

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais

**ANDRÉ LUIZ VENTURA FERNANDES
RONALDO LUIZ CORREIA DOS SANTOS
LUIZ GONZAGA SANTOS SOBRAL
GABRIELLE NOGUEIRA BARD**

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Estado da arte dos processos físico-químicos de
remoção de selênio de efluentes industriais**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luís Manuel Rebelo Fernandes

Secretário Executivo

Avílio Franco

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Zuleica Carmen Castilhos

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Minerais

Antônio Rodrigues de Campos

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

José da Silva Pessanha

Coordenador de Administração

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374 ISBN 978-85-61121-16-7

STA-40

Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais

André Luiz Ventura Fernandes

Engenheiro Químico, M.Sc., Bolsista PCI, CETEM/MCT

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Engenheiro Químico, M.Sc., Pesquisador Titular do CETEM/MCT

Luis Gonzaga Santos Sobral

Engenheiro Químico, Ph.D., Pesquisador Titular do CETEM/MCT

Gabrielle Nogueira Bard

Bióloga, Mestranda em Química Analítica, IQ/UFRJ.

CETEM/MCT

2006

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio Moreira Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Silvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minero-metalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenação editorial

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Revisão de Provas

Ana Sofia Mariz

Capa, projeto gráfico e diagramação

Fernandes, André Luiz Ventura.

Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais / André Luiz Ventura Fernandes, Ronaldo I. Corrêa dos Santos, Luis G. Santos Sobral. __ Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007

42p. (Série Tecnologia Ambiental, 40)

1. Resíduos industriais. 2. Tratamento de efluentes. 3. Efluentes industriais. 4. Remoção de selênio. I. Santos, Ronaldo Luiz Correa. II. Sobral, Luis G. Santos. III. Bard, Gabrielle Nogueira. IV. Centro de Tecnologia Mineral. V. Título. VI. Série.

SUMÁRIO

RESUMO | ABSTRACT ▶ 7

1 | INTRODUÇÃO ▶ 9

2 | PRINCIPAIS USOS E FONTES DE EMISSÃO DE SELÊNIO ▶ 11

3 | TECNOLOGIAS FÍSICO-QUÍMICAS DE REMOÇÃO DE SELÊNIO DE EFLUENTES ▶ 17

3.1 | Tecnologias de precipitação química ▶ 17

3.2 | Tecnologias de adsorção ▶ 18

3.3 | Tecnologias de processos de troca iônica ▶ 24

3.4 | Tecnologias de processos de separação com uso de membranas ▶ 26

3.5 | Tecnologias de redução química ▶ 27

4 | PERSPECTIVAS DE USO DE OUTRAS TECNOLOGIAS FÍSICO-QUÍMICAS DE REMOÇÃO DE SELÊNIO DE EFLUENTES ▶ 29

4.1 | Tecnologia de co-precipitação com ferro elementar ▶ 29

5 | CONCLUSÕES ▶ 32

6 | REFERÊNCIAS ▶ 34

RESUMO

Este trabalho traz uma revisão bibliográfica acerca dos processos físico-químicos de remoção de selênio em efluentes e, ainda, identifica algumas das principais fontes de emissão de selênio para o ambiente. Aborda a ocorrência deste elemento na crosta terrestre e as tecnologias com maior potencial para remover o selênio de uma grande variedade de águas residuárias. Algumas destas tecnologias parecem ser mais efetivas no tratamento de águas de mina, já que, quando testadas em efluentes industriais, permitiram que a concentração residual desse elemento atingisse valores inferiores a $10 \mu\text{g/L}$. No entanto, a eficiência do processo utilizado no tratamento/polimento de águas residuárias depende fortemente da especiação de selênio no efluente. O *Environmental Protection Agency* - EPA aponta o processo de coagulação/filtração com sais férricos como uma das melhores tecnologias disponíveis para a eliminação desse elemento em muitos dos efluentes aquosos industriais. No entanto, algumas tecnologias têm se mostrado muito promissoras na remoção de selênio dos efluentes, sendo citadas com maior frequência: a nanofiltração, troca iônica, bem como os métodos adsortivos.

Palavras-chave: selênio; efluentes; tecnologias; especiação

ABSTRACT

An extensive review of the literature has been performed to identify selenium emission sources to the environment, its occurrence in crust of the earth and technologies for the removal of selenium from a variety of wastewaters. The technologies are briefly discussed in this review.

Several technologies appear to hold promise for application to mine waters for removing selenium to the low range $< 10 \mu\text{g/L}$. Success for achieving effective selenium removal will depend on the site-specific characteristics of the individual wastewater to be treated/polished. According to EPA, coagulation/filtration by the use of ferric salts is considered BAT (*Best Available Technology*). However, several technologies appear to hold promise for effective selenium removal. Among such technologies one can mention: nanofiltration, tailored ion exchange and adsorptive methods.

Keywords: selenium, effluent, technologies, speciation.

1 | INTRODUÇÃO

Este texto traz uma concisa revisão bibliográfica por meio da qual se pretende identificar as tecnologias que apresentam maior potencial para a remoção de selênio de processos industriais físico-químicos, bem como de águas residuárias de mina.

É sabido que o padrão norte-americano para água de abastecimento urbano tolera uma concentração máxima de selênio de 50 µg/L. No entanto, a concentração máxima admitida para selênio em efluentes industriais que serão descartados em corpos d'água deve ser sempre inferior a 5 µg/L (SHEWMAN, 1997). O Quadro 1 mostra, a seguir, um conjunto de efluentes, os quais contêm selênio em variadas formas, e as suas respectivas faixas de concentração.

QUADRO 1: Exemplos de alguns efluentes típicos de emissão de selênio

Efluentes da mineração	Concentração de Se (µg/L)
Água subterrânea em mineração de carvão	3– 330
Água subterrânea e efluentes de mineração de ouro	200 – 33.000
Efluentes e/ou soluções de descarte de minas de urânio	1.600
Efluentes de refinaria de petróleo	Concentração de Se (µg/L)
Águas residuárias	170 - 4.900
Água de extração	1.000 – 5.000
Efluentes de plantas minero-metalúrgicas	Concentração de Se (µg/L)
Água de lavagem contendo Pb	30
Transbordo do espessador	1.600
Processamento de metais preciosos	10.000
Águas superficiais-subsuperficiais	Concentração de Se (µg/L)
Califórnia	10-4.200
Massachussets	1-560

Fonte: Twidwell *et al.* (1999)

A maioria dos efluentes portadores de selênio apresentados no quadro acima não apresenta qualidade para descarte em corpos d'água, segundo os limites máximos estabelecidos pelo *Japanese Environmental Quality Standards* (1993).

As concentrações máximas permissíveis para descarte de selênio em ambientes aquáticos e em efluentes industriais são, respectivamente, 10 µg/L e 100 µg/L.

A Comissão Nacional do Meio Ambiente – CONAMA estabeleceu que a concentração máxima permissível para selênio em ambientes aquáticos é de 10 µg/L, enquanto em efluentes industriais é de 50 µg/L.

Por outro lado, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental a Serviço do Meio Ambiente (CETESB) estabelece que, em efluente de qualquer natureza, a ser lançado em áreas costeiras e interiores, a concentração máxima permissível de selênio deve ser 20 µg/L. Considerando esses limites, conclui-se que é necessário submeter essas soluções a uma etapa de tratamento/polimento de forma que seja viável o seu descarte nos vários corpos receptores.

2 | PRINCIPAIS USOS E FONTES DE EMISSÃO DE SELÊNIO

O selênio é um elemento mineral natural, participando com 0,8 g por tonelada em peso na crosta terrestre, ocorrendo, principalmente, na forma de PbSe (claustalita) e Hg₂Se (naumanita), numa proporção tal que não justifica a sua exploração comercial, diretamente dessas fontes.

Em sua forma elementar aparece como cristais cinzas hexagonais metálicos, variando até a cor preta. Em geral, encontra-se combinado com o enxofre em minérios sulfetados de prata, cobre, chumbo e níquel (TIGLEA e DE CAPITANI, 2003; ATSDR, 2003).

Os principais usos do selênio, devido às suas propriedades semicondutoras estão na indústria eletrônica, sendo que na metalurgia é usado na forma de uma liga ferroselênio, que é utilizada na fabricação de aços especiais de modo a facilitar a sua usinagem, bem como na fabricação de pigmentos para vidros e cerâmicas (TIGLEA e DE CAPITANI, 2003; ATSDR, 2003).

Em geral, a indústria de pigmentos o utiliza na forma de sulfoselenetos de cádmio, os quais variam de cor, em acordo com a sua preparação de laranja a marrom. Esses pigmentos são brilhantes, termoestáveis e resistentes à ação da luz e de produtos químicos.

Ainda encontra bastante uso nas áreas de fotografia e de reprografia. É utilizado como antioxidante, em óleos lubrificantes e em formulações de produtos de higiene (como sulfeto de selênio). É usado na indústria farmacêutica, sob a forma de dióxido de selênio (SeO₂), que atua como agente oxidante e catalisador (TIGLEA e DE CAPITANI, 2003; ATSDR, 2003). Alguns dos seus compostos orgânicos e inorgânicos, os quais são utilizados em variados segmentos industriais estão mostrados no Quadro 2.

QUADRO 2: Usos industriais de selênio e seus compostos

Substância	Uso
Selênio elementar (Se^0)	Retificadores, células fotoelétricas, detonadores, reprografia, catalisador
Selenato de sódio (Na_2SeO_4)	Produção de inseticida, de vidro e de medicamentos para animais
Dietil-ditiocarbamato de selênio	Fungicida, agente de vulcanização
Disulfeto de selênio (SeS_2)	Medicina veterinária
Sulfeto de selênio (SeS)	Xampus especiais e em medicina veterinária
Dióxido de selênio (SeO_2)	Catalisadores utilizados em reações de oxidação, hidrogenação ou desidrogenação de compostos orgânicos
Hexafluoreto de selênio (SeF_6)	Isolante térmico gasoso
Oxicloreto de selênio (SeOCl_2)	Solvente para enxofre, selênio, telúrio, borracha, baquelite, gomas, resinas, cola, asfalto e outros tipos de material
Seleneto de alumínio (Al_2Se_3)	Preparo de seleneto de hidrogênio para síntese de semi-condutores
Selenito de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_3]$	Produção de vidro vermelho
Seleneto de cádmio (CdSe)	Síntese de fotocondutores, células fotoelétricas e retificadores
Selenato cúprico (CuSeO_4)	Corantes e produção de ligas contendo cobre
Disseleneto de tungstênio (WSe_2)	Produção de lubrificantes

Fonte: extraído e adaptado de Fishbein (1983).

Em função da importância do selênio para o metabolismo animal, bem como devido a sua relativa escassez em solos agricultáveis de algumas regiões, surgiu a oportunidade para um novo emprego industrial do selênio, qual seja; como suplementação mineral nas formulações de fertilizantes e rações.

Dessa forma, o selênio pode, pois, ser incorporado por ingestão direta, em alimentos e suplementos industrializados, por ingestão indireta e, ainda, pela sua aplicação em solos, visando o aumento do seu teor nos alimentos.

Como consequência da sua irregular distribuição no ambiente é comum encontrar regiões e/ou solos com deficiência de selênio, enquanto há outras com excesso deste elemento. Este fato pode ocorrer de forma natural ou, ainda, como consequência de emissões industriais (ATSDR, 2003). As fontes naturais incluem os efeitos da erosão de solo e das rochas, bem como o vulcanismo.

As principais emissões de selênio para o ambiente, que têm como origem a atividade industrial provêm, principalmente, da combustão do carvão (uso doméstico, industrial e em usinas termoeletricas), bem como da produção de metais como: cobre, chumbo e níquel. Desta forma, pode-se considerar que espécies químicas contendo selênio de natureza iônica, elementar ou orgânica, podem ser encontradas em ambientes aquáticos, no ar ou mesmo em solos e sedimentos.

O selênio pode ser encontrado em efluentes de diferentes segmentos industriais, tais como: produção de vidro, pigmentos, de baterias, bem como nos efluentes das estações de geração de energia por essa térmica, mas também em refinarias de óleo, na siderurgia e, ainda, em outras atividades do segmento minero-metalúrgico.

Algumas das fontes de emissão de selênio para a atmosfera estão fortemente associadas à combustão do carvão, que é amplamente utilizado em usinas termoeletricas, além daquela resultante da combustão de outros combustíveis fósseis.

Somam-se a essas fontes de contaminação do ar a presença de outras espécies orgânicas voláteis, mas que também são encontra-

das em ambientes aquáticos, tais como os selenetos de dimetila e de metila, além de sulfoselênios.

Considerando a emissão para o ar, é conhecido que o selênio pode se apresentar na forma de compostos voláteis, bem como estar associado a materiais particulados. O selênio elementar pode formar o dióxido de selênio (SeO_2), em contato com o ar, mas que também pode ser reduzido pelo dióxido de enxofre, fazendo com que o selênio retorne ao seu estado elementar. Em materiais particulados é citado, ainda, que o selênio pode estar associado a elementos, como: As, Cd, Pb e Zn, dentre outros (TIGLEA e DE CAPITANI, 2003).

Os oceanos constituem uma importante fonte de emissão de selênio para todo o planeta. Amouroux *et al.* (2001) observaram, a partir de amostras coletadas no Oceano Atlântico, que todas apresentavam três espécies voláteis, acompanhando o ciclo do enxofre na microbiologia marinha, conforme mostra a Tabela 1.

Dimetilseleneto \Rightarrow DMSe \Rightarrow $(\text{CH}_3\text{-Se-CH}_3)$

Dimetilsulfoseleneto \Rightarrow DMSeS \Rightarrow $(\text{CH}_3\text{-Se-S-CH}_3)$

Dimetildiseleneto \Rightarrow DMDS \Rightarrow $(\text{CH}_3\text{-Se-Se-CH}_3)$

Dimetil \Rightarrow DMS \Rightarrow $(\text{CH}_3\text{-S-CH}_3)$

TABELA 1: Fluxos de DMSe e SeVT entre o Oceano Atlântico (Hemisfério Norte) e a atmosfera

Trocas com a atmosfera	Emissão de DMSe (nmol/m ² /dia)		Emissão de SeVT (nmol/m ² /dia)		Deposição de Se (nmol/m ² /dia)	
	Média	Variação	Média	Variação	Úmida	Seca
Oceano Atlântico	3,2	0,4 – 13,9	6,4	1,4 – 17,9	1,15 – 2,14	0,36

Legenda: DMSe: dimetilseleneto. SeVT: Selênio Volátil Total

Fonte: extraído e adaptado de Amouroux *et al.* (2001).

De acordo com a Tabela 1, é possível observar que as emissões de selênio provenientes do oceano são bastante superiores às quantidades depositadas, tanto por precipitação úmida quanto por via seca. Desta forma, os autores justificam que os oceanos constituem

uma importante fonte de selênio para todo o planeta, mediante trocas sucessivas com a atmosfera. Embora as concentrações de selênio em ambientes aquáticos sejam extremamente baixas, da ordem de ng/L (ppt), um aspecto importante a ser considerado é a carga de selênio que vem sendo emitida. Os autores estimam que a emissão global de selênio pelos oceanos atinja o nível de 35×10^9 g de Se/ano (TIGLEA e DE CAPITANI, 2003).

É reconhecido que o processamento de petróleo e a queima de combustível fóssil representam algumas das mais significativas fontes de emissão de selênio para o ambiente, considerando os volumes de combustível que são usados em escala mundial.

É sabido que o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, contendo, ainda, quantidades variáveis de não-hidrocarbonetos. Quando ocorre no estado líquido, é denominado óleo cru. É conhecida como condensado a fração e/ou mistura de hidrocarbonetos, que se encontra no estado gasoso em subsuperfície e que se torna líquida na superfície. O termo gás natural refere-se à fração do petróleo, que ocorre no estado gasoso ou em solução no óleo, em reservatórios de subsuperfície (PGT, 2004).

Em termos elementares, o petróleo é composto, essencialmente, por carbono (80 a 90% em massa), hidrogênio (10 a 15%), enxofre (até 5%), oxigênio (até 4%), nitrogênio (até 2%) e traços de outros elementos (ex: níquel, vanádio, mercúrio e selênio). A composição do petróleo é, geralmente, descrita em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e não-hidrocarbonetos (PGT, 2004).

Os hidrocarbonetos saturados são os compostos de C e H que estão unidos por ligações simples, incluindo os alcanos normais (parafinas normais ou n-alcanos), os isoalcanos (isoparafinas ou alcanos ramificados), bem como os cicloalcanos (alcanos cíclicos ou naftenos).

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos que apresentam o núcleo benzênico, ocorrendo sempre no estado líquido. Podem apresentar mais de um anel aromático, como os naftalenos (dois anéis) e os fenantrenos (três anéis). O tolueno, no entanto, con-

tendo apenas um anel ou núcleo benzênico, é o composto aromático mais comum no petróleo, seguido pelo xileno e o benzeno (PGT, 2004).

Finalmente, os não-hidrocarbonetos são compostos que contém outros elementos, além do carbono e do hidrogênio, denominados heteroátomos. Os elementos nitrogênio, enxofre e oxigênio são os heteroátomos mais comumente encontrados nesses compostos. Por esse motivo, essas substâncias são conhecidas como NSO. As resinas e asfaltenos são compostos NSO de alto peso molecular, sendo muito pouco solúveis.

Ainda, é comum a ocorrência de metais (níquel, vanádio, selênio, mercúrio, cobre e arsênio) associados à matéria orgânica, gerando, assim, compostos organometálicos. Estes compostos, devido ao fato de figurarem na composição do petróleo com teores minoritários, são classificados como impurezas oleofílicas.

São assim considerados porque, do ponto de vista do refinador e do consumidor, conferem ao petróleo e seus derivados propriedades indesejáveis, que são o motivo da existência dos muitos processos de tratamento de seus efluentes, mas também do envenenamento dos catalizadores de craqueamento de petróleo.

Segundo Campos (1989), os compostos organometálicos, cuja concentração total de metais reside na faixa de ppm, são venenos catalíticos ativos, bem como agentes de corrosão dos equipamentos, advindo daí a necessidade de se eliminar essas impurezas, durante o processamento do petróleo.

3 | TECNOLOGIAS FÍSICO-QUÍMICAS DE REMOÇÃO DE SELÊNIO DE EFLUENTES

Conforme mencionado anteriormente, o selênio pode ser encontrado em efluentes de diferentes segmentos industriais, dentre os quais estão: os efluentes de refinarias de petróleo, as águas residuais de indústrias do setor minero-metalúrgico, os efluentes de instalações siderúrgicas e/ou de mineração.

O selênio está, em geral, presente nestes efluentes na forma de suas espécies estáveis: selenato (SeO_4^{2-}), selenito (SeO_3^{2-}), selênio elementar (Se^0) e seleneto (Se^{2-}), em acordo com os seus quatro estados de oxidação: Se (-II), Se (0), Se (IV) e Se (VI).

Segundo Meng *et al.* (2002) e Overman (1999) os efluentes de algumas refinarias de petróleo, bem como os efluentes resultantes de percolação de rejeitos das minas de ouro e de urânio, podem conter considerável concentração de ânions selenocianato (SeCN^-). Conseqüentemente, é de esperar que alguns efluentes industriais possam apresentar uma carga considerável de selênio solúvel (KASHIWA *et al.*, 2000; MENG *et al.*, 2002).

Sabe-se que alguns métodos físico-químicos de tratamento, tais como: precipitação química, redução catalítica e troca iônica vêm sendo utilizados com relativo sucesso na remoção de Se iônico contido em efluentes industriais.

Contudo, não há, ainda consenso quanto àqueles métodos mais adequados, frente às diferentes fontes de emissão.

Por outro lado, é consenso que devido à facilidade de interconversão entre as suas espécies químicas, o tratamento dos efluentes que contêm selênio pode ser considerado como muito difícil de ser satisfatoriamente concluído, levando em conta os limites impostos pela legislação.

3.1 | Tecnologias de precipitação química

Dentre as tecnologias de remoção de selênio mais utilizadas, podem ser citadas aquelas que se baseiam na precipitação de selenito

(SeO_3^{2-}) e selenato (SeO_4^{2-}), que são espécies muito freqüentemente encontradas nos efluentes de refinaria, segundo estudos efetuados por Kashiwa *et al.* (2000).

Entretanto, devido ao fato de ambos os ânions serem extremamente solúveis, este método não pode ser considerado eficiente para garantir o descarte de efluentes de refinarias dentro dos limites exigidos pela legislação, conforme descreveu Twidwell *et al.* (1999).

Segundo Kashiwa *et al.* (2000), a precipitação química seria um dos métodos menos eficientes no que toca à remoção do ânion selenato, relativamente ao ânion selenito em função da elevada solubilidade dos sais destes ânions.

No entanto, segundo estes mesmos autores, a precipitação química pode ser considerada adequada para a remoção de ânions selenito, devido a sua menor solubilidade em relação aos ânions selenato.

Observa-se, portanto, que há uma discordância no que diz respeito à solubilidade de espécies selenito e, por conseqüência, quanto à efetiva remoção dessas espécies dos efluentes de refinaria.

3.2 | Tecnologias de adsorção

Segundo Twidwell *et al.* (1999), o emprego de processos de adsorção é um dos métodos físico-químicos de maior aceitação na remoção de espécies de selênio, que vem sendo objeto constante de pesquisa e desenvolvimento.

Pode-se verificar, nos vários artigos publicados pelos autores, que estes métodos são considerados eficientes para a remoção de ânions selenito, sendo, entretanto, considerados menos eficientes na remoção de ânions selenato.

Dentre os adsorventes mais utilizados para remoção de ânions selênio de efluentes industriais, aqueles autores (TWIDWELL *et al.*, 1999) citam o uso dos hidróxidos férricos, de alumina e, ainda, de carvão ativado. Convém destacar, no entanto, que dentre os adsorventes citados, aqueles à base de hidróxido férrico tem obtido mais sucesso.

3.2.1 | TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM FERRIDRITA

Segundo Rosengrant e Fargo (1990), a adsorção de selênio em ferridrita é considerada uma tecnologia de pleno sucesso. Assim, é denominada, nos EUA, a melhor tecnologia demonstrada disponível (BDAT *Best Demonstrated Available Technology*), a qual está em acordo com as exigências do EPA (*Environmental Protection Agency*), para a remoção de selênio de efluentes industriais.

Vários estudos acerca do emprego de oxi-hidróxidos férricos, visando a remoção de selênio, foram conduzidos por Sparkman *et al.* (1990), Isaacson *et al.* (1994) e Parida *et al.* (1997).

Dentre algumas das conclusões apresentadas pelos três grupos de pesquisadores, destacamos aquelas que se mostraram coincidentes e mais relevantes conforme a seguir.

- ▶ Espécies Se (IV) são adsorvidas de forma muito mais eficiente do que espécies Se (VI), sendo que a eficiência da adsorção é uma função do tipo de oxi-hidróxido utilizado. A ferridrita é considerada como o melhor reagente, enquanto o FeOOH cristalino é menos eficiente.
- ▶ A concentração inicial de espécies Se (IV) no efluente é o fator mais significativo para a sua efetiva remoção, pois quanto maior for a concentração dessas espécies, mais efetiva será a adsorção/remoção de selênio.
- ▶ A melhor faixa de pH para a efetiva remoção de espécies Se (IV) varia entre 4 e 6, faixas em que se obtém de 85 a 90% de remoção.
- ▶ A eficiência da remoção de Se (IV) diminui quando o pH está em 7,0 (80-85% de remoção).
- ▶ Caso o pH esteja dentro da faixa alcalina, a remoção diminui drasticamente, atingindo uma faixa de remoção que varia entre 20 e 40%, em relação à concentração inicial.
- ▶ A adsorção de espécies Se (VI) é citada como sendo ineficiente em todos os níveis de pH (< 10% de remoção), em decorrência, ainda, da interferência causada pela presença de íons sulfato, bicarbonato e de sílica.

3.2.2 | TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM CLORETO FÉRRICO

Com relação ao uso de cloreto férrico, Merrill *et al.* (1986) e EPRI (1980, 1985) concluíram que o pH ótimo para a remoção de Se (IV) é 6,5, considerando que a concentração adequada de ferro seja 14 mg/L, para uma condição de concentração inicial de 40-60 µg/L de Se. Os autores relataram que usando essas condições a concentração de selênio, após o tratamento de um efluente na vazão de 125 L/minuto, em uma planta piloto-contínuo, foi sempre inferior a 10 µg/L.

O pH ótimo da operação variou entre 5,0 e 7,0, enquanto a faixa ótima de cloreto férrico variou entre 30 e 80 mg/L. O processo gerou de 2,1 a 3,1 kg de lodo químico/kg de ferro.

Estas condições estão baseadas em resultados obtidos em uma unidade piloto, que opera com a adição de cloreto férrico para formar ferridrita, usando agitação rápida, bem como a adição de um polímero para favarocer a aglomeração, seguida de uma etapa de clarificação, bem como de uma etapa de espessamento da polpa e sua secagem, para em seguida ser disposta na forma de lodo, em um aterro industrial.

3.2.3 | TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM HIDRÓXIDO FÉRRICO

Parida *et al.* (1997) investigaram a adsorção de Se (IV) na superfície de várias espécies de oxi-hidróxidos férricos. Os autores concluíram que a ferridrita adsorveu uma quantidade de selênio muito maior do que aquela que foi adsorvida por outras espécies.

A ordem decrescente de adsorção foi tal que, com o uso de ferridrita (225 m²/g), a adsorção foi muito maior do que α -FeOOH (70,8 m²/g).

A remoção completa de Se (IV), a partir de uma solução com concentração inicial de 20 mg de Se (IV)/L, foi atingida usando uma proporção equivalente a 1,2g de ferridrita/L (em pH=3,0).

Por outro lado, usando α -FeOOH, nas mesmas condições do ensaio anterior, foi possível remover apenas 25%, em relação ao conteúdo inicial de Se (IV) do efluente.

Outros autores afirmaram que a eficiência do fenômeno adsortivo está fortemente relacionada com o pH da solução.

Segundo Twidwell *et al.* (1999), a adsorção usando os adsorventes acima citados, diminui, sensivelmente, quando o pH aumenta na faixa de 3,5 a 9,5. Os autores afirmam que em pH 9,5 não ocorre, em termos práticos praticamente adsorção alguma dessa espécie.

Esta queda na capacidade adsorptiva segue a mesma tendência observada em estudos desenvolvidos por outros autores, segundo os quais, quando se aumenta o pH do meio há uma queda significativa na captação de Se (IV), especialmente em pH superior a 7,0.

Hayes *et al.* (1987) também estudaram o mecanismo de adsorção de selênio, que ocorre quando se usa partículas de oxi-hidróxidos férricos. Segundo esses autores, a adsorção preferencial de espécies Se (IV) em relação às espécies Se (VI) reside no fato de que as primeiras apresentam um mecanismo de adsorção interna, enquanto as espécies Se (VI) apresentam um mecanismo de adsorção externa.

Assim, explica-se porque as espécies Se (VI) podem ser mais facilmente substituídas por outros ânions presentes na solução. Essa conclusão coincide com a de outros pesquisadores, tais como Balistrieri *et al.* (1990) e Davis *et al.* (1979), que explicam a adsorção preferencial de Se(IV) em oxi-hidróxidos em relação ao Se (VI).

Ainda, essa explicação é concordante com Twidwell *et al.* (1999), que afirmam haver vários íons que atuam como interferentes na adsorção das espécies Se (IV) e Se (VI), quando se usa ferridrita como adsorvente.

A ordem decrescente de adsorção em pH = 7,0, em função da competição entre os íons, está mostrada a seguir:

(maior competidor) \longrightarrow (menor competidor)
 fosfato > silicato = As (V) = bicarbonato/carbonato = Se (IV) =
 oxalato > fluoreto = Se (VI) = sulfato

Verifica-se, portanto, comparando-se os resultados dos vários pesquisadores, que a faixa ótima de pH para a adsorção de Se (IV) em ferridrita, conforme investigado por Merrill *et al.* (1986), se encontra entre 4,0 e 6,0, sendo, pois, concordante com a mesma faixa proposta por Sparkman *et al.* (1990), Isaacson *et al.* (1994) e Parida *et al.* (1997).

3.2.4 | TECNOLOGIA DE ADSORÇÃO EM ALUMINA ATIVADA

Um outro adsorvente que tem sido utilizado para a adsorção de selênio é a alumina ativada, a qual teve sua eficiência avaliada por diferentes pesquisadores.

Trussell *et al.* (1980, 1991) estudaram a adsorção de espécies Se (IV) e Se (VI) em alumina ativada, demonstrando que espécies Se (IV) foram adsorvidas, eficientemente, em uma faixa de pH variável entre 3,0 e 7,0. Os autores relataram que a concentração inicial de selênio se encontrava entre 100 e 200 µg/L, sendo o tempo de contato referente a 1,0 hora. A capacidade de carga do adsorvente foi calculada em 90 mg de Se (IV)/L de alumina ativada.

A exemplo do que se observou na adsorção em ferridrita, a adsorção de Se (VI) em alumina ativada foi muito menos efetiva em relação a Se (IV) na presença de soluções aquosas de mesma natureza, contendo 7,0 mg/L de alumina ativada. Observou-se ainda, que houve uma queda acentuada na adsorção de ambas as espécies quando o pH da solução atingiu pH = 7,0.

Há citações de outros autores de que a presença de alguns ânions na solução podem restringir a captação de espécies iônicas de selênio em alumina ativada.

A seletividade de adsorção de ânions em alumina ativada, segundo Twidwell *et al.*(1999), corresponde a:

(maior seletividade) —————> (menor seletividade)
hidroxila > fosfatos > fluoretos > As (V) > Se (IV)

Por outro lado, os mesmos autores indicam que dentre os íons que apresentam menor tendência à adsorção em alumina ativada, a preferência ocorre conforme a seguir:

(maior seletividade) —————> (menor seletividade)
sulfato > Se (VI) > bicarbonato > cloreto > nitrato > As (III)

Ainda, segundo esses mesmos autores, os íons sulfato e bicarbonato não agem como interferentes na adsorção de Se (IV).

Os estudos desenvolvidos anteriormente por Batista e Young (1994; 1997) mostraram que os ensaios realizados com amostras de águas

de minas, que apresentavam sílica em sua composição, não mostraram uma considerável remoção de Se, quando se usou alumina ativada como adsorvente.

Os valores de capacidade de carga, em alumina ativada, para selênio e sílica corresponderam, respectivamente, a $0,198 \text{ g/m}^3$ e $3,64 \text{ g/m}^3$. Entretanto, na ausência de sílica, a capacidade adsorviva de selênio passou a ser $0,862 \text{ g/m}^3$ de alumina ativada.

Pelo que foi exposto, verifica-se que, quando se utiliza alumina ativada como adsorvente, as espécies Se (IV) e Se (VI) apresentam comportamento similar, em relação àquele em que se usa ferri-drita como adsorvente.

As semelhanças residem no fato das espécies Se (IV) serem muito mais facilmente adsorvidas que as espécies Se (VI), em ambos os adsorventes.

Além disso, merece destaque o fato das espécies Se (IV) apresentarem, com ambos os adsorventes, um maior percentual de remoção, numa faixa de pH fracamente ácida (entre 4,0 e 7,0). Como regra geral, para ambas as espécies Se (IV) e Se (VI), verifica-se que, conforme aumenta o pH, ocorre uma queda na porcentagem de adsorção. Verifica-se, ainda, que a partir do $\text{pH} = 7,0$ em direção a regiões de predominância alcalina, a queda na adsorção em alumina se torna, ainda, mais acentuada.

3.2.5 | TECNOLOGIAS DE ADSORÇÃO USANDO CARVÃO ATIVADO E OUTROS ADSORVENTES

3.2.5.1 Tecnologia de adsorção em carvão ativado

Rozelle (1987) bem como Sorg e Logsdon (1978) afirmaram que, apesar do amplo uso desse material na remoção de contaminantes orgânicos, quando se trata da adsorção de selênio iônico em carvão ativado, o método tem se mostrado bastante ineficiente.

Ensaio descritos pelos autores, nos quais foram usados soluções com concentração inicial de espécies Se (IV) e Se (VI), variando entre 30 e $100 \mu\text{g/L}$, resultaram em porcentagens de adsorção inferiores a 4%, ainda que tenham sido utilizadas elevadas concentrações de carvão ativado (sempre superiores a 100 mg/L).

Meng *et al.* (2002) e Overman (1999) afirmam que a adsorção em carvão ativado não é um método eficiente em relação à remoção de espécies selenocianato, sendo estas as espécies predominantes nos efluentes de refinaria.

Os autores afirmam, ainda, que é importante que se faça a especificação do selênio, para que se possa prever se a adsorção é um método viável e eficiente no tratamento de efluentes, em especial naquelas contendo espécies selenocianato.

3.2.5.2 Tecnologia de adsorção em turfa impregnada

Twidwell *et al.* (1999) realizaram um estudo orientado para a utilização de turfa impregnada com oxi-hidróxido férrico como meio adsorvente. As misturas constituídas por oxi-hidróxido-férrico e turfa foram, então, transformadas em esferas de resina polisulfônica.

Foram obtidos carregamentos de até 1.700 µg de Se/L de resina, quando se utilizou efluentes sintéticos, contendo, respectivamente, concentrações iniciais de 4.800 µg de Se (IV)/L e 4.500 µg de Se (VI)/L.

As esferas foram lavadas com 10 g/L de NaOH para extrair o selênio. A solução de extração foi tratada com pó de ferro para precipitar selênio na sua forma elementar, gerando um resíduo constituído de ferro e selênio elementar.

3.3 | Tecnologias de processos de troca iônica

3.3.1 | TECNOLOGIA DE TROCA IÔNICA COM RESINAS

Segundo Maneval *et al.* (1985) e Boegel *et al.* (1986), esse é um dos métodos mais utilizados para a separação de cátions e ânions contidos nos efluentes industriais, bem como em águas residuais e subterrâneas.

Entretanto, no caso específico da remoção de selênio, vêm sendo obtidos alguns resultados positivos e outros negativos.

Os estudos desenvolvidos pela *Western States Petroleum Association* (WSPA, 1995) avaliaram o uso de troca iônica na remoção de selênio de efluentes de refinaria de petróleo. O efluente utilizado nos testes apresentava concentração inicial variável entre 11 e 4870

μg de Se/L, sem que, no entanto, tivessem sido obtidos resultados promissores.

O uso de resinas poliméricas foi da mesma forma investigado, ainda, com o objetivo de remover selênio de efluentes na presença de elevadas concentrações de sulfato. Dentre as resinas mais utilizadas, podem ser citadas Dow 2N (carregada com cobre, 1,7 meq/g) e IRA-900 (sem carregamento de cobre). As resinas foram avaliadas quanto à extração de selênio, usando soluções contendo 250 mg de sulfato/L. A seqüência de seletividade em $\text{pH} = 9,5$ corresponde a:

(maior seletividade) \longrightarrow (menor seletividade)
 Se (VI) > sulfato > Se (IV) > nitrato > cloreto

Os autores concluíram que este método não é apropriado para a remoção de selênio porque outras espécies iônicas podem carregar a resina preferencialmente, em especial sulfato. Além deste fato, foi considerado à época, um fator adicional o fato de não se ter obtido sucesso no desenvolvimento de resinas seletivas para selênio.

3.3.2 | TECNOLOGIA DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Virnig e Weerts (1993) consideraram que a extração líquido-líquido foi adequada para o tratamento de um efluente contendo selênio, oriundo de uma etapa do processamento de ouro (lixiviação sob pressão). O extratante utilizado foi o Cyanomet R. Neste estudo, foi utilizado um circuito constituído de três estágios de extração, seguido de um estágio de stripping (esgotamento). A remoção de selênio da corrente de alimentação (11 mg de Se/L) foi considerada eficiente, visto que a concentração residual obtida foi 70 $\mu\text{g/L}$.

Estudos posteriores, em escala piloto, foram, ainda, realizados com um efluente de uma mina de ouro localizada no estado de Nevada, tendo sido alcançada uma remoção de 1,7 mg de Se/L, enquanto a solução final apresentou concentração residual de 36 μg de Se/L.

3.4 | Tecnologias de processos de separação com uso de membranas

Dentre os processos que fazem uso de membranas para remover selênio de soluções, pode-se citar a osmose reversa e a nanofiltração.

3.4.1 | TECNOLOGIA DE OSMOSE REVERSA

Segundo Twidwell *et al.* (1999), esse método é considerado pelo EPA como uma das melhores tecnologias disponíveis (BAT - *Best Available Technologies*) para a remoção de selênio de efluentes industriais.

Entretanto, a osmose reversa é um método que opera com uma faixa de pressão muito elevada (pressão entre 100 e 150 psi), fator esse que torna o método caro, sendo, porém, eficiente para a remoção de selênio numa ampla faixa de concentração dos efluentes (EPA, 2000).

Os autores afirmam que a eficiência de remoção de Se pode ser superior a 80%, independentemente do estado de oxidação do elemento (selenato ou selenito).

Em geral, os processos de osmose reversa e de ultrafiltração exigem que a solução a ser tratada contenha um baixo teor de sólidos dissolvidos. Portanto, é obrigatório que se realize uma etapa de pré-tratamento para que não ocorra entupimento dos poros da membrana. Essa particularidade pode tornar a osmose reversa, aliada à condição de operar em alta pressão, em alguns casos, um processo excessivamente caro. Além desses fatores, o alto consumo de energia contribui para desestimular o uso desse processo. Soma-se a esses fatores o risco da necessidade de uma troca relativamente freqüente das membranas, o que também onera consideravelmente o processo.

Considerando-se os aspectos técnico-econômicos, pode-se dizer que a osmose reversa poderia ser aplicada ao polimento de efluentes contendo selênio. Entretanto, em nenhum dos artigos encontrados na literatura (TWIDWELL *et al.*, 1999), havia uma definição

acerca dos limites de concentração, inicial e final, de selênio no efluente tratado por processos de osmose reversa ou mesmo por nanofiltração.

3.4.2 | TECNOLOGIA DE NANOFILTRAÇÃO

Essa tecnologia tem sido usada mais intensamente na remoção de sulfato do cloreto contido em água do mar. Da mesma forma, a tecnologia vem sendo aplicada em efluentes da agricultura, que apresentam elevada concentração de Se (VI), sulfato e sólidos totais dissolvidos.

A nanofiltração se baseia no uso de membranas constituídas por uma camada porosa e inerte de polisulfona, que é uma camada hidrofóbica, negativamente carregada. Essas membranas rejeitam ânions multivalentes, inclusive sulfato. A tecnologia é semelhante àquela da osmose reversa, porém os sistemas que operam com nanofiltração utilizam valores de pressão que correspondem a um terço daqueles utilizados na osmose reversa.

Kharaka *et al.* (1996) demonstraram ser possível alcançar uma remoção de Se superior a 95%, partindo de efluentes contendo entre 24-308 μg de Se (VI)/L; 2.080-26.210 μg de sulfato/L e, ainda, 780-38.800 μg . Os mesmos autores relataram ter obtido resultados semelhantes, usando soluções com concentrações de Se (VI) superiores a 1.000 $\mu\text{g}/\text{L}$.

3.5 | Tecnologias de redução química

Twidwell *et al.* (1999) citam que vários dos sistemas químicos redutores geram espécies de selênio elementar ou de selenetos. Dentre os agentes redutores mais comumente empregados, podem ser citados: hidróxido ferroso, bem como ferro, zinco e alumínio nas suas formas elementares.

3.5.1 | TECNOLOGIA DE REDUÇÃO COM HIDRÓXIDO FERROSO

Murphy (1989) patenteou um processo usando essas tecnologias para o *Bureau of Reclamation* (BOR), visando o tratamento de efluentes contendo selênio. O processo se baseia na redução de espécies de

selênio em seu mais alto estado de oxidação a selênio elementar, usando hidróxido ferroso como agente redutor. A redução é maximizada quando o pH se situa entre 8,8 e 9,2.

Propõe o autor que nesse processo ocorre a formação de óxidos de ferro magnéticos, tais como a magnetita (Fe_3O_4). Ressalte-se, entretanto, que o autor não informa os resultados de remoção de selênio, embora a faixa ótima de pH tenha sido identificada. São citados como interferentes do processo a presença dos ânions nitratos, bicarbonatos e, ainda, a presença de oxigênio dissolvido.

3.5.2 | TECNOLOGIA DE REDUÇÃO COM FERRO ELEMENTAR

McGrew *et al.* (1996) desenvolveram um método de precipitação de selênio, usando ferro em pó como redutor. Os autores observaram que amostras de água de mina geralmente apresentam uma elevada concentração de sulfato, quando comparada a de selênio. As soluções usadas apresentavam uma proporção de ânions sulfato/selênio 10^8 . Portanto, essa proporção entre ânions sulfato e selênio constitui-se num dificultador, fazendo com que seja necessário desenvolver um processo, no qual sulfato não se constitua um interferente. Entretanto, uma das vantagens deste processo é o fato de que a velocidade de redução de Se (VI) a selênio elementar poder ser catalisada pela presença de íons cobre.

McGrew *et al.* (1996) testaram o seu processo, usando um efluente de uma indústria de extração de ouro, na qual o processo extrativo se utilizou lixiviação sob pressão. A concentração de ferro variou entre 1 e 10 g/L, enquanto o pH se situou entre 3,0 e 3,5. A concentração de cobre variou entre 10 e 81 mg/L. A utilização das condições acima resultou na obtenção de concentrações residuais de Se inferiores ao limite de detecção ($< 5 \mu\text{g/L}$).

A faixa de tempo de residência variou entre 10-20 minutos. As concentrações iniciais de cobre e ferro corresponderam, respectivamente, a 10 mg/L e 10 g/L. O consumo de ferro foi da ordem de 360 g/m^3 de solução tratada. Os autores referem, ainda, que esse processo está sendo usado em escala industrial, desde 1994.

4 | PERSPECTIVAS DE USO DE OUTRAS TECNOLOGIAS FÍSICO-QUÍMICAS DE REMOÇÃO DE SELÊNIO DE EFLUENTES

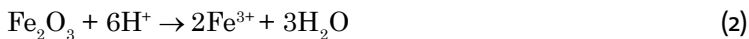
4.1 | Tecnologia de co-precipitação com ferro elementar

Meng *et al.* (2002) realizaram ensaios com efluentes sintéticos para testar um método de remoção de selênio, que consiste na co-precipitação de selenocianato na forma de espécies Fe (II) e Fe (III), ocorrendo a recuperação de selênio elementar no lodo resultante.

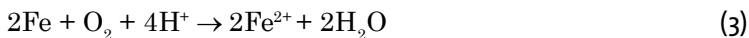
Adicionou-se ao efluente sintético, que foi preparado a partir de KSeCN, ferro elementar, para garantir uma concentração de 15 g/L deste elemento na solução. Em todas as soluções sintéticas usadas a concentração de selênio total era de 10 mg/L.

Os ensaios foram realizados em batelada com agitação contínua na presença de ar. Não houve controle de pH, embora tivessem sido preparadas três soluções sintéticas de KSeCN, com valores de pH a 5,5, 7,0 e 8,5.

Consta que nas soluções de pH 5,5 e 7,0 a remoção de selênio foi superior a 97%, enquanto naquelas com pH = 8,5 a remoção alcançou 75%. A maior remoção foi obtida na solução com pH = 5,5, com um tempo de contato de 180 minutos. Os autores propuseram que esse tipo de comportamento se explicaria pelo fato de o ácido reagir mais facilmente com a camada de óxido férrico formada pela reação entre oxigênio e ferro elementar em uma faixa mais ácida de pH, conforme mostram as reações 1 e 2 abaixo.



Assim, a corrosão do Fe⁰ aumentaria com a diminuição do pH, resultando em fase lag curta em pH = 5,5 e numa fase lag mais evidenciada em pH = 7,0 e pH = 8,5, conforme visto na reação 3.

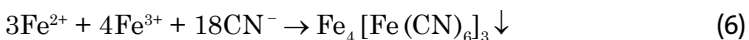
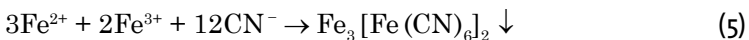


Além dos ensaios com as soluções sintéticas, Meng *et al.* (2002) realizaram outros experimentos usando um efluente real de refinaria. Os autores adicionaram 3g de ferro elementar em 200 mL (concentração = 15 g/L) ao efluente real, bem como a solução do efluente sintético. Foram preparadas três soluções para a realização dos experimentos, nos quais a concentração inicial de selênio permaneceu constante em 5,0 mg/L. Os ensaios foram realizados em batelada, usando agitação contínua, na presença de ar, porém variando o pH, conforme abaixo.

- ▶ Efluente sintético em pH = 7,0
- ▶ Efluente real em pH = 6,0
- ▶ Efluente real em pH = 7,8 – 8,3

O maior percentual de remoção atingiu 98%, usando o efluente sintético em pH = 7,0, após 120 minutos de ensaio. Nesse mesmo intervalo de tempo, apenas 66% de selênio foi removido do efluente real, que apresentava pH inicial 6,0. Segundo os autores, a remoção de selênio foi maior e mais rápida em efluente sintético, em relação ao efluente real, pode ser atribuída à ausência da interferência de espécies orgânicas e inorgânicas naquela solução. O conteúdo de selênio elementar presente no lodo foi determinado pelo método de extração pelo sulfito.

A análise do lodo indicou que mais de 95% do cianeto encontrava-se na fase sólida. É sabido que, na presença de oxigênio, tanto os íons férrico como ferroso são formados a partir de ferro elementar. Como consequência, ocorre a formação e a precipitação de cianetos de ferro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, os quais promovem a reação de desselenização, conforme as reações 4, 5 e 6.



Ainda, segundo Meng *et al.* (2002), o seleneto ferroso foi precipitado como resultado da redução eletroquímica de Se^0 a $\text{Se}(-\text{II})$ na

presença de ferro elementar, havendo, assim, precipitação de selênio ferroso.

Os potenciais padrão de redução mostram que o selênio apresenta maior tendência a ser reduzido enquanto o ferro se oxida.

As reações 7 e 8 mostram as semi-reações de redução de selênio e de ferro.



Os mesmos autores citam, ainda, que esse método se mostrou bastante eficiente na remoção de selênio e de íons cianeto, tendo sido gerada uma concentração de cianeto solúvel muito baixa (inferior a 5%), em relação à concentração inicial destas espécies, correspondendo, pois, a remoções superiores a 95% com relação a esse critério.

5 | CONCLUSÕES

Com base na revisão e análise crítica da bibliografia, podemos apresentar algumas conclusões a respeito da tecnologia de remoção de selênio de efluentes industriais, conforme a seguir.

- ▶ A escolha da tecnologia mais adequada para a remoção eficiente de selênio dos vários efluentes industriais depende, fundamentalmente, da especiação química.
- ▶ Dentre as tecnologias consideradas como mais adequadas há predominância em aceitar que aquelas, que privilegiam o fenômeno adsorptivo em alumina finamente cominuída e as resultantes da reação com oxi-hidróxidos férricos têm se mostrado mais regularmente eficientes.
- ▶ Está aceito amplamente, de modo geral, que as espécies de Se (IV) são mais eficientemente adsorvidas do que as espécies Se (VI), independentemente da natureza do efluente.
- ▶ As espécies selenocianato, que são muito comuns nos efluentes de refinaria, não são eficientemente removidas, empregando a tecnologia de adsorção em alumina.
- ▶ Neste caso, é recomendado empregar as tecnologias que permitem a redução dos ânions selenato a selenito, já que estes se mostram mais suscetíveis à adsorção, para que então sejam adsorvidos efetivamente.
- ▶ De modo geral é aceito que a eficiência de remoção usando as tecnologias de adsorção (alumina, ferridrita e hidróxido férrico) é fortemente dependente do pH, sendo mais eficiente a reação na faixa de pH 4,0 a 6,5, diminuindo a sua eficiência em direção às faixas mais alcalinas.
- ▶ A tecnologia de co-precipitação com ferro elementar tem permitido, regularmente, obter remoção acima de 75% de selênio de vários efluentes, numa faixa de pH entre 6,0 e 8,0, exigindo, entretanto, que o material esteja numa distribuição de tamanho muito estreita ($100\% < 150$ mesh Tyler, 0,105 mm).

- ▶ A tecnologia de adsorção em ferridrita é aceita, internacionalmente, como sendo a mais usada para a remoção de selênio dos mais variados efluentes industriais.
- ▶ A tecnologia de extração líquido-líquido, embora tenha demonstrado ser promissora, não foi usada em larga escala pelas indústrias, talvez em função dos custos a ela associados.
- ▶ A tecnologia de osmose reversa é considerada como uma das mais adequadas, havendo, porém restrições quanto às exigências, de clarificação das soluções e ao alto custo das instalações, em comparação como as tecnologias de co-precipitação, de redução e de adsorção em ferridrita. Da mesma forma, poder-se-ia concluir em relação a tecnologia de nanofiltração, embora seja exigente de pressão bem mais baixa que os da osmose reversa.
- ▶ É conhecido, entretanto, que qualquer que sejam os processos de remoção usados – redução, co-precipitação ou adsorção – faz-se necessário uma etapa final de filtração, de modo a separar o selênio elementar adsorvido ou co-precipitado, para garantir que os descartes do afluente estejam dentro dos limites impostos pela legislação.
- ▶ De modo geral, os métodos físico-químicos de remoção são fortemente influenciados pelo pH, tendendo a diminuir a sua eficiência, à medida que se afastam da faixa entre 4,0 e 6,5.
- ▶ A tecnologia de adsorção em carvão ativado de espécies selenocianato, que é muito freqüente em efluente de refinaria, não se mostra eficiente, independentemente da faixa de pH.

6 | REFERÊNCIAS

- ADUTWUN, K. Adsorption mechanism of oxyânions of Se on to lanthanum oxide and alumina, M.S. Thesis, University Reno, Reno, NV, 1995.
- AMOUROUX D.; LISS, P. S.; TESSIER, E.; HAMREM-LARSSON M.; DONARD, O. F. X. Role of oceans as biogenic sources of selenium. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 189, p.277-283, 2001.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) - ToxFAQs para Selenio (Selenium) – CAS # 7782-49-2. Setembro, 2003
- Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts92.html
- Acesso em: 28 abr. 2004.
- BALISTRIERI, L.S.; CHAO, T.T. Adsorption of Se by Amorphous iron oxyhydroxides and manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 54:739-51, 1990.
- BATISTA, J. R.; YOUNG, J. C. The influence of aqueous silica on the adsorption of Se by activated alumina. *AAWA Water Research*, p.167-81, 1994.
- BATISTA, J. R.; YOUNG, J. C. removal of Se from gold heap leachate by activated alumina adsorption, In: *EPD 97*, ed. B. Mishra, TMS, Warrendale, PA, p.29-36, 1997.
- BOEGEL, J.; CLIFFORD, D. Se oxidation and removal by ion exchange. EPA/600/2-86/031. USEPA, Washington, DC, 1986.
- CAMPOS, A. C.; LEONTSINIS, E. Petróleo e derivados. *Coleção Tecnologia Brasileira*. Rio de Janeiro, Ed. Técnica Ltda, 1989. 258p
- DAVIS, J.A.; LECKIE, J.O.. Speciation of adsorbed ions at the oxide/water interface. In: *Chemical Modeling in Aqueous Systems--speciation, Sorption, Solubility and Kinetics*, ed. E.A., 1979
- Decreto CETESB: No 8468, ANO 1976 - “Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente” - Data da legislação: 08/09/1976. Disponível em <http://www.ambiente.sp.gov.br/licenciamento/decreto%5F8468%5Fcompleto.htm>. Acesso em: 18 maio. 2004.
- EPRI. Adsorption/coprecipitation of trace elements from water with iron oxyhydroxide. Electric Power Research Institute, EPRI CF-1513, Project 910-1, Palo Alto, CA, 1980.

- EPRI. Trace elements removal by coprecipitation with amorphous iron oxyhydroxide: engineering evaluation. Electric Power Research Institute, EPRI CS-4087, Palo Alto, CA, 1985.
- HAYES, K.; ROES, A.; BROWN, G.; HODGSON, K.; LECKIE, J.; PARKS, G. In: Situ x-ray absorption study of surface complexes: Se oxyânions on alpha FeOOH. *Science*. 238:783-86, 1987
- ISAACSON, A.E., CORWIN, R.R.; JEFFERS, T.H.. As removal using immobilized ferric oxyhydroxides. In: *Impurity Control Disposal Hydrometall. Processes, Annual Hydrometallurgy Meeting, CIM, Vancouver, BC*. 47-55., 1994
- KASHIWA, M.; NISHIMOTO, S.; TAKAHASHI, K.; IKE, M.; FUJITA, M. Factors affecting soluble selenium removal by a selenate reducing bacterium *Bacillus* sp. SF-1. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.89, n. 6, p. 528-5333, 2000.
- KHARAKA, Y. Removal of Se from contaminated agricultural drainage water by nanofiltration membranes. *Applied Geochemistry*. 11: 797-902, 1996.
- MANEVAL, J. Se removal from drinking water by ion exchange. EPA/600/2-85/074. USEPA, Washington, DC, 1985.
- McGREW, K.; MURPHY, J.; WILLIAMS, D. Se reduction via conventional water treatment. In: *Randol Gold Forum, 1996, DENVER, CO*, p.129-41, 1996.
- MENG, X.; BANG, S.; KORFIATIS, G. P. Removal of selenocyanate from water using elemental iron. *Water Research*, v. 36, p. 3867-3873, 2002.
- MERRILL, D.T.; MANZIONE, M., PARKER, D., PETERSEN, J., CROW, W.; HOBBS, A.. Field evaluation of as and Se removal by iron coprecipitation. *J. Water Pollution Control Federation*, 58(1) and *Env. Progress*, 6(2):82-9, 1986.
- MURPHY, A. P. Method of selectively removing selenium ions from an aqueous solution. United States Patent, n. 4.806.264, 1989.
- OVERMAN, S. D. Process for removing selenium from refinery process water and waste water streams. United States Patent, n. 5.993.667, 1999.

- PARIDA, K.M.; GORAI, B.; RAO, N. D. S. Studies on ferric oxide hydroxides iii. Adsorption of selenite on different forms of iron oxyhydrides. J. Colloid Interface Science. 185(2):355-62, 1997.
- PGT- Petroleum Geoscience Technology. Introdução à Geologia do Petróleo. Disponível em: http://www.pgtech.com.br/geologia_do_petroleo.pdf Acesso em: 28 abr. 2004
- ROSENGRANT, L.; FARGO, L. Final Best Demonstrated Available Technology (BDAT) background document for Ko31, Ko84, K101, K102, characteristic as wastes (D004), characteristic Se wastes (D010), and P and U wastes containing As and Se listing Constituents. EPA/530/SW-90/059A, USEPA, 124 p., 1990
- Resoluções CONAMA: N° 020, ANO 1986 - “Dispõe sobre a classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional” - Data da legislação: 18/09/1986 - Publicação DOU: 01/12/1986. Disponível em <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 18 jul. 2002
- ROZELLE, L.T.. Point-of-use/point-of-entry drinking water treatment: general state of the art. In: Our Water Makes the Difference. Kansas City, MO, American Water Works Assoc. 779-1802, 1987.
- SHEWMAN, F. C. Privave communications between L. G. Twidwell (Montana Tech of University of Montana, Butte, MT) and F. Shewman (Department Environmental Quality, Helena, MT), October, 1997.
- SORG, T.; LOGSDON, G. Treatment technology to meet interim primary drinking water regulations for inorganics: Part 2. J.AWWA, 379-393, 1978.
- SPARKMAN, L.. Adsorption of oxyânions by spent western oil shale: selenite. Environmental Geol. Water Science. v.15, n.2:93-9., 1990
- TIGLEA, P.; DE CAPITANI, E. M. In: de Azevedo, F. A. CHASIN, A. A. M. Metais: gerenciamento da toxicidade. Intertox, p. 239-262., 2003.
- TRUSSELL, R. A. TRUSSELL, A.; KRAFT, P. Se removal from groundwater using activated alumina. EPA-600/12-80-153, USEPA, Washington, DC, 1980.
- TWIDWELL, L.; McCLOSKEY J.; MIRANDA, P.; GALE, M. Potential

Technologies for Removing Selenium from Process and Mine Wastewater. Proceedings REWAS-99, San Sabastian, Spain, September 5-9, p.1645-56, 1999.

VIRNIG, M. J.; WEERTS, K. E. Cyanomet TM. R. A process for the extraction and concentration of cyanide species from alkaline liquors. Cognis, Incorporation. Santa Rosa, California, Estados Unidos, 1993.

WSPA. Se removal technology study - final report. Western States Petroleum Association, Final Report, Concord, CA, 1995.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2005, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa *homepage*. As obras estão disponíveis em texto completo para *download*. Visite-nos em www.cetem.gov.br/series.

ÚLTIMOS NÚMEROS DA SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

- STA-39 - Fitorremediação: o estado da arte. Débora Monteiro de Oliveira, Diego Crescente Cara, Priscila Gonçalves Xavier, Luis Gonzaga dos Santos Sobral, Renata de Barros Lima e Alexandre Loureiro, 2006.
- STA-38 – Recuperação de Metais Preciosos a Partir de Lamas Anódicas de Processos de Eletrorefino de Ouro, Prata e Cobre. Gabrielle Nogueira Bard, Luis Gonzaga Santos Sobral e Renata de Barros Lima, 2006.
- STA-37 – Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase no uso de biorreatores. Andréa C. de Lima Rizzo, Selma Gomes Ferreira Leite, Adriana Ururahy Soriano, Ronaldo Luis Correa dos Santos e Luis Gonzaga dos Santos Sobral, 2006
- STA-36 – Remoção de Mercúrio de Efluentes Líquidos da Indústria Soda-Cloro usando *Sargassum* sp. Luis Gonzaga Santos Sobral, André Luiz Ventura Fernandes, Renata de Barros Lima, Débora Monteiro de Oliveira e Priscila Gonçalves Xavier, 2006.
- STA-35 – Seleção de microrganismo para produção de xilanases em bagaço de cana-de-açúcar. Judith Liliانا Solórzano Lemos, 2006.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Tel.Geral: (21) 3867-7222 - Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOSSAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.

