuição técnica ao 63° Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1° de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

[2] *Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da PUCRS*

[3] *Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da PUCRS*

[4] *Professora da Faculdade de Engenharia da PUCRS*

1 INTRODUÇÃO

Diversos métodos podem ser empregados no tratamento de efluentes contendo metais pesados, entre eles, pode-se citar a precipitação química, processos de filtração com membranas e os processos de adsorção, onde convencionalmente usa-se carvão ativado como adsorvente.

O processo de adsorção tem sido amplamente estudado, entretanto o alto custo dos materiais encontrados comercialmente justifica a pesquisa para desenvolvimento de novos materiais de mais baixo custo. Esse é o caso dos resíduos da *Araucaria angustifolia* que podem ser úteis ao serem empregados na remoção de metais pesados em efluentes líquidos.

A *Araucaria angustifolia* é uma árvore nativa da região sul do Brasil, seu fruto, a pinha, contém de 10 a 150 sementes – os conhecidos pinhões – que são muito nutritivos, servindo de alimento a aves, animais selvagens e ao Homem. O pinhão vem sendo coletado, comercializado e consumido na região sul e expressivamente em todo o estado do Rio Grande do Sul, mas lamentavelmente pouco se conhece sobre o aproveitamento dos resíduos da pinha. Entretanto, 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 de um material alternativo na remoção dos metais pesados cromo(VI), cromo(III) e ferro total em efluentes líquidos do processo de cromagem por galvanoplastia, utilizando-se para isto as escamas da pinha da árvore *Araucaria angustifolia*. Além disso, também foi realizado um estudo comparativo com outros métodos tradicionalmente utilizados com vistas ao atendimento da legislação ambiental.

1.1 Fundamentos Teóricos

Sendo os compostos de metais pesados reconhecidamente tóxicos e alguns deles cancerígenos, os mesmos afetam a qualidade dos recursos hídricos e do ambiente quando lançados através de efluentes sem o devido tratamento.

A indústria metalúrgica produz, como conseqüência de seus processos, significativas quantidades de efluentes líquidos com concentrações de metais pesados bem superiores aos padrões de lançamento exigidos pela legislação. Entre esses metais destaca-se o cromo como o maior componente poluidor por estar predominantemente na forma hexavalente. O ferro, embora em menores concentrações, também está presente neste tipo de efluente.

De acordo com De Filippis e Pallaghy apud Ahalya et al.[1] o efluente bruto de indústria de eletrodeposição contem aproximadamente 100 mg L^{-1} de Cr(VI), sendo este valor muito maior que os limites ambientais permitidos. Kongsricharoern apud Babel e Kurniawan[2] relata que a concentração de Cr(VI) em efluentes da indústria metalúrgica de Bangkok é aproximadamente 25 mg L^{-1}. Estes dados reais confirmam a necessidade de tratamento adequado aos efluentes líquidos originados por este tipo de indústria.

De acordo com o CONAMA Nº 357[3] para o cromo total, o valor máximo permitido para lançamento de efluente contendo este metal é de 0,5 mg L^{-1} e para o ferro o valor máximo permitido para lançamento de efluente é de 15,0 mg L^{-1} de ferro dissolvido. A legislação ambiental do CONSEMA Nº 128[4] estabelece, entre outros

parâmetros, como limite para cromo total o valor de 0,5 mg L^{-1} e para cromo hexavalente o valor de 0,1 mg L^{-1}. Para ferro total o valor é de 10 mg L^{-1}, sendo então os limites estaduais mais restritivos que os limites nacionais para lançamento de efluentes contendo esses metais.

1.1.1 Remoção de metais pesados em efluentes líquidos

A indústria metalúrgica ao gerar águas contendo cromato, em grande parte proveniente das etapas de eletrodeposição, realiza normalmente o tratamento por adição de metabissulfito de sódio como agente redutor inorgânico em condições ácidas.

A precipitação química para remoção de cromo hexavalente, é um tratamento que consiste em reduzir o cromo hexavalente a cromo trivalente em pH inferior a 3 a fim de assegurar reação completa. Essa reação é muito rápida, completando-se em poucos minutos e resultando em efluentes incolores e de baixa turbidez.[5] Entretanto a precipitação química tem limitações, principalmente pelo fato dos efluentes tratados por este método não poderem ser recirculados devido ao teor de sais dissolvidos, principalmente sódio, sendo assim o processo de sorção tem sido uma das opções estudadas para a remoção de metais pesados no tratamento de efluentes. Materiais alternativos têm sido testados como biosorventes, tais como, minerais, microorganismos, algas e biomassas diversas.

1.1.2 Biosorventes

De acordo com Huamán Pino[6] a biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. A biomassa pode ser ativa cujas células vivas tem como vantagem uma variedade maior de mecanismos para acúmulo de metais ou inativa onde não há problemas relacionados à toxicidade dos metais dissolvidos e nem pelas condições de operação que podem ser adversas ao organismo vivo, como por exemplo o pH.

Ucun et al.[7] consideraram adequado, o uso de biomassa proveniente do *Pinus sylvestris*, para remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. As condições ótimas de adsorção foram no tempo de 2 h, com concentração inicial de Cr(VI) de 150 mg L^{-1}, concentração de biosorvente de 1 g L^{-1} e pH 1,0. Para estas condições o máximo de adsorção foi de 122,2 mg g^{-1} e 81,47 % de eficiência de remoção. Entretanto, testes com concentração inicial de Cr(VI) de 300 mg L^{-1} o máximo de adsorção foi 201,8 mg g^{-1} e 67,26 % de eficiência de remoção. O adsorvente foi testado com tamanho de partícula menor que 37 µm. Os testes foram realizados em batelada, com velocidade de agitação de 150 rpm e temperatura de 25°C.

Altundogan (8) demonstra em seus testes preliminares que o processo de adsorção de Cr(VI), por resíduos obtidos na extração de açúcar da beterraba, ocorrem juntamente com um fenômeno de redução. O Cr(VI) reage com a matéria orgânica produzindo Cr(III) e produtos oxidados.

Brasil et al. (9) realizaram experimentos usando casca do pinhão, semente da *Araucaria angustifolia*, a fim de obter as melhores condições para remoção de Cr(VI) em soluções aquosas. A realização dos testes indicou que para o máximo de adsorção de 125 mg g^{-1} as condições foram as seguintes: pH 2,0; concentração inicial de Cr(VI) de 1.200 mg L^{-1}; concentração de biosorvente de 1,5 g L^{-1} e tempo de contato de 8 h. O adsorvente foi testado com tamanho de partícula menor que

250 µm. Os testes foram realizados em batelada, com velocidade de agitação de 120 rpm e temperatura de 25°C.

Lima et al.[10] usaram casca de pinhão para verificar condições ótimas de remoção de Cu(II) em soluções sintéticas com concentrações entre 10 e 1.000 mg L^{-1}. Para este estudo a casca do pinhão também foi testada após tratamento com o corante vermelho do congo.

O uso da casca do pinhão tem como maior desvantagem a difícil disponibilidade deste tipo de material visto que seria necessária a retirada deste resíduo individualmente em cada domicílio após o consumo do pinhão. Em contrapartida o uso de outros componentes da pinha da *Araucaria angustifolia* como, por exemplo, as escamas secas, também chamadas de escamas murchas, torna mais viável o processo de aquisição, pois este material é disposto ainda na coleta das pinhas, quando as mesmas são debulhadas para a comercialização do pinhão.

1.1.3 A *Araucaria angustifolia*

Todas as espécies do gênero *Araucaria* encontram-se no hemisfério sul. Apenas duas vivem na América do Sul, a *Araucaria angustifolia* (Bertoloni) Otto Kuntze 1898, também chamada pinheiro-do-paraná ou pinheiro-brasileiro, é encontrada no Brasil, na Argentina e numa área muito pequena do Paraguai e a *Araucaria araucana* que ocupa regiões do Chile e também da Argentina. As demais espécies são encontradas na área do Pacífico Meridional.[11] A Figura 1 apresenta a árvore *Araucaria angustifolia* adulta.[12] A Figura 2 apresenta a pinha da *Araucaria angustifolia*, ou estróbilos femininos, que na maturidade, se desmancha soltando os pinhões e as escamas. A Figura 3 apresenta os componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*.

A pinha é formada por componentes, que por questões de distribuição e espaço interno geram aproximadamente 50 % em massa de pinhões, que contém as sementes da planta, os outros 50% são falhas, ou seja, apenas escamas onde não houve a formação da semente.[12] A tabela 1 mostra dados da produção de pinhão.

Tabela 1 – Produção (t) da extração de pinhão dos Estados da Região Sul, Região Sudeste e do Brasil.[13]

Ano	***PR***	***SC***	***RS***	***Região Sul***	***Região Sudeste***	***Brasil***
1995	920	2.675	555	4.150	1.169	5.319
2000	1.321	2.150	550	4.021	681	4.702
2001	1.056	2.139	568	3.763	655	4.418
2002	1.081	2.285	637	4.003	399	4.402
2003	1.167	2.276	676	4.119	277	4.396

De acordo com Guerra et al. apud BRDE[13] é inquestionável a importância alimentar do pinhão, no período de outono-inverno, e seu papel na geração de renda de meeiros, coletadores avulsos e pequenos proprietários rurais. O pinhão é muito apreciado por milhares de famílias, principalmente da região Sul do Brasil, sendo este fato o principal aval para perpetuação da araucária.

Esses dados apontam a necessidade de destinação mais apropriada aos resíduos da *Araucaria angustifolia* gerados na colheita e processamento do pinhão, visto que a cada pinhão colhido e consumido é gerado aproximadamente a mesma quantidade em massa de escamas. Apesar de não existirem dados específicos pode-se supor que sejam produzidos aproximadamente 4.400 ton/ano de escamas. A essa quantidade soma-se ainda a casca dos pinhões consumidos.

Figura 1 – Árvore *Araucaria angustifolia* adulta.[12]

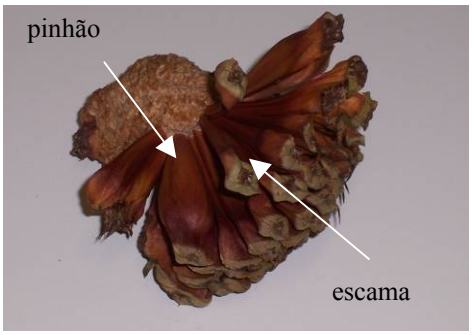

Figura 2 – Distribuição dos componentes da pinha da *Araucaria angustifolia*

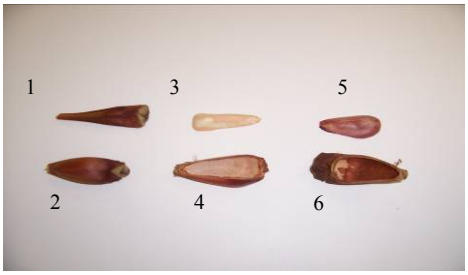

Figura 3 – Componentes da pinha da *Araucaria angustifolia:* 1)escama; 2)pinhão; 3) pinhão cru – semente; 4)pinhão cru – casca e semente; 5)pinhão cozido - semente; 6)casca de pinhão após cozimento

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para alcançar os objetivos propostos, os ensaios foram constituídos das seguintes etapas: aquisição, preparo e caracterização do material adsorvente (sólido e extrato após contato com água); coleta e caracterização do efluente real, ensaios de biosorção para remoção dos metais cromo e ferro das soluções sintéticas e do efluente real. Também foram realizados testes comparativos de tratamento do efluente real onde foi utilizado o metabissulfito de sódio, carvão ativado comercial e a escama da pinha (adsorvente em estudo).

Para a caracterização do material adsorvente foram utilizadas amostras da pinha de três tipos: escamas, casca do pinhão crua e casca do pinhão cozida (cozimento por fervura dos pinhões). A utilização destes três tipos de materiais tem o propósito de fazer um comparativo entre os mesmos a fim melhor conhecer suas propriedades. Todo o material foi submetido à secagem, trituração e peneiramento a fim de obter frações de pó com granulometria conhecida. As condições dos testes em solução sintética e em efluente real estão apresentadas na tabela 2.

Os procedimentos experimentais da pesquisa foram desenvolvidos no LAPA – Laboratório de Processos Ambientais da Faculdade de Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS.

Tabela 2 – Condições para realização dos ensaios de remoção de metais em solução sintética e em efluente real e faixa de variação da concentração dos metais e acidez do efluente

Parâmetros	***Solução sintética***	***Efluente real***
Dosagem de adsorvente (g L^{-1})	0,5 e 3,0	1,0 e 3,0
Tamanho da partícula do adsorvente (µm)	< 250 e < 710	< 250 e < 710
Tempo de contato (h)	0,5 e 4	0,5 até 4
Concentração inicial de Cr(VI) (mg L^{-1})	5 e 50	2,70 – 29,17
Concentração inicial de Fe(III) (mg L^{-1})	15 e 60	0,01 – 5,15
pH	2,0±0,1	2,73 – 6,82
Temperatura (°C)	23±3	
Velocidade de agitação (rpm)	120	

3 RESULTADOS

Os testes de caracterização do material serviram como base para o conhecimento das suas propriedades e mecanismos no processo de biosorção dos metais pesados cromo e ferro. Estes testes foram conduzidos em condições semelhantes aos testes de biosorção, como por exemplo, em meio ácido, pois também serviram como apoio no monitoramento de efeitos do processo de tratamento.

É importante salientar que não é adequado que a qualidade do efluente seja afetada negativamente no processo de remoção dos metais, em relação a outros padrões que são significativos para o lançamento do efluente final em corpos receptores, como por exemplo cor. As Figuras 4 e 5 apresentam, respectivamente, os valores de cor e DQO das soluções após contato com os componentes da pinha.

Através dos dados de cor e DQO observa-se que a casca crua é o material que confere a maior solubilização de compostos seguida pela casca cozida e por último a escama, sendo que o pH 6 é o meio que mais favorece essa solubilização para os três tipos de materiais.

Na microanálise por EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy)* da escama antes (Figura 6) e após contato com efluente real (Figura 7) é possível verificar o aparecimento dos compostos cromo e ferro evidenciando a sorção destes metais pela biomassa em estudo. Nestes gráficos também são mostrados os elementos carbono e oxigênio que são os constituintes principais da escama, além do ouro utilizado na metalização do material para análise no MEV – microscopia eletrônica de varredura.

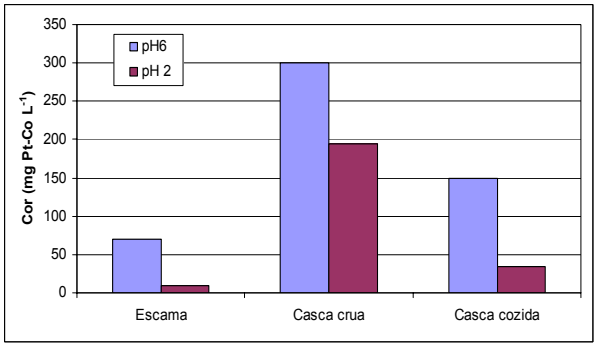

Figura 4 – Cor das soluções após contato com os componentes da pinha

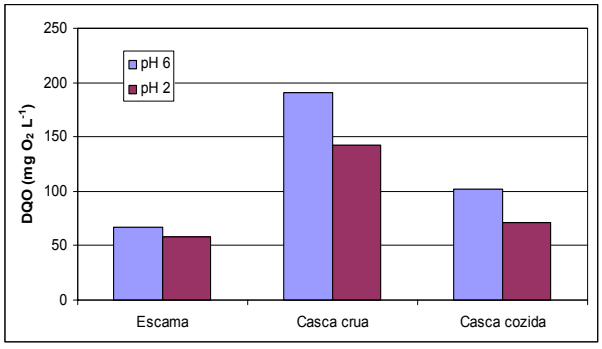

Figura 5 – DQO das soluções após contato com os componentes da pinha

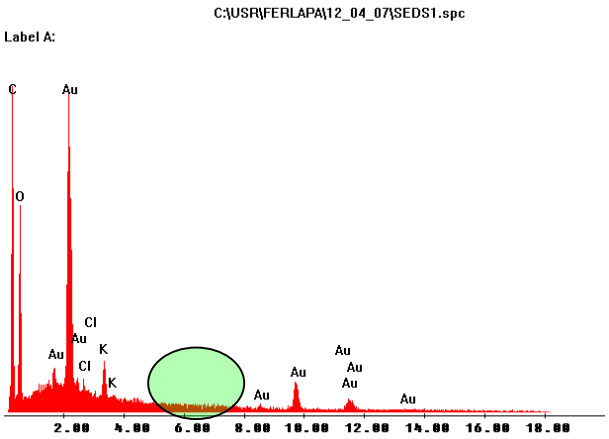

Figura 6 – EDS da escama antes do contato com o efluente real

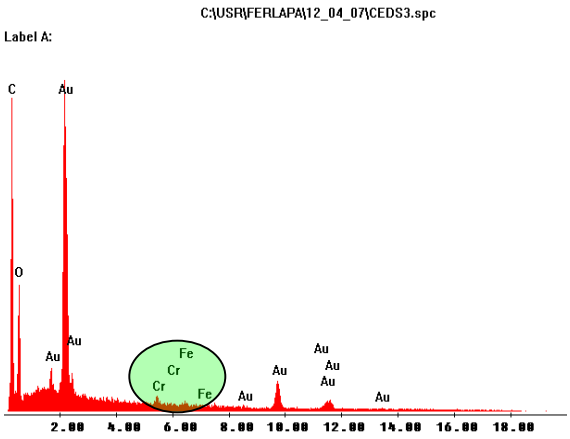

Figura 7 – EDS da escama após o contato com o efluente real

3.1 Testes de Remoção em Solução Sintética

Os testes de remoção em soluções sintéticas serviram para conhecer o potencial do material em estudo e também obter dados para os testes em efluente real. A Figura 8 apresenta os testes em soluções sintéticas com concentração inicial de 5 mg L^{-1} de cromo hexavalente após contato com os componentes da pinha com três diferentes granulometrias após 1 h de contato.

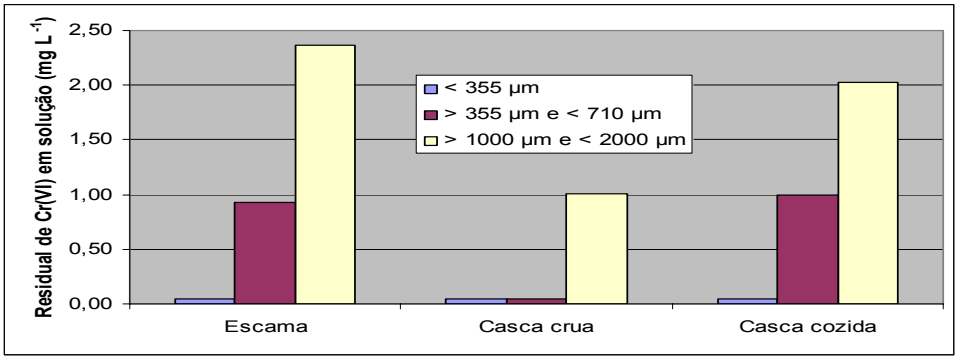

Figura 8 – Variação do tamanho de partículas por diferentes tipos de componentes da pinha Condições: Concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L^{-1}; pH 2,0; T 21,5 °C; agitação constante de 120 rpm e dosagem de adsorvente 1 g L^{-1}

Observa-se que os três materiais tem potencial de remoção do cromo(VI) das soluções sendo que o aumento do tamanho das partículas reduz a eficiência de remoção.

A figura 9 apresenta um comparativo dos resultados de cor nas soluções após a remoção do cromo(VI). Observa-se que a escama é o material que apresenta a menor influência em relação aos valores de cor após os testes de remoção do cromo hexavalente. Sendo assim a escama foi escolhida como o material adsorvente a ser testado com o efluente real. Esta escolha foi feita após a análise dos resultados preliminares que identificaram que as cascas do pinhão tanto cruas

como cozidas, mesmo tendo bom desempenho na redução do cromo(VI) acrescentam cor e provavelmente matéria orgânica, após o contato, sendo isso indesejável no resultado final do tratamento.

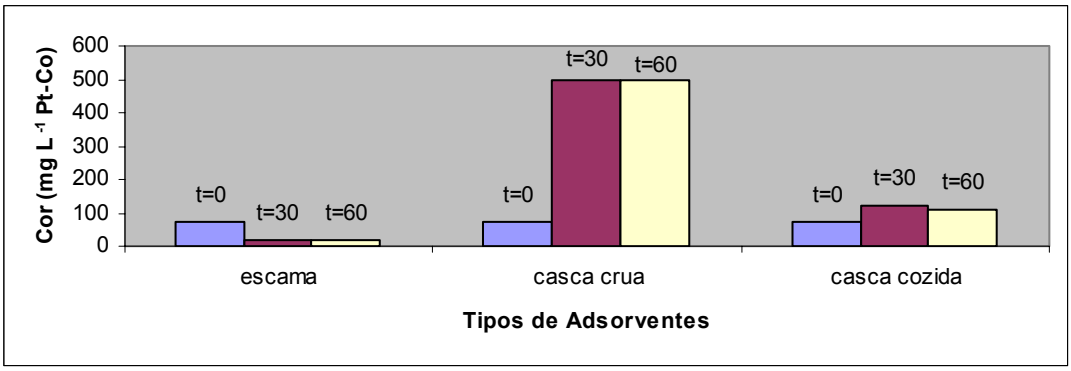

Figura 9 – Variação da concentração de cor com o tempo de contato (min) por diferentes tipos de componentes da pinha com tamanho de partícula < 355 µm. Condições: Cor inicial da solução de cromo 70 mg L^{-1} Pt-Co; Concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L^{-1}; pH 2,0; T 21,5 °C; agitação constante de 120 rpm e dosagem de adsorvente 1 g L^{-1}

3.2 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. A tabela 3 apresenta os resultados comparativos de remoção dos metais cromo(VI) e ferro total através do processo de biosorção após tempo de contato de 4 h.

Tabela 3 – Testes de remoção de Cr(VI) e Fe total em efluente real com uso do adsorvente escama da pinha

Tamanho partículas (µm)	***Dosagem (g L^{-1})***	***Remoção Cr(VI) (%)***	***Remoção Fe total (%)***	***Atendimento limite ambiental****	
				Cr(VI)	*Fe total*
< 710	1	65	16	não	sim
< 710	3	> 99	39	sim	sim
< 250	1	81	39	não	sim
< 250	3	> 99	62	sim	sim

* Limite para Cr(VI) é de 0,1 mg L^{-1} e para Fe total é de 10 mg L^{-1} pela Legislação do Estado do RS

Os testes onde foram usadas dosagens de 3 g L^{-1}, além de atingirem valores maiores que 99% de remoção de cromo(VI), não necessitaram das 4 h de tempo de contato. Foi necessário 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.

3.3 Testes Comparativos de Remoção dos Metais

A tabela 4 apresenta os resultados dos testes comparativos realizados em escala laboratorial e executados em paralelo com o objetivo de comparar o

desempenho entre métodos tradicionais de remoção de metais e o uso de escamas da pinha.

De acordo com os resultados apresentados os três tratamentos são eficientes para a remoção do Cr(VI). O tratamento com metabissulfito de sódio tem como vantagem a possibilidade de remoção do Cr(III) formado, após a redução do Cr(VI), por precipitação deste metal através de ajuste de pH. O tratamento com uso da escama da pinha assim como o carvão ativado não se mostram eficientes, nas dosagens utilizadas, para a remoção de Cr(III) que é um composto com valor restrito a 0,5 mg L^{-1} conforme CONSEMA Nº 128 (4) para efluentes finais que serão lançados em corpos receptores no Estado do Rio Grande do Sul. Para que fosse possível alcançar o limite estabelecido para Cr(III) foram necessários ajustes a fim de obter melhorias no tratamento do efluente real com uso das escamas.

Tabela 4 – Comparativo entre tratamento do efluente industrial com metabissulfito de sódio, carvão ativado comercial e escamas da pinha

Parâmetros	**Efluente Bruto**	**Tratamentos**		
		Metabissulfito de sódio	*Carvão ativado*	*Escamas da pinha*
Cromo(VI) (mg L^{-1})	29,17	< 0,05	0,07	< 0,05
Cromo(III) (mg L^{-1})	7,77	0,38	22,29	18,87
Cromo total (mg L^{-1})	36,94	0,43	22,36	18,92
Ferro total (mg L^{-1})	5,54	< 0,01	5,04	5,47

Condições: dosagem 3 g L^{-1}; pH 2,0; T 23°C; agitação constante de 120 rpm; tamanho das partículas menores que 250 µm para a escama e para o carvão ativado comercial

4 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A escama da pinha, testada neste estudo em baixa dosagem (3 g L^{-1}), têm capacidade de remover cromo e ferro total em soluções sintéticas e também em efluente real do processo de cromagem por galvanoplastia. Maiores dosagens (20 g L^{-1}) são somente necessárias para a remoção do Cr(III) a fim de atender os padrões ambientais. Cabe destacar que se trata de um material abundante e de baixo custo, pois é descartado, podendo ser utilizado diretamente não necessitando de prévio tratamento químico de ativação. Além de suas propriedades biosorventes, as escamas da pinha são altamente eficientes e rápidas na bioredução do Cr(VI) a Cr(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 aos demais biosorventes referenciados.

REFERÊNCIAS

1 AHALYA et al. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arientinum*). **Electronic Journal of Biotechnology**. (2005). Vol.8 No.3.

2 BABEL, S. and KURNIAWAN, T. Cr (VI) Removal from Synthetic Wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**. (2004). 54. 951-967.

3 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.
4 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
5 BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. CETESB. SP. 1979. 764 p.
6 HUAMÁN PINO, G.A. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). Rio de Janeiro: 2005. Mestrado. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia. PUC-Rio.
7 UCUN H, et al. Biosorption of Chromium(VI) from aqueous Solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Bioresource Technology**. (2002). 85. 155-158.
8 ALTUNDOGAN, H.S. Cr(VI) Removal from aqueous solution by iron(III) hydroxide-loaded sugar beet pulp. **Process Biochemistry**. 40. (2005). 1443-1452.
9 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. (2006). 143-153.
10 LIMA, E.C. et al. Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments. **Journal of Hazardous Materials.** 140. (2007) 211–220.
11 CORRÊA, M. C. Araucária: A Floresta do Brasil Meridional. Curitiba: Olhar Brasileiro. 2002. 145 p.
12 LORENZI, H. Árvores Brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas do Brasil. Vol.1. Nova Odessa. SP: Plantarum. 2002.
13 BRDE - Banco Regional de Desenvolvimento do Extremo Sul. Agência de Florianópolis. Gerência de Planejamento. Cultivo da *Araucaria angustifolia*: Análise de Viabilidade Econômica – Financeira. Florianópolis: BRDE, 2005. 53p.