

# Utilização de Método de Oxi-Redução na Remoção de Selênio de Efluentes Líquidos da Indústria Química

**Gabrielle Nogueira Bard**

Bolsista de Iniciação Científica, Biologia Ambiental, UNIVERCIDADE

**Luís Gonzaga Santos Sobral**

Orientador, Engenheiro Químico, Ph. D.

**André Luiz Ventura Fernandes**

Co-orientador, Eng. Químico, M. Sc.

## Resumo

Esse trabalho retrata a utilização de métodos de oxi-redução no tratamento de efluentes provenientes de uma indústria química, cuja concentração inicial de Se total se encontra acima do limite estabelecido pela legislação local (limite = 20 ppb). O sistema oxi-redutor utilizado nos experimentos proporcionou a obtenção de um efluente cuja concentração residual de Se estava abaixo do valor limite supracitado. Foi possível observar que o tempo destinado à etapa de oxidação e que o consumo de solução oxidante podem ser minimizados em experimentos futuros.

### 1. Introdução

O selênio pode ser encontrado em efluentes de diferentes segmentos industriais, dentre os quais os efluentes oriundos de plantas químicas, sendo normalmente encontrado na forma de espécies selenato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), selenito ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), selênio elementar ( $\text{Se}^0$ ) e seleneto ( $\text{Se}^{2-}$ ). Portanto, o selênio ocorre em quatro estados de oxidação: Se (-II), Se (0), Se (IV) e Se (VI). Segundo MENG *et al.* (2002) e OVERMAN (1999), efluentes de algumas refinarias de óleo e de minas contêm considerável concentração de espécies selenocianato ( $\text{SeCN}^-$ ). Conseqüentemente, efluentes industriais podem apresentar carga considerável de selênio solúvel (KASHIWA *et al.*, 2000; MENG *et al.*, 2002).

O tratamento de selênio encontrado em efluentes líquidos é considerado um grande desafio devido à diversificada mobilidade das espécies químicas que contêm esse elemento. Por esse motivo, a escolha de um método que possa proporcionar o tratamento/polimento do efluente depende diretamente da espécie de selênio predominante.

### 2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é viabilizar o tratamento de efluentes aquosos provenientes de plantas químicas, através da otimização do tempo da reação e do consumo de solução oxidante. A etapa oxidativa visa proporcionar a geração de espécies altamente solúveis, os íons selenato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), nas quais o elemento selênio se apresenta no seu maior estado de oxidação ( $\text{nox} = +6$ ). Em seguida, adicionou-se o agente redutor com o objetivo de proporcionar a redução dos íons selenato, presumidamente gerados na etapa prévia de oxidação, a

selênio elementar ( $\text{Se}^0$ ). Tais espécies, devido a sua hidrofobicidade, são removidas por realização de uma etapa final de filtração.

### 3. Metodologia

O efluente utilizado no estudo em questão apresentava concentração inicial de selênio total igual a 25,7 ppb. Esse valor se encontra acima do limite estabelecido pela legislação local vigente (20 ppb). Os experimentos realizados foram divididos em dois conjuntos, denominados ensaios cinéticos e ensaios de consumo de reagente.

#### 3.1 Ensaios Cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados com o objetivo de avaliar se seria possível obter um efluente com concentração residual de Se menor que aquela estabelecida pela legislação como limite, através do uso de tempos menores de reação. Os tempos escolhidos para tal avaliação foram de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Tais ensaios foram realizados em um equipamento do tipo *jar test* (marca Nova Ética). Adicionou-se 0,5 L de amostra do efluente a cada reator de 1,0L. Os reatores foram agitados mecanicamente e os ensaios foram realizados em batelada. A Figura 1 mostra os reatores utilizados nos ensaios cinéticos.



Figura 1. Reatores utilizados para a realização dos ensaios cinéticos.

Adicionou-se ao efluente, em todos os reatores, um volume constante de 3,5 mL de solução oxidante de  $\text{H}_2\text{O}_2$  - 300 g/L ( $7,0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$  de efluente). Ao término da etapa oxidativa, retirou-se uma alíquota de 100 mL do efluente. Em seguida, adicionou-se um volume constante de 2,75 mL de solução redutora de  $\text{NaHSO}_3$  (bissulfito de sódio) ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ao efluente, previamente oxidado, em cada um dos reatores. A duração da etapa de redução era a mesma utilizada na etapa de oxidação precedente. Terminada a etapa de redução, retirou-se outra alíquota de 100 mL do efluente. O volume restante do efluente (300 mL), após a realização das etapas de oxidação e redução, foi submetido a uma etapa final de filtração para que fossem removidos os sólidos suspensos (presumidamente selênio elementar). Retirou-se uma última alíquota de 100 mL do efluente após a etapa de filtração. As três alíquotas retiradas de cada reator (totalizando, portanto, 18 alíquotas) seguiram para que fosse feita a determinação da concentração residual de Se por uso da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto. Não houve ajuste de pH durante os experimentos.

### 3.2 Ensaio de Consumo do Reagente

Esse conjunto de ensaios foi realizado com o objetivo de avaliar a viabilidade da utilização de um volume menor de oxidante, visando promover uma satisfatória remoção das espécies iônicas de Se contidas no efluente. O tempo destinado à etapa de oxidação foi constante, sendo igual a 30 minutos. Adicionou-se a cada reator distintos volumes de solução oxidante nesses experimentos. O volume de efluente previamente adicionado a cada reator foi de 0,5 L. Os volumes de solução oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$  -  $300 \text{ g.L}^{-1}$ ) adicionados a cada reator foram, respectivamente iguais a 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 mL (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0  $\text{L.m}^{-3}$  de efluente). O pH inicial do efluente era igual a 7,38. O pH foi registrado através do uso do pHmetro da marca Analion modelo AN 2000 microprocessado. Não houve ajuste do pH durante os experimentos. A Figura 2 mostra os reatores utilizados na realização dos ensaios de consumo do reagente.

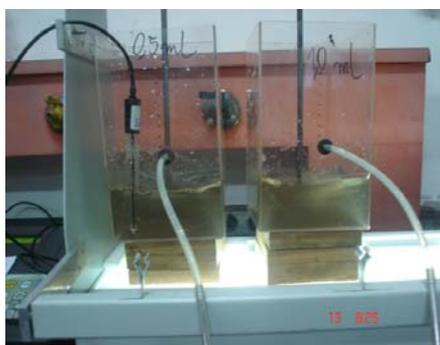


Figura 2. Reatores utilizados na realização dos ensaios de consumo do reagente.

Ao término da etapa oxidativa, retirou-se uma alíquota de 100 mL do efluente. Em seguida, adicionou-se a cada reator um volume fixo de 2,75 mL de solução redutora de  $\text{NaHSO}_3$  ( $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ). O tempo da etapa de redução foi o mesmo escolhido para a prévia etapa oxidativa (30 minutos). Ao término da etapa de redução, retirou-se uma alíquota de 100 mL de cada reator. O volume restante do efluente (300 mL) foi submetido a uma etapa final de filtração visando a remoção de sólidos suspensos. Após a realização da etapa de filtração retirou-se uma última alíquota de 100 mL. As três alíquotas retiradas de cada reator (totalizando 24 alíquotas) seguiram para determinação da concentração residual de Se total por uso da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto. Não houve ajuste de pH durante os experimentos.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Ensaio Cinéticos

A Tabela 1, abaixo, mostra os resultados referentes às concentrações residuais de Se após as etapas de oxidação (sem filtração), oxi-redução (sem filtração) e oxi-redução (com filtração), obtidos a partir da realização dos ensaios cinéticos.

Tabela 1 - Resultados referentes às concentrações residuais de Se após as etapas de oxidação (sem filtração), redução (sem filtração) e filtração nos ensaios cinéticos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 g.L<sup>-1</sup>.

Concentração residual (ppb)			
Tempo (min)	1ª Etapa (Oxidação)	2ª Etapa (Redução)	3ª Etapa (Filtração)
5	16,7	15,9	11,9
10	14,0	13,5	11,6
15	25,7	24,6	15,8
20	22,4	22,0	14,2
25	24,7	25,3	15,2
30	27,3	24,5	17,1
Médias	21,8	21,0	14,3

Observando-se a Tabela 1, verifica-se que nos ensaios onde os tempos de oxidação são os mais curtos (5 minutos e 10 minutos), as concentrações residuais de Se após a realização das etapas de oxidação (16,7 ppb e 14,0 ppb, respectivamente), redução (15,9 ppb e 13,5 ppb, respectivamente) e filtração (11,9 ppb e 11,6 ppb, respectivamente) estão abaixo do limite estabelecido pela legislação local vigente (20 ppb). Verificou-se que as amostras com menores concentrações residuais de Se foram aquelas obtidas a partir de reações de oxi-redução realizadas com os menores tempos. Tal tipo de comportamento pode ser um indicativo de que a remoção de Se via oxi-redução é cineticamente favorável. A Tabela 2 mostra os resultados referentes às porcentagens de remoção de Se.

Tabela 2. Resultados referentes às porcentagens de remoção de Se após as etapas de oxidação (sem filtração), redução (sem filtração) e filtração nos ensaios cinéticos com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 g/L

Remoção de Se (%)			
Tempo (min)	1ª Etapa (Oxidação)	2ª Etapa (Redução)	3ª Etapa (Filtração)
5	35,77	38,85	54,23
10	46,15	48,08	55,38
15	1,15	5,38	39,23
20	13,85	15,38	45,38
25	5,00	2,69	41,54
30	**---	5,77	34,23
Médias	20,38	21,0	45,00

\*\* Provável erro analítico

Em função das menores concentrações residuais obtidas para os tempos de 5 e 10 minutos, verifica-se que as maiores porcentagens de remoção de Se acontecem nessas condições, principalmente após a etapa final de filtração, na qual espécies selênio elementar ( $\text{Se}^0$ ), presumidamente presentes no efluente, seriam removidas.

#### 4.2 Ensaio de Consumo do Reagente

A Tabela 3 abaixo mostra os resultados referentes às concentrações residuais de Se das etapas de oxidação (sem filtração), redução (sem filtração) e filtração após a realização dos ensaios de otimização.

Tabela 3. Resultados referentes às concentrações residuais de Se após as etapas de oxidação (sem filtração), redução (sem filtração) e filtração nos Ensaio de Otimização com  $\text{H}_2\text{O}_2$  300 g/L

Volume ( $\text{L}/\text{m}^3$ )	Concentração residual (ppb)		
	1ª Etapa (Oxidação)	2ª Etapa (Redução)	3ª Etapa (Filtração)
1,0	15,7	14,2	11,9
2,0	16,3	18,4	12,7
3,0	17,5	17,0	13,0
4,0	18,1	17,3	12,7
5,0	16,2	16,4	12,8
6,0	16,8	16,2	13,2
7,0	17,6	16,4	13,0
8,0	16,5	15,3	12,4
Médias	16,8	16,4	12,7

É possível observar que a menor concentração residual de Se, após a etapa de filtração, é obtida quando se utiliza um volume menor de solução oxidante ( $1,0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-3}$ ), atingindo o valor de 11,9 ppb, valor esse que se encontra abaixo do limite estabelecido pela CETESB. A Tabela 4 mostra os resultados referentes às remoções percentuais de Se após a realização dos ensaios de consumo do reagente.

Tabela 4. Resultados referentes às porcentagens de remoção de Se após as etapas de oxidação (sem filtração), redução (sem filtração) e filtração nos Ensaio de consumo do reagente.

Remoção de Se (%)			
Volume (L/m <sup>3</sup> )	1ª Etapa (Oxidação)	2ª Etapa (Redução)	3ª Etapa (Filtração)
1,0	39,62	45,38	54,23
2,0	37,31	29,23	51,15
3,0	32,69	34,62	50,00
4,0	30,38	33,46	51,15
5,0	37,69	36,92	50,77
6,0	35,38	37,69	49,23
7,0	32,31	36,92	50,00
8,0	36,54	41,15	52,31
Médias	35,24	36,92	51,11

Observando as remoções percentuais de Se, após a etapa de filtração para todos os volumes de solução oxidante escolhidos, verifica-se que não há considerável dispersão entre tais valores (desvio padrão = 1,57). Dessa forma, pode-se inferir que a escolha de menores volumes da solução oxidante pode proporcionar satisfatória remoção de Se.

## 5. Conclusões

Os resultados até então obtidos indicam que a remoção de Se presente em efluentes de plantas químicas pode ser atingida através do uso de sistemas oxi-redutores;

Para que tal remoção seja atingida, podem ser utilizados tempos mais curtos de reação e o consumo de solução oxidante pode ser minimizado, segundo os resultados obtidos até o momento. Por esse motivo, novos experimentos serão realizados, nos quais os tempos de reação serão diminuídos, assim como o consumo da solução oxidante;

## 6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CNPq pela concessão da minha bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade a mim oferecida para a participação desse projeto de pesquisa, aos meus orientadores Luis Gonzaga Santos Sobral e André Luiz Ventura Fernandes por terem confiado em meu trabalho e por todo o apoio que me foi dado e a todos aqueles que de forma direta e indiretamente colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

## 7. Referências Bibliográficas

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 Biochemistry and Bioengineering**, v. 89, n. 6, p-528-533, 2000.

MENG, X.; BANG, S.; KORFIATIS, G. P. Removal of selenocyanate from water using elemental iron. **Water Research**, v. 36, p. 3867-3873, 2002.

OVERMAN, S. D. **Process for removing selenium from refinery process water and waste water streams.** United States Patent, n. 5.993.667, 1999.