



## II-289 – REMOÇÃO DE SELÊNIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR CO-PRECIPITAÇÃO COM FERRO(III)

### **Celso Fraga Scofield**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Gerente de Otimização de Processos da REVAP - Petrobras

### **Lídia Yokoyama<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela UFPa. Mestre em Engenharia Metalúrgica - PUC-RJ. Doutora em Química - PUC-RJ. Professora Adjunta do Depto de Processos Inorgânicos – Escola de Química - UFRJ.

### **Luiz Alberto Cesar Teixeira**

Engenheiro Metalúrgico. Doutor em Extractive Metallurgy pela University of London. Professor Associado da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). Consultor da Peróxidos do Brasil Ltda (Grupo Solvay).

### **Vânia Maria Junqueira Santiago**

Engenharia Química pela UFMG. Gerência de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais – CENPES - PETROBRÁS- RJ, coordenadora do projeto de Reúso de Efluentes.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Escola de Química - UFRJ. Depto. De Processos Inorgânicos. Centro de Tecnologia - Bloco E - sala E-206 - Ilha do Fundão - CEP 21949-900. Tel. (21) 2562-7640. Fax. (21) 2562-7596- e-mail: [lidia@eq.ufrj.br](mailto:lidia@eq.ufrj.br)

### **RESUMO**

O tratamento de selênio encontrado em efluentes aquosos é considerado como um grande desafio devido à diversificada mobilidade das espécies químicas que contêm esse elemento. Os resultados dos processos de remoção dependem da espécie de selênio presente. Dessa forma, o conhecimento das espécies encontradas nos efluentes gerados facilita a avaliação das tecnologias em relação aos aspectos da eficiência técnica e econômica.

O selênio existe na natureza usualmente em 4 estados de oxidação no meio ambiente: selenato [Se(VI)], selenito [Se(IV)], selênio elementar [Se(0)] e seleneto [Se(II)]. Petróleos ácidos de formações geológicas contendo selênio combinado a ferro (seleníferos), em folhelhos marinhos frequentemente contêm grandes quantidades de selênio. Além disso, podem coexistir o selenocianato e outras espécies químicas reduzidas.

Este trabalho visou a estudar a remoção de selênio, a partir de soluções sintéticas contendo íon selenito ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ), por co-precipitação com Fe(III). Os experimentos foram conduzidos segundo um planejamento fatorial estatístico com as seguintes variáveis independentes: concentração inicial de selênio, concentração de Fe(III) adicionado e pH. Os limites inferiores e superiores destas variáveis foram, respectivamente, 30 e 60  $\mu\text{g/L}$ , 3,5 e 14  $\text{mg/L}$  e 6,0 e 8,0.

A análise estatística apresentou como efeitos significativos com mais do que 95% de grau de confiança, as variáveis pH (efeito negativo), concentração de ferro(III) (efeito positivo) e a interação entre o pH e a concentração de ferro (efeito positivo). O planejamento fatorial apresentou eficiências de remoção de selênio acima de 97%, em pH 6 e concentração de ferro a partir de 3,5  $\text{mg/L}$ . Experimentos adicionais usando solução sintética contendo selênio na forma de selenocianato não apresentaram remoção de selênio. Posteriormente, o processo de co-precipitação do selênio com íons férricos foi testado em efluente de refinaria de petróleo, apresentando remoções acima de 77%, em pH 6,0 e 56  $\text{mg Fe/L}$ , indicando ser viável a aplicação deste processo, porém sugere a presença de outros ânions interferentes ou outras espécies de selênio neste efluente.

**PALAVRAS-CHAVE:** Selênio, Selenito, Remoção, Co-precipitação, Ferro(III).

### **INTRODUÇÃO**

O selênio pode ser encontrado na natureza principalmente em 4 estados de oxidação: seleneto ( $\text{Se}^{2-}$ ), selênio elementar ( $\text{Se}^0$ ), Selenito ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) e selenato ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), dependendo das condições do ambiente em que se encontra, predominantemente redutor ou oxidante (LAKIN, 1961, 1972, 1973).



Segundo Fernandes (2004), o selênio é um elemento mineral natural, participando com 0,8 ppm na crosta terrestre, principalmente na forma de PbSe (claustalita) e Hg<sub>2</sub>Se (naumatita), condição essa que não justifica a sua exploração comercial direta. Na sua forma pura existe como cristais cinzas hexagonais metálicos a negros, mas geralmente encontra-se combinado com o enxofre ou com minérios sulfetados de prata, cobre, chumbo e níquel. A distribuição irregular no ambiente pode ocorrer de forma natural ou como consequência de emissões industriais, sendo as principais fontes naturais a erosão de solo e rochas e o vulcanismo (FERNANDES *et al*, 2004a).

As principais emissões de selênio para o ambiente, tendo como origem a atividade industrial provêm da combustão do carvão (uso doméstico, industrial e em usinas termoeletricas) e da produção de metais, como cobre, chumbo e níquel. Embora não seja citada na literatura como fonte predominante de emissão industrial, pode ocorrer também a emissão desse elemento nos efluentes líquidos da indústria do petróleo.

O selênio é um elemento que pode ser encontrado em diferentes tipos de ambiente, sendo as espécies solúveis desse elemento objeto de preocupação, pois além da grande variedade de espécies orgânicas contendo selênio, que permitem trocas com o ar, tem-se ainda as espécies inorgânicas solúveis, presentes na natureza e provenientes de diferenciados efluentes industriais.

O tratamento de selênio encontrado em efluentes aquosos é considerado como grande desafio devido à diversificada mobilidade das espécies químicas que contêm esse elemento. Os resultados dos processos de remoção dependem da espécie de selênio presente. Dessa forma, o conhecimento das espécies encontradas nos efluentes gerados facilita a avaliação das tecnologias em relação aos aspectos da eficiência técnica e econômica.

Os principais processos de remoção de selênio de efluentes aquosos citados na literatura são: adsorção e co-precipitação em óxidos de ferro, adsorção em alumina e troca iônica, processos de separação por membrana, processos biológicos e de oxi-redução (MERRILL *et al*, 1987; BALISTRERI e CHAO, 1987 e 1990; HARMON, 1992; KAPOOR, 1995; PARIDA *et al*, 1997; OVERMAN, 1999).

A eficiência do processo de adsorção e de co-precipitação com Fe(III) depende da espécie de selênio presente em soluções aquosas. Estudos em escala de bancada demonstraram boa remoção de selenito em contraste com resultados de remoções menores que 10% para o selenato, com pH variando de 4 a 10, para as mesmas dosagens de ferro utilizadas para selenito. No estudo, a baixa remoção de selenato foi atribuída à competição do sulfato, por sítios de adsorção. O sulfato é um ânion tipicamente presente em lagoas de cinzas de termoeletricas em concentrações muito maiores que selenato. No efluente estudado, selenito estava presente na proporção de 81 a 98% do selênio total (MERRILL, ET AL, 1987).

Em uma unidade industrial, levantamento preliminar indicou que a espécie predominante de selênio era o selenito (Se(IV)) na etapa onde seria implementada o processo de remoção de selênio. Dessa maneira, os estudos deste trabalho foram voltados na remoção de Se(IV) por co-precipitação com Fe(III).

Neste contexto, este trabalho visou a estudar a remoção de selênio, a partir de soluções sintéticas contendo íon selenito (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), por co-precipitação com Fe(III). Os experimentos foram conduzidos segundo um planejamento fatorial estatístico com as seguintes variáveis independentes: concentração inicial de selênio, concentração de Fe(III) adicionado e pH. Os limites inferiores e superiores destas variáveis foram, respectivamente, 30 e 60 µg/L, 3,5 e 14 mg/L e 6,0 e 8,0.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram conduzidos em béquer de 1L contendo 500 mL de solução sintética de selênio (IV) com concentração inicial de 30 ou 60 µg/L. A velocidade de agitação de 500 rpm foi feita através de um agitador mecânico e a temperatura foi mantida em  $32 \pm 2$  °C com o béquer imerso em um banho termostático (Figura 5.1).



A solução de cloreto férrico foi adicionada nas dosagens de ferro pré-determinadas. O pH era medido e ajustado antes e durante a adição da solução do cloreto férrico através da adição de soluções de NaOH ou de HCl.

A mistura foi mantida sob agitação, temperatura e pH controlados e em intervalos de tempo pré-definidos, foram retiradas alíquotas de 25 mL, através de pipetas volumétricas. Essas alíquotas foram submetidas a filtração utilizando-se membranas de acetato de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$ . A Figura 1 apresenta o aparato experimental utilizado.

As alíquotas filtradas foram preservadas em pH < 2 ( $\text{HNO}_3$ ), refrigeradas e encaminhadas para a análise de selênio total. As análises foram realizadas através da técnica de HG-ICP-MS.



Figura 1: Aparato experimental utilizado para avaliação de remoção de selênio

Os experimentos foram conduzidos segundo um planejamento fatorial estatístico a dois níveis, para verificar o efeito de três variáveis, representado por  $2^3$ . As variáveis independentes e seus limites inferiores e superiores foram selecionadas a partir das pesquisas realizadas nas referências bibliográficas e dos ensaios preliminares: concentração inicial de selênio (30 e 60  $\mu\text{g/L}$ ), concentração de Fe(III) adicionado (3,5 e 14  $\text{mg/L}$ ) e pH (6,0 e 8,0). Os limites inferiores e superiores destas variáveis foram, respectivamente, 30 e 60  $\mu\text{g/L}$ , 3,5 e 14  $\text{mg/L}$  e. A temperatura e a velocidade de agitação foram mantidas constantes em 32°C e 500rpm, respectivamente. A temperatura foi definida pelo valor médio medido na unidade industrial e a velocidade de agitação, definida de acordo com os ensaios preliminares, na faixa onde não apresentou variação no resultado.

A variável de resposta (variável dependente), selecionada de acordo com os objetivos do estudo, foi a eficiência de remoção de selênio (IV), expressa em percentual. Cada experimento foi conduzido de forma independente, nas condições definidas no planejamento e de acordo com os princípios de aleatoriedade requisitados na metodologia do Planejamento Fatorial.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

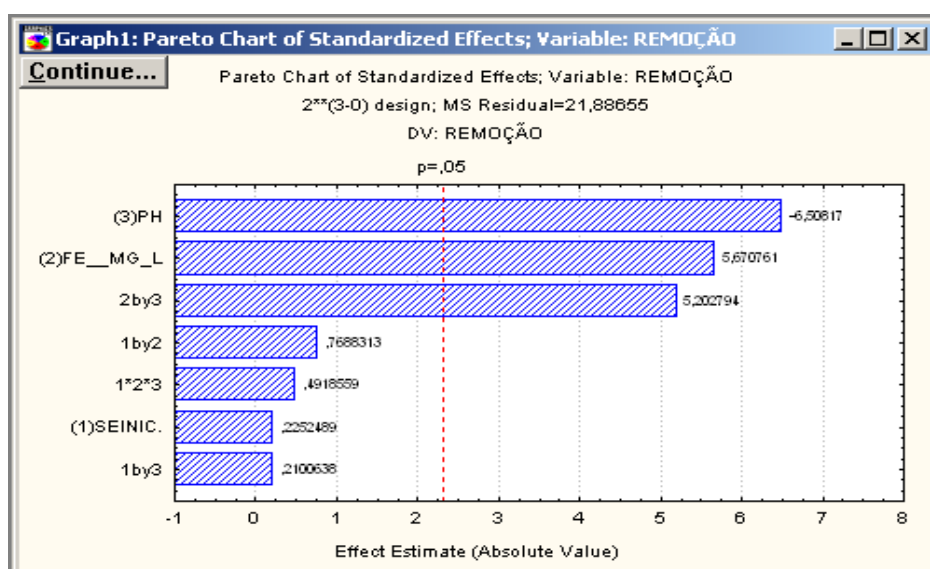
Os resultados das porcentagens de remoção de selênio, em 15 minutos de reação, nas condições adotadas do planejamento fatorial estatístico, são apresentados na Tabela 1. Esses resultados foram tratados estatisticamente no programa Statistica, de onde esta tabela foi extraída.

Tabela 1: Tabela extraída do programa Statistica com os dados utilizados na análise de variância

NUMERIC VALUES	Design: 2**(3-0) design (new.sta)				
	1 REPLICAT	2 SE INIC.	3 FE_MG_L	4 PH	5 REMOÇÃO
1	1	30,0	3,5	6,0	98,60
2	1	60,0	3,5	6,0	97,09
3	1	30,0	14,0	6,0	97,87
4	1	60,0	14,0	6,0	99,04
5	1	30,0	3,5	8,0	63,81
6	1	60,0	3,5	8,0	74,94
7	1	30,0	14,0	8,0	93,34
8	1	60,0	14,0	8,0	97,69
9	2	30,0	3,5	6,0	97,24
10	2	60,0	3,5	6,0	97,53
11	2	30,0	14,0	6,0	98,86
12	2	60,0	14,0	6,0	99,06
13	2	30,0	3,5	8,0	78,56
14	2	60,0	3,5	8,0	63,58
15	2	30,0	14,0	8,0	94,01
16	2	60,0	14,0	8,0	97,59

Observa-se o aumento do pH de 6 para 8 ocasionou a diminuição da remoção de selênio. Entretanto, quando se aumentou a dosagem inicial de ferro de 3,5 para 14mg/L, mesmo em pH 8, observa-se remoções similares às dos ensaios realizados em pH 6, indicando que ao aplicar a co-precipitação em pH 8, o aumento da dosagem de ferro favorece a remoção de selênio, nas condições de concentração inicial de selênio usadas neste estudo.

Avaliando-se a Figura 2 conclui-se novamente, através da metodologia empregando-se o teste t, que os efeitos significativos são o pH, a concentração de ferro e a interação entre eles, para um nível de significância maior que 95%. Constata-se a intensidade dos efeitos pH e concentração de ferro e sua interação na remoção de selênio. A variável pH apresentou efeito negativo e a concentração inicial de ferro e a interação entre o pH e a concentração de ferro, efeitos positivos. Observa-se que o “efeito negativo” do pH, ou seja, quanto maior o pH (8,0), menor a remoção de selênio, nas condições do estudo, está de acordo com os resultados de literatura.


Figura 2: Gráfico de pareto para os efeitos – comparação entre os  $t_{calculados}$ 

Balistreri *et al* (1990), Sparks (2003) e Stumm (1992) citam que o ponto isoelétrico (pH no ponto de carga zero) para o oxihidróxido de ferro é na faixa de 7,8 a 8,8. Isto significa que a superfície do óxido fica positivamente carregada abaixo dessa faixa de pH e negativamente carregada acima dessa faixa. Como o íon selenito ( $\text{SeO}_3^-$ ) é negativamente carregado, é indicativo que valores de pH abaixo de 7,8, propiciam a



adsorção de selenito. Estes dados justificam os resultados obtidos neste trabalho onde, no pH 6, foram obtidas as maiores remoções de selenito ao invés dos ensaios realizados em valores de pH 8.

O efeito do tempo não foi avaliado pela análise de variância, para se evitar misturar efeitos da concentração inicial de selênio, concentração de ferro e pH das condições dos experimentos, como possíveis efeitos cinéticos.

Observa-se que nas Figuras 3 e 4, pouco efeito do tempo, para as condições mais favoráveis do experimento, ou seja, pH mais baixo e concentrações elevadas de ferro (14 e 56 mg/L). Ao se trabalhar, entretanto, com concentrações menores de ferro, onde os resultados de remoção de selênio são mais sensíveis às variações das condições experimentais, pode-se observar na Figura 4 uma leve diminuição na remoção de selênio para pH 8,0.

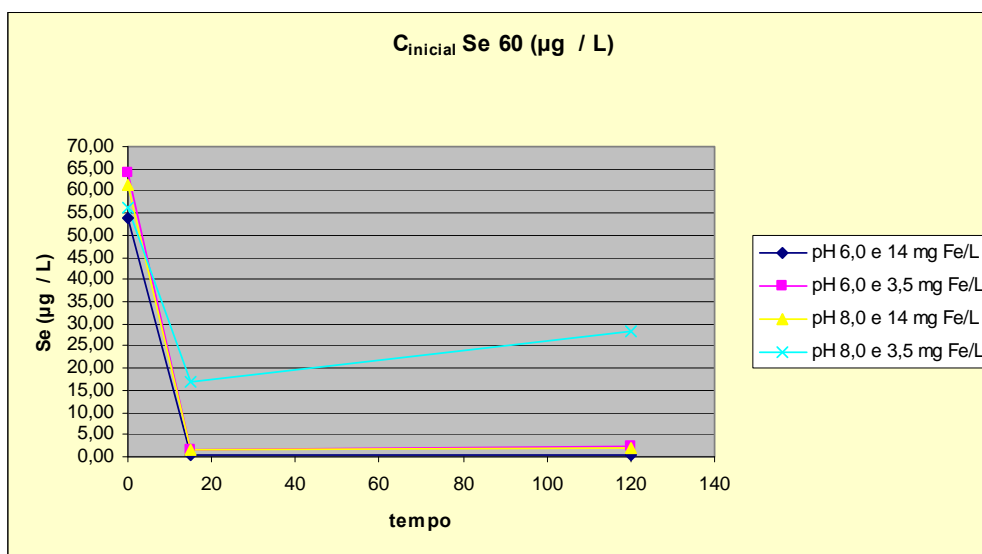


Figura 3: Efeito do tempo – concentração inicial de selênio 60 µg/L

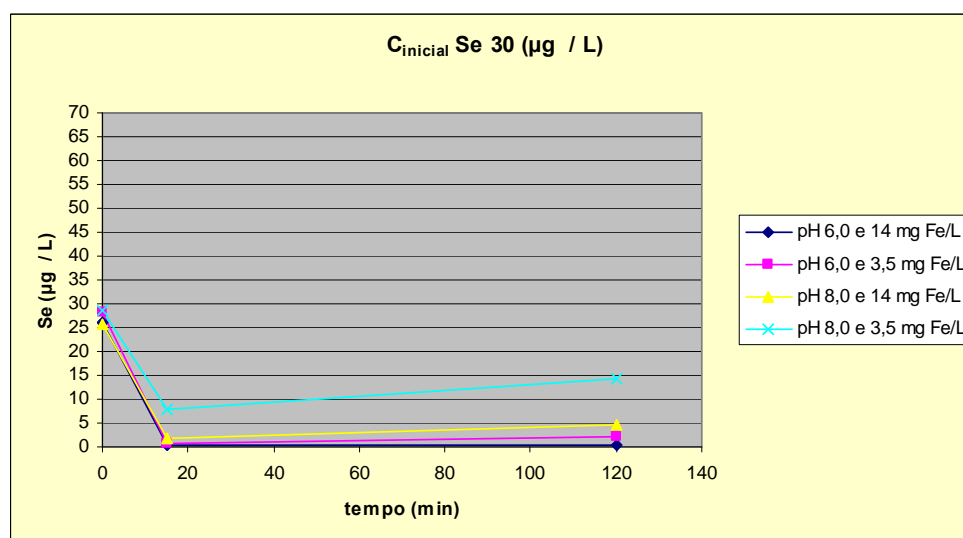


Figura 4: Efeito do tempo – concentração inicial de selênio 30 µg/L

Amostras foram retiradas em 120 minutos de reação, de forma a se obter dados para o caso de algumas estações de tratamento de efluentes existirem em locais que possibilitem tempos de reação dessa ordem.



Observa-se novamente que, nas condições mais desfavoráveis (pH 8,0 e 3,5 mg Fe/L), ocorre um aumento da concentração de selênio com o tempo. Como mencionado anteriormente, esse efeito poderia ser explicado por dessorção de selênio. Isso não invalida a proposição desse processo para a remoção de selênio, uma vez que, com a utilização de concentrações maiores de ferro, esse efeito foi pouco pronunciado. Embora, pelas Figuras 3 e 4, haja uma impressão de efeito negativo na remoção de selênio, com o aumento da concentração inicial, para ambos os casos (Concentração inicial de selênio = 30 e 60 µg/L), a eficiência de remoção (média das duplicatas) foi aproximadamente de 49%: 48,8% para concentração inicial de selênio em torno de 30 µg/L e 49,3 % para concentração inicial de selênio em torno de 60 µg/L.

## CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que, a partir das soluções sintéticas contendo selenito e de amostras de efluente real de refinaria de petróleo, é possível a remoção de selênio total nesses efluentes, por co-precipitação com hidróxido férrico.

O planejamento fatorial estatístico aplicado resultou em remoções máximas em torno dos 99%, em 15 minutos de reação. O processo de remoção de selênio estudado é viável para remoção de selênio (IV), apresentando eficiência superior a 97%, em pH 6 para concentrações de ferro a partir de 3,5 mg/L.

As variáveis pH, concentração de ferro e a combinação dessas variáveis mostraram efeito significativo com nível de significância maior que 95%, respectivamente nesta ordem. O pH apresentou efeito negativo e a concentração de ferro e a combinação do pH e concentração de ferro, efeito positivo. A concentração inicial de selênio não apresentou efeito significativo na remoção do selênio, nas condições estudadas.

Na faixa de pH estudada, entre 6,0 e 8,0, foi obtida boa eficiência de remoção de selênio (IV) (superior a 97%) mesmo para o pH 8,0, utilizando-se concentrações de 14 e 56 mg Fe/L. Nessas condições, houve pouca influência da concentração de ferro na co-precipitação de selênio.

À medida que se diminuiu a concentração de ferro de valores de 14 para 3,5 mg/L, houve uma redução de remoção de selênio para cerca de 63%, em pH 8. Além disso, nesta faixa de dosagem de ferro, houve pequena dessorção de selênio ao longo dos 120 minutos de reação. O efeito da dessorção é minimizado, mesmo em pH 8,0, para as concentrações de ferro iguais ou superiores a 14 mg/L. Por outro lado, em pH 6, as remoções de selênio permaneceram acima de 97%, independente da dosagem de íon férrico e da concentração inicial de selenito, na faixa de 30 a 60 µg Se / L e utilizando-se uma concentração mínima de ferro de 3,5 mg/L.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BALISTRERI, L. S.; CHAO, T. T. Selenium adsorption by goethite. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 51, p. 1145-1151, 1987.
2. BALISTRERI, L. S.; CHAO, T. T. Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, p. 739-751, 1990.
3. FERNANDES, A. L. V.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. **Tecnologias de tratamento de efluentes aquosos e refinaria contendo selênio**: estado da arte. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES, 2004. Relatório Técnico n. 13/2004.
4. FERNANDES, A. L. V.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. **Estudos dos processos de remoção de selênio em efluentes de refinaria**. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES, 2004. Relatório Técnico n. 29/2004.
5. HARMON, J. et al. Removal of selenium from refinery discharges. In: WESTERN STATES PETROLEUM ASSOCIATION, 1992, San Francisco. **Proceedings...** San Francisco: Water Quality Control Board, 1992.
6. KAPOOR, A. S.; TANJORE, T.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of selenium from water and wastewater. **Environment Science Technology**, London, v. 2, n. 49, p. 137-147, 1995.
7. LAKIN, H. W. Geochemistry of selenium in relation to agriculture. In: SELENIUM in agriculture. Washington, DC: United States Department of Agriculture, 1961.
8. LAKIN, H. W. Selenium accumulation in soils and its adsorption by plants and animals. **Geological Society of American Bulletin**, Boulder, n. 1, v. 83, p. 181-190, 1972.





9. LAKIN, H. W. Selenium in our environment. **Advances in Chemistry Series**, Oxford, n. 123, p. 96-111, 1973.
10. MERRILL, D. T. et al. Field evaluation of arsenic and selenium removal by iron coprecipitation. **Environmental Progress**, Manchester, N.H., v. 6, p. 82-90, 1987.
11. OVERMAN, S. D. **Process for removing selenium from refinery process water and wastewater streams**. United States, Patent 5.993.667, 1999.
12. PARIDA, K. M. et al. Studies on ferric oxide hydroxides III: dsorption of selenite on different forms of iron oxidehydrides. **Journal of Colloid Interface Science**, New York, v. 185, n. 2, p. 355-362, 1997.
13. SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. 2. ed. Academic Press, 2003. Capítulo 2, p. 58-61. Capítulo 5, p.133-185.
14. STUMM, W. Aquatic colloids as chemical reactants: surface structure and reactivity. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 73, p.1-18, 1992