

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**RECUPERAÇÃO DE SELÊNIO A PARTIR DE ÓXIDO
DE FERRO RESULTANTE DE PROCESSAMENTO DE
PIRITA**

Parcecer

*Este exemplar corresponde a redação
final da tese defendida por Marcelo
Hemkemeier e aprovada pela Comissão
Julgadora em 29.11.94.*

Ranulfo Monte Alegre

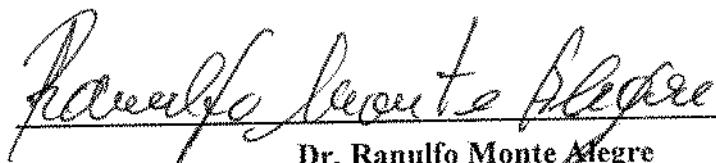
MARCELO HEMKEMEIER
QUÍMICO INDUSTRIAL

Prof. Dr. RANULFO MONTE ALEGRE
ORIENTADOR

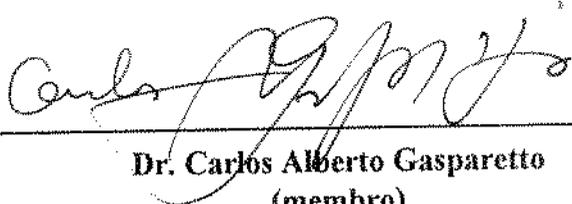
Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a Obtenção do Título
de Mestre em Engenharia de Alimentos

CAMPINAS/SP
NOVEMBRO/94

BANCA EXAMINADORA



Dr. Ranulfo Monte Alegre
(orientador)



Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(membro)



Dra. Fernanda Elizabeth Xiedigh Murr
(membro)



Dr. Fernando Antonio Cabral
(membro)

Campinas, 29 de novembro de 1994

DEDICO

Aos meus pais e irmãos, esposa e filho, pelo incentivo, compreensão e carinho, os quais me fizeram prosseguir.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Ranulfo Monte Alegre pela sua paciência, dedicação e amizade no período que este trabalho foi desenvolvido.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, concedendo a Bolsa de Estudos.

Ao Fundo de Apoio a Pesquisa da UNICAMP-FAEP pelo auxílio financeiro.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Alimentos pela colaboração e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Estes agradecimentos também se estendem ao pessoal do microcentro, em especial á Fátima e ao Miro, bem como a Cris (Secretaria) pela sua paciência e compreensão.

A todos os colegas de turma, em ESPECIAL ao Jorge ("Chapolin Colorado"), Luiza ("Mônica"), Lúcia ("Mulher Maravilha"), Sérgio ("Sergião"), Maria Bernadete ("Penélope Chamosa") e Tatiana ("Mulher Biônica"), Hosiberto ("Magro") pelos momentos de descontração, apoio e incentivo. Um agradecimento especial ao pessoal da TURMA DE 93.

A Flávia pelo carinho e compreensão nas horas mais difíceis.

Ao Prof. Gasparetto pelo companherismo, amizade e incentivo desde o início do Mestrado.

Ao Prof. Ismael, pai da idéia apresentada nesta Tese, bem com aos colegas do Centro Tecnológico da Unisul pelo apoio dispensado na execução da parte experimental, amizade e incentivo desde a graduação.

Ao Prof. Francisco Gomes do IMEEC pela sua ajuda na modelagem matemática deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
SUMARY	iii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS.....	3
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 - Selênio.....	4
3.2 - Cianetos	7
3.3 - Óxido de Ferro	10
3.4 - Composição Percentual da Lama	12
3.5 - Adsorção e desorção de Selênio em Óxido de Ferro e Sedimentos	13
3.6 - Métodos de Digestão de Amostras e Análise de Selênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica e Ultravioleta	18
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 - Coleta das Amostras de Óxido de Ferro	20
4.2 - Preparo das Amostras de Óxido de Ferro	20
4.2.1 - Determinação da densidade do Óxido de ferro	21
4.3 - Caracterização da Lama de Óxido de Ferro.....	21
4.3.1 - Determinação do Volume Real do Picnometro.....	21
4.3.2 - Determinação da Densidade	21
4.3.3 - Construção da Curva de Secagem para Algumas concentrações de Lama	22
4.3.4 - Poder Tamponante da Lama	22
4.3.5 - Determinação da Concentração da Lama	23
4.4 - Métodos de Extração de Selênio p/ a determinação com Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	23
4.4.1 - Métodos de Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	23

4.4.2 - Métodos de Extração de Selênio do óxido de Ferro	23
4.4.2.1 - Método de Extração por Ácido Nítrico	23
4.4.2.2 - Método de Extração com Ácido Nítrico e Hidróxido de Sódio	24
4.4.2.3 - Método de Extração com Hidróxido de Sódio	24
4.4.2.4 - Método de Extração com Nitrato de Sódio e Hidróxido de Sódio	25
4.4.2.5 - Método de Extração com Cianeto de Potássio à Quente	25
4.4.2.6 - Método de Extração com Cianeto de Potássio à Quente com pH elevado	26
4.4.2.7 - Método de Digestão de Óxido de Ferro com Ácido Fluorídrico	26
4.4.2.8 - Método por Digestão de Misturas de Ácidos	27
4.5 - Determinação da Cinética da Extração de Selênio	27
4.5.1 - Temperatura e Excesso de Cianeto	27
4.5.2 - Experimentos de Extração de Selênio	29
4.5.3 - pH da Suspensão	29
4.5.4 - Filtração e Análise de Selênio	29
4.5.5 - Modelagem Matemática	30
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 - Caracterização do Óxido de Ferro	31
5.1.1 - Aspectos Gerais	31
5.1.2 - Determinação da Porcentagem de Selênio no Óxido de Ferro	40
5.2 - Cinética de Extração de Selênio	45
6 - CONCLUSÕES	69
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
APÊNDICE	75
APÊNDICE A	76
APÊNDICE B	80
APÊNDICE C	84
APÊNDICE D	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1-Composição da Lama Ácida de Indústria de Ácido sulfúrico a Partir de Pirita.....	13
TABELA 4.1-Pesos de Óxido de Ferro e Cianetos Utilizados nos Experimentos de Cinética	28
TABELA 4.2-Peso de Cianeto para as Amostras Utilizadas (T=80°C)	28
TABELA 5.1-Variação da Umidade (Equação 4.1) com o Tempo de Secagem para Lamas com 65 e 20% de Óxido de Ferro.....	33
TABELA 5.2-Umidade e Concentração de Selênio para as Amostras de Óxido de Ferro 1, 2, 3, 4, 5 e 6.....	34
TABELA 5.3-Umidade e Concentração de Selênio Extraído com Cianeto de Potássio para Algumas Amostras de Óxido de Ferro.....	35
TABELA 5.4-Densidade do Óxido de Ferro Seco (Umidade < 1%)	36
TABELA 5.5-Variação da Densidade com a Porcentagem de Óxido de Ferro na Suspensão.....	39
TABELA 5.6-Comparação Entre as Porcentagens de Selênio Extraído ($\times 10^{-3}$) pelos Métodos 1, 2, 4, 5, 6 e 7.....	41
TABELA 5.7-Comparação Entre as Porcentagens de Selênio Extraído ($\times 10^{-3}$) por Três Misturas de Ácidos.....	42
TABELA 5.8-Comparação Entre as Porcentagens de Selênio Extraído ($\times 10^{-3}$) pelos Métodos 3 e 1.....	42
TABELA 5.9-Comparação Entre as Porcentagens de Selênio Extraído ($\times 10^{-3}$) pelos Métodos 3 e 5.....	43
TABELA 5.10-Comparação Entre as Porcentagens de Selênio Extraído ($\times 10^{-3}$) pelos Métodos 6 e 7.....	45
TABELA 5.11-Porcentagem de Selênio Extraído de Óxido de Ferro em Função do Tempo de Reação para Óxido de Ferro Contendo 0,148% de Selênio (Amostra T).....	48
TABELA 5.12-Porcentagem de Selênio Extraído de Óxido de Ferro em Função do Tempo de Reação para Óxido de Ferro Contendo 0,113% de Selênio (Amostra C)	49
TABELA 5.13-Porcentagem de Selênio Extraído de Óxido de Ferro em Função do Tempo de Reação para Óxido de Ferro Contendo 0,056% de Selênio (Amostra B)	50

TABELA 5.14- Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto para a Amostra T (0,148% de Selênio)	51
TABELA 5.15- Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto para a Amostra C (0,113% de Selênio)	52
TABELA 5.16- Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto para a Amostra B (0,056% de Selênio)	53
TABELA 5.17- Constantes de Velocidade de Extração de Selênio de Óxido de Ferro - Equação 5.6	59
TABELA 5.18- Ordens de Reação de Extração de Óxido de Ferro - Equação 5.6	59
TABELA 5.19- Energias de Ativação para as Amostras T, C, B	66
TABELA C1- Constantes a e b, e coeficiente de correlação para a equação 5.1	84
TABELA D1- Coeficientes de Correlação para as Equações 5.6, 5.7 e 5,8	85

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1-Fluxograma Simplificado de uma Fábrica de Ácido Sulfúrico a partir de Pirita.....	11
FIGURA 3.2-(a)-Adsorção de Íons Selenito em função da Concentração de Geotita e pH de Equilíbrio. (b)-Adsorção de Íons Selenito em Geotita em Função da Concentração Total de Selenito e pH de Equilíbrio.....	15
FIGURA 3.3-Fração Removida de SeO_3 ($[\text{Se}]_T=10^{-6}\text{M}$) por $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($[\text{Al}]_T=10^{-3}$) (#), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($[\text{Fe}]_T=10^{-3}\text{M}$) (o), e SiO_2 ($[\text{Si}]_T=10^{-3}\text{M}$) (Δ) em Função do pH.....	16
FIGURA 3.4-Isotermas de Desorção de Selênio de Kaolinita em Função do pH.....	18
FIGURA 5.1-Curva de Secagem para Suspensões com Porcentagem de Óxido de Ferro de 20 e 65% (p/p).....	33
FIGURA 5.2-Curva de Titulação Potenciométrica para uma Suspensão de 10% de Óxido de Ferro (p/p).....	37
FIGURA 5.3-Curva de Titulação Potenciométrica para uma Suspensão de 60% de Óxido de Ferro (p/p).....	38
FIGURA 5.4-Influência da Porcentagem de Óxido de Ferro na Densidade de sua Suspensão.....	39
FIGURA 5.5-Influência da Temperatura na Extração de Selênio de Óxido de Ferro - Amostra T (0,148% de Selênio).....	48
FIGURA 5.6-Influência da Temperatura na Extração de Selênio de Óxido de Ferro - Amostra C (0,113% de Selênio).....	49
FIGURA 5.7-Influência da Temperatura na Extração de Selênio de Óxido de Ferro - Amostra B (0,056% de Selênio).....	50
FIGURA 5.8-Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto de Potássio para a Amostra T.....	51
FIGURA 5.9-Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto de Potássio para a Amostra C.....	52
FIGURA 5.10-Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto de Potássio para a Amostra B.....	53
FIGURA 5.11-Comparação entre os Pontos Experimentais e a Curva Obtida pelo Modelo Descrito pela Equação 5.3, para a Amostra T (0,148% de Selênio).....	56

FIGURA 5.11-Comparação entre os Pontos Experimentais e a Curva Obtida pelo Modelo Descrito pela Equação 5.3, para a Amostra T (0,148% de Selênio).....	56
FIGURA 5.12-Comparação entre os Pontos Experimentais e a Curva Obtida pelo Modelo Descrito pela Equação 5.3, para a Amostra C (0,113% de Selênio).....	56
FIGURA 5.13-Comparação entre os Pontos Experimentais e a Curva Obtida pelo Modelo Descrito pela Equação 5.3, para a Amostra B (0,056% de Selênio).....	57
FIGURA 5.14-Linearização da Equação 5.6. Amostra T (0,148% de Selênio) - Temperaturas: (a)80° C e (b)60° C.....	60
FIGURA 5.15-Linearização da Equação 5.6. Amostra T (0,148% de Selênio) - Temperaturas: (a)40° C e (b)25° C.....	61
FIGURA 5.16-Linearização da Equação 5.6. Amostra C (0,113% de Selênio) - Temperaturas: (a)80° C e (b)60° C.....	62
FIGURA 5.17-Linearização da Equação 5.6. Amostra C (0,113% de Selênio) - Temperaturas: (a)40°C e (b)25°C.....	63
FIGURA 5.18-Linearização da Equação 5.6. Amostra B (0,056% de Selênio) - Temperaturas: (a)80° C e (b)60° C.....	64
FIGURA 5.19-Linearização da Equação 5.6. Amostra B (0,056% de Selênio) - Temperaturas: (a)40° C e (b)25° C.....	65
FIGURA 5.20-Influência da Temperatura na Constante de Velocidade de Extração de Selênio de Óxido de Ferro - AMOSTRA T.....	67
FIGURA 5.21-Influência da Temperatura na Constante de Velocidade de Extração de Selênio de Óxido de Ferro - AMOSTRA C.....	67
FIGURA 5.22-Influência da Temperatura na Constante de Velocidade de Extração de Selênio de Óxido de Ferro - AMOSTRA B.....	68
FIGURA A1-Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C, e B, na Temperatura de 80°C.....	76
FIGURA A2-Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C, e B, na Temperatura de 60°C.....	77
FIGURA A3-Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C, e B, na Temperatura de 40°C.....	78
FIGURA A4-Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C, e B, na Temperatura de 25°C.....	79
FIGURA B1-Programa de Execução para a Equação 5.1 Utilizando MATLAB.....	80

FIGURA B1-Programa de Execução para a Equação 5.1 Utilizando MATLAB.....	80
FIGURA B2-Programa de Execução para a Equação 5.2 Utilizando MATLAB.....	81
FIGURA B3-Programa de Execução para a Equação 5.3 Utilizando MATLAB.....	82
FIGURA B4-Programa de Execução para a Equação 5.4 Utilizando MATLAB.....	83

RESUMO

A extração de selênio a nível mundial se dá basicamente de lodos anódicos de refinarias de cobre e rejeitos industriais de ácido sulfúrico, já que, na maioria dos casos, selênio não é encontrado em depósitos independentes, mas sim, como impurezas de outros metais e minerais. O selênio é encontrado nos lodos de óxido de ferro na forma elementar (Se^0), ou como seleneto (Se^{-2}), sendo que esta última forma reage com o hidrogênio formando compostos voláteis e muito tóxicos. Sua utilização é intensa nas áreas de elétrica, eletrônica, cerâmica, xerografia, alimentos e química.

Foi determinada a cinética de extração de selênio, usando como solubilizador o cianeto de potássio. Para tanto variou-se concentração inicial de selênio no óxido de ferro (0,148; 0,113; 0,056%), temperatura (25, 40, 60, 80°C) e tempo de reação (5, 15, 30, 50, 80, 120 min). Foi utilizado um excesso de 1100% de cianeto em relação a quantidade de selênio presente na amostra de óxido de ferro. O lodo de óxido de ferro estudado foi obtido de uma fábrica que processa pirita (FeS_2).

O método para extrair selênio do óxido de ferro para análise com espectrofotometria de absorção atômica consistiu de uma digestão básica com cianeto de potássio por três horas a 80°C. Uma digestão com ácido fluorídrico também foi feita, no entanto os resultados não apresentaram boa reprodutibilidade.

A extração de selênio aumentou com o tempo e a temperatura, atingindo 99,32% de extração quando a temperatura foi de 80°C, tempo de reação de 120 min e concentração inicial de selênio no óxido de 0,148%; quando utilizou-se temperatura de 25°C a extração caiu para 41,69%, no mesmo tempo de reação.

Para as outras duas concentrações iniciais de selênio, a 80°C e 120 min, a extração chegou a 97,70% (0,113%) e 90,18% (0,056%).

O melhor modelo cinético que se adaptou aos dados experimentais foi o seguinte:

$$\frac{dX_s}{dt} = k_0 Se_0^a \exp \frac{E_a}{RT} (1 - X_s)^a \quad (R1)$$

Onde k_0 é considerada a constante de velocidade de extração de selênio e a a ordem de reação, cujo os valores a 80°C, usando 1100% de excesso de cianeto de potássio e concentração inicial de selênio (Se_0) de 0,148%, foram de $-0,376 \times 10^8$ e $-3,1363$, respectivamente.

SUMMARY

Selenium is extracted from anodic sludges of copper purification and from others industrial wastes of sulfuric acid production. It is not encountered in natural deposits, but only like impurity of metals and minerals. In iron oxides the selenium is encountered in elemental form (Se^0) or selenide (Se^{-2}). The ion selenide reacts with hydrogen producing substances volatiles and toxics. Its utilization is very intense in electrical, electronic, xerography, foods and chemical areas.

To determinate the selenium kinetics extraction it was used potassium cyanide. The initial selenium concentration in iron oxide (0.15, 0.11, 0.056%), temperature (25, 40, 60, 80°C) and reaction time (5, 15, 30, 50, 80, 120 min) was changed. The potassium cyanide was utilized in excess of 1100% with respect to selenium present in iron oxide. The iron oxide was obtained in a setting lagoon of one factory which processes goethite (FeS_2). Selenium from goethite was extracted with cyanid and potassium hidroxid at 80°C during three hours and analysed by atomic absorption. When it was used fluoride acid to digest the goethite, the results were not reproductibles.

The selenium extraction increase with time and temperature and 99.72% of extraction was obtained when the temperature was 80°C during 120 minutes for initial selenium concentration of 0.148% in the iron oxide. When the temperature utilized was 25°C the extraction decreased to 40.80% in the same time. For the others two initial selenium concentration in the iron oxide, 0.113% and 0.056%, in the same conditions it was extracted 97.6% and 96.5% respectively. The better mathematical model to describe the kinetics of selenium extraction is:

$$\frac{dX_s}{dt} = k_0 Se_0^a \exp \frac{E_a}{RT} (1 - X_s)^a \quad (R1)$$

Where k_0 is the velocity constant of selenium extraction and a reaction grade and its value at 80°C using 1100% of potassium cyanide excess and initial selenium concentration of 0.148% are -0.376×10^8 and -3.1363 , respectively.

1 - INTRODUÇÃO

O selênio foi descoberto por Berzelius em 1817 no lodo das câmaras de chumbo de uma fábrica de ácido sulfúrico de Gripsholm (ULLMANN, 1931). Desde então os estudos para obtenção e utilização do selênio intensificaram-se até meados do século XX. Deste período até os dias de hoje os estudos em selênio voltaram-se principalmente para as aplicações deste elemento nas áreas de elétrica, eletrônica, cerâmica, alimentos e indústria química em geral.

Na maioria dos casos, selênio não é encontrado em depósitos independentes, mas sim, como impurezas de outros metais e minerais. São conhecidos mais de 40 minerais onde o selênio é encontrado, chegando, ligado a metais, atingindo até 73% no caso da ferroselita (FeSe_2), 71% na selenolita (SeO_2), 27% na claustalita (PbSe) e como impureza até 20% na galenita, 5.2% no enxofre vulcânico e 3% na pirita (KATEMAN & PIJPERS, 1981).

O selênio produzido a nível mundial dá-se principalmente da recuperação dos lodos anódicos do refino do cobre e das câmaras de chumbo das indústrias de ácido sulfúrico (KATEMAN & PIJPERS, 1981). O consumo mundial não mostra tendência de elevar-se para os próximos anos, no entanto uma mudança no processo eletrolítico de refino de cobre, mundialmente a principal fonte de selênio, para hidrometalúrgico, onde o selênio não é considerado subproduto, abre possibilidades para estudos de novas fontes de obtenção deste elemento (GERHATZ et alii, 1993). Dentro deste contexto mundial, o Brasil é caracterizado como um país importador de selênio, embora tenha indústrias produtoras de ácido sulfúrico.

O selênio entra no sistema da indústria de ácido sulfúrico como gás (SeO_2) produzido durante a ustulação do enxofre ou da pirita (FeS_2). Quando o selênio contido na pirita é ustulado, ele é oxidado pelo ar atmosférico à dióxido de selênio, o qual é reduzido pelo dióxido de enxofre à selênio elementar. Quando o SO_2 é lavado o selênio deposita-se, junto com o óxido de ferro produzido, no caso da pirita, nos tanques e condensadores formando os lodos contendo selênio, que também são chamados de lama ácida ou lama de óxido de ferro (KATEMAN & PIJPERS, 1981). O selênio elementar pode ser solubilizado destes lodos utilizando-se uma solução concentrada de cianeto de potássio à 80°C (ULLMANN, 1931).

A pirita é um rejeito resultante do beneficiamento do carvão e particularmente na região sul do Brasil ela é produzida em escala elevada. Visando aproveitar este resíduo montou-se na mesma região uma fábrica de ácido sulfúrico a partir de pirita, que gera lodo de óxido de ferro contendo selênio.

A toxicidade do selênio é comparada à do arsênio e afeta vários órgãos, no entanto em doses baixas ele torna-se um elemento essencial. Nos alimentos, supõe-se que a quantidade mínima de selênio requerida pelo homem esteja entre 0,02-0,1 mg/kg de alimento, supondo ser a dose tóxica de 100 à 300 vezes o valor essencial (TSALEV & ZAPRIANOV, 1985).

É grande a importância da extração de selênio de óxido de ferro resultante da obtenção de ácido sulfúrico a partir de pirita, não só para reduzir os custos desse processo, mas também para evitar sua dispersão no ambiente, o que certamente trará consequências graves.

2 - OBJETIVOS

Considerando-se a importância industrial do selênio, o crescente interesse mundial nas suas aplicações, contrastando com a pequena produção científica nesta área em nosso país e a possibilidade de obtê-lo a partir de óxido de ferro resultante da produção de ácido sulfúrico a partir da pirita, propôs-se os seguintes objetivos:

a) Caracterizar a lama de óxido de ferro em termos de:

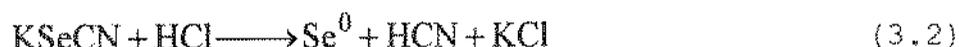
- densidade;
- concentração de selênio.

b) Determinar a cinética de extração de selênio do óxido de ferro com cianeto de potássio em função de temperatura, concentração inicial de selênio no óxido de ferro e porcentagem de excesso de cianeto de potássio.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1-Selênio

O selênio ocorre (9×10^{-6} % da crosta terrestre) em pequenas quantidades em minérios de sulforetos, particularmente FeS_2 . É extraído pela reação com KCN em solução, das cinzas dos gases de combustão produzidas na ustulação dos sulforetos e dos depósitos formados nas câmaras de chumbo utilizadas na produção do ácido sulfúrico. Adicionando HCl a esta solução, depois de filtrada, precipita selênio vermelho (ULLMANN, 1931):



O selênio é utilizado como corante de vidro e em células fotoelétricas. A condutância deste elemento na forma metálica aumenta 200 vezes sob ação da luz. Outra aplicação é na célula de ferro-selênio, que tem capacidade de gerar corrente elétrica quando iluminada (ELVERS *et alii*, 1993).

GRYGON *et alii* (1988) em seus experimentos para síntese e caracterização de complexos de selenocianatos obtiveram selênio elementar (Se^0) a partir de uma solução de selenocianato de potássio (KSeCN). Uma solução de ácido clorídrico 1:1 foi preparada e adicionada vagarosamente sobre o KSeCN, liberando ácido cianídrico (HCN), o qual foi recolhido em hipoclorito de sódio (NaOCl) à 4-6% e convertido à cianeto de sódio (NaCN), reaproveitando assim este reagente. A precipitação do selênio, segundo os autores, ocorreu rapidamente.

As maiores fontes de selênio para a indústria são as plantas eletrolíticas para refino do cobre e plantas de ácido sulfúrico e papel-celulose. Os lodos anódicos formados durante o processamento de cobre pode conter selênio na faixa de 3 à

14%, enquanto que nas plantas de ácido sulfúrico ele encontra-se nos lodos provenientes da limpeza do SO₂ e pode atingir a concentração de 0,9 à 63,7% (KATEMAN & PIJPERS, 1981).

TSALEV & ZAPRIANOV (1985) relataram a ocorrência de selênio em minas de sulfetos polimetálicos e sua obtenção como subproduto do refinamento de cobre. Os usos do selênio foram enumerados como:

a) indústria elétrica e eletrônica (semicondutores, retificadores, células fotoelétricas, baterias solares, câmeras de TV, etc; 23% do selênio produzido);

b) vidro/cerâmica/indústria de esmalte (~27%);

c) xerografia (~23%);

d) produção de pigmentos orgânicos (~24%);

e) borracha (como agente vulcanizante), ligante (para aumentar a maleabilidade do aço inoxidável), em lubrificantes e outros óleos (como antioxidante), inseticidas e fungicidas (como ditiocarbamato), repelentes de insetos, bem como na indústria química (aditivos em plásticos, catalisadores), medicina (dermatologia, esquadrihar órgãos, antiestressante, axiliador na fixação da vitamina E) e aditivo nas rações animais (3%).

CHAU & RILEY (1965) relacionaram a ocorrência de seleneto em minerais em ambientes de potenciais redox baixos. Citaram também a tendência que certas plantas tem de acumular selênio do solo, pois quantidades ao redor de 10 ppm em alimentos ingeridos podem provocar envenenamento crônico no homem e em animais, uma vez que a toxicidade deste elemento é considerada alta. Para MASSCHELEYN *et alii*(1990), que estudaram as transformações de selênio em função do pH e potencial redox, o

aparecimento de seleneto e selênio elementar também foram observadas em potenciais redox baixos.

ZHANG & SPARKS (1990) também ressaltaram o problema de acúmulo de selênio em plantas para a saúde do homem e dos animais, devido a pequena diferença entre a concentração considerada essencial e a considerada tóxica. Estes autores investigando o comportamento do selênio no solo observaram que a retenção deste elemento esteve ligada a presença de sesquióxidos, óxido de ferro (III), alumínio e calcáreos, acontecendo o contrário, na presença de sulfato (CARY *et alii*; JOHNS *et alii*; GEERING *et alii*; LEVENQUE, citado por ZHANG & SPARKS, 1990).

CUTTER (1985) citou a importância de especificar-se o estado de oxidação do selênio em solos e águas, devido a grande diferença na biodisponibilidade e toxidez deste elemento.

KATEMAN & PIJPERS, (1981) apresentaram um relato sobre a toxicidade, sintomas de envenenamento e procedimentos de desintoxicação do selênio. A toxicidade do selênio e de seus derivados é muito alta, podendo atingir vários órgãos, como por exemplo paralisar o sistema nervoso e causar distúrbios no coração. O seleneto de hidrogênio, dióxido de selênio, haletos de selênio e seus compostos com metais pesados são os mais perigosos. Um primeiro sintoma do envenenamento por este elemento é o cheiro de alho ou rabanete podre exalado no ar. Pessoas envenenadas por selênio, ou seus derivados, devem imediatamente tomar ácido ascórbico e uma solução de hiposulfito de sódio, ou receber injeção intravenosa de glicose.

COMBS & COMBS, (1986) descreveram os sinais e sintomas de intoxicações, por inalação de vapores de selênio, dióxido de selênio e seleneto de hidrogênio (H₂Se) em trabalhadores de refinarias de cobre, plantas de recuperação de selênio e outros locais de exposição a este elemento. Os sintomas mais comuns

foram náuseas, irritabilidade, obstrução nasal, corizas, bronquites, taquicardias e fadiga, sendo que, 1000 mg de selênio por dia já podem provocar náuseas e irritações na pele, sendo desconhecida a dose de ingestão de selênio por pessoa por dia, que pode variar desde 200 até 500 mg de selênio.

HARPER (citado por ADELOJU, 1983) estimou que uma pessoa adulta pode ingerir de 50 à 200 mg por dia, no entanto SCHROODER (citado por ADELOJU, 1983) estimou a ingestão deste elemento, para uma dieta balanceada, em 62 mg de selênio por dia, em média. Segundo TSALEV & ZAPRIANOV (1985) o mínimo de selênio requerido pelo ser humano nos alimentos não é conhecido, mas supõem-se ser acima de 0,02 à 0,1 mg/Kg de alimento, sendo que uma quantidade tóxica pode ser de 100 à 300 vezes esse valor.

3.2-Cianetos

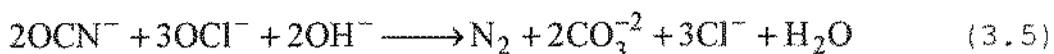
A alta toxidez dos compostos de cianeto (CN^-), para todas as formas de vida, requer uma atenção especial aos efluentes e resíduos contendo estes compostos. Os tratamentos de desintoxicação variam com a quantidade de cianeto no efluente a ser tratado. ELVERS *et alii* (1993) citaram alguns processos de remoção de cianeto, sendo os de maior interesse citados abaixo:

a) Cloração

A cloração é o processo mais frequentemente utilizado para tratamento de efluentes contendo menos que 1 g/l de CN^- (WHITE, citado por ELVERS *et alii*, 1993). Este processo destrói os complexos de cianeto em geral. O tratamento por cloração pode ser feito com uma solução de hipoclorito em NaOH acima de 12%. Primeiramente forma-se $ClCN$, o qual é hidrolizado para cianato e cloreto à pH maior que 11, como mostram as seguintes reações (STUMM, citado por ELVERS *et alii*, 1993):



O cianato (OCN^-) pode ser oxidado à nitrogênio e carbonato usando excesso de hipoclorito:



ou hidrolizado à carbonato e amônio (WEINER; DOGDE & ZABBAN, citado por ELVERS et alii, 1993):



Metais pesados podem ser precipitados e separados como hidróxidos, carbonatos ou sulfetos quando complexos de cianeto com metais pesados são oxidados. O tratamento do efluente pode ser feito em batelada ou continuamente, podendo ser monitorado e controlado automaticamente

b) Oxidações por Peróxido de Oxigênio (H_2O_2)

Este processo aumentou nestes últimos anos porque, neste caso, a oxidação de cianetos leva diretamente à cianato, sem passar pelos intermediários tóxicos, subprodutos e sais produzidos pela cloração:



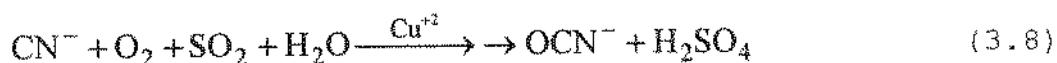
Este processo é usualmente feito em batelada e também pode ser controlado automaticamente.

c) Outros Métodos de Tratamento

No caso de concentrações de cianeto muito altas, a volatilização, oxidação catalítica e posterior acidificação da solução pode ser aplicada (CONRADE & JOLA, citado por ELVERS *et alii*, 1993). Já para soluções fracas em cianetos pode-se usar uma oxidação com O₂ combinado com carvão ativo (WYSOCKE & HÖKE, citado por ELVERS *et alii*, 1993) ou microrganismo (MURPHY & NESBITT, citado por ELVERS *et alii*, 1993).

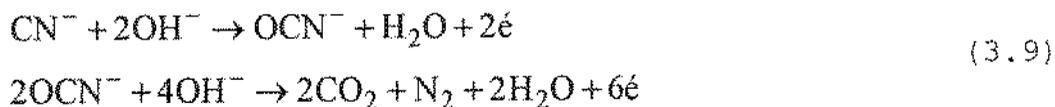
A hidrólise de cianeto à temperaturas de 180-230⁰C e alta pressão pode ser usada para destruir cianetos complexados ou não, em altas concentrações (HOERTH *et alii*, citado por ELVERS *et alii*, 1993), porém este processo envolve um investimento alto.

Um método recente baseia-se no tratamento de efluentes com uma mistura de dióxido de enxofre (2,5%) e ar na presença de sais de cobre (em concentrações maiores que 50 mg de Cu por litro), o qual funciona como catalisador (DENUYST *et alii*, citado por ELVERS *et alii*, 1993), reduzindo a concentração de cianeto para níveis menores que 1 mg/l:



ELVERS *et alii* (1993) relataram a toxicidade de alguns compostos de cianeto, sendo que o ácido cianídrico (HCN) e íons de cianeto livres são os mais tóxicos. A toxicidade dos compostos de cianeto diminuem com o aumento da força de ligação entre o metal e o radical CN⁻, sendo um exemplo disso os complexos com Fe(II). O problema do gás cianídrico (HCN) pode ser contornado pela sua solubilização em água, uma vez que esse gás é altamente miscível em qualquer faixa de concentração, gerando radicais CN⁻ que podem ser tratados pelos métodos já citados.

REDEY *et alii* (1976) descreveram um processo eletrolítico para a remoção de cianetos. O processo foi anódico e de alta eficiência, no qual seguiram-se as seguintes reações:



Estes autores sugeriram este processo para altas concentrações de cianeto.

3.3-Óxido de Ferro

Na década de sessenta teve início a implantação de tecnologias para beneficiar rejeitos do carvão no sul catarinense, com a recuperação de finos para fins de coque de fundição, com grande impacto econômico (BORTOLLUZI *et alii*, 1990)

Mais tarde, na década de setenta, deu-se início ao aproveitamento da pirita para a fabricação de ácido sulfúrico, implantando-se uma indústria nesta área (BORTOLLUZI & MICHELS, 1990). A indústria, em particular, tinha como objetivo produzir ácido fosfórico a partir da digestão da rocha fosfática por ácido sulfúrico, gerando basicamente dois efluentes, sendo um o gesso, proveniente da reação entre a rocha fosfática e o ácido sulfúrico, e o outro o óxido de ferro, proveniente da reação da ustulação da pirita para a produção de ácido sulfúrico (MICHELS, 1991).

O processo para obtenção do ácido sulfúrico a partir da pirita pode ser descrito, de forma simplificada, pelo fluxograma de purificação de SO_2 , na figura 3.1.

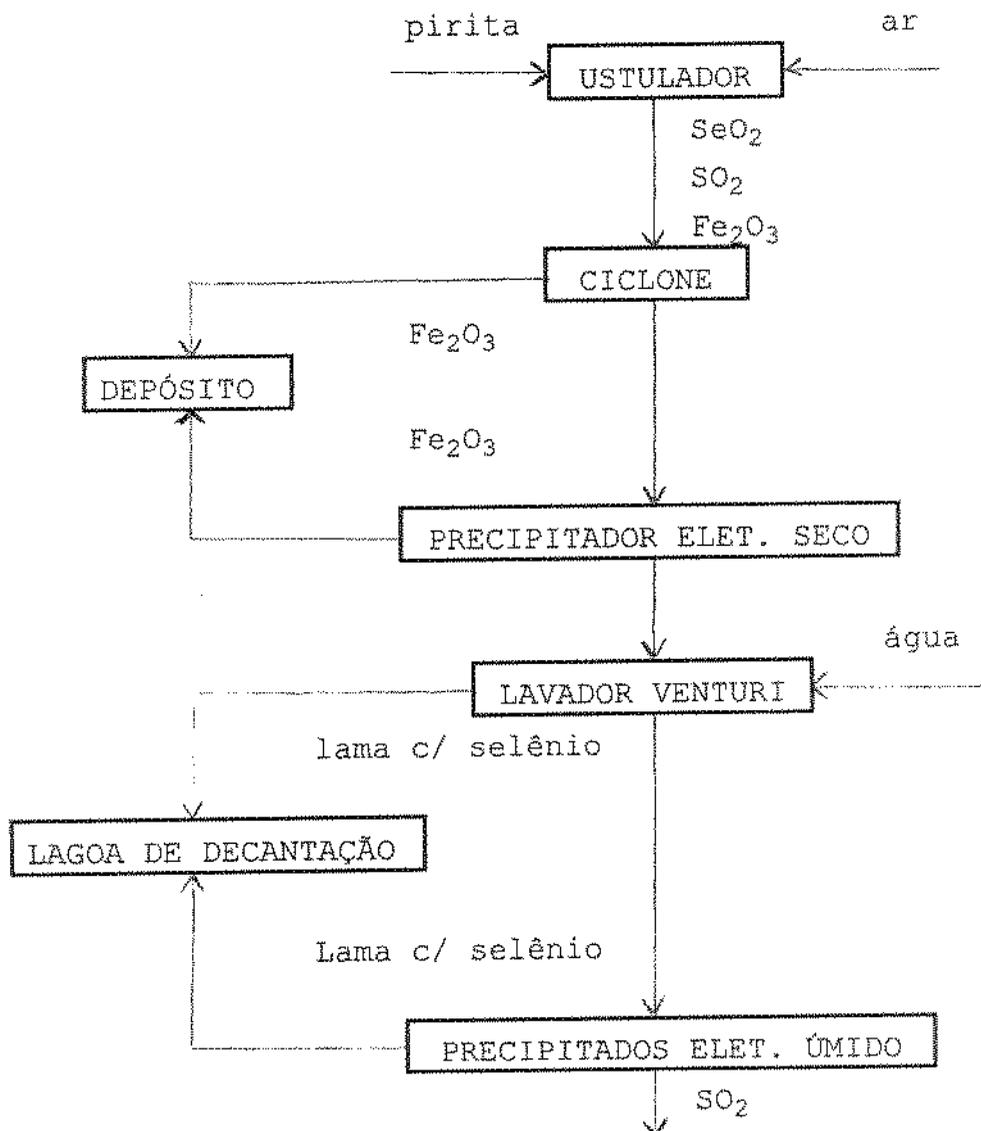


FIGURA 3.1: Fluxograma Simplificado de uma Fábrica de Ácido Sulfúrico a Partir de Pirita.

A pirita armazenada é moída e peneirada, visando boa homogeneidade na queima, sendo posteriormente transferida para um silo de estocagem. Do silo a pirita vai para o ustulador, onde ocorre a queima da mesma à 600°C, originando SO_2 , SeO_2 , óxido de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) e outros óxidos metálicos (KATEMAN & PIJPERS, 1981).

A primeira operação à seco utilizada para eliminar o óxido de ferro dos gases resultantes da ustulação são os ciclones,

que trabalham em temperaturas ao redor de 350°C. Uma outra parte da eliminação do óxido à seco, são os precipitadores eletrostáticos de placas paralelas à uma temperatura de aproximadamente 330°C. O óxido de ferro eliminado nestas etapas é chamado de cinza. Estas cinzas contém pouco selênio devido à alta temperatura utilizada no processo de separação das mesmas, permanecendo os óxidos de enxofre e selênio como gases (MICHELS, 1991).

Os gases provenientes do precipitador eletrostático a seco seguem para o lavador tipo venturi, que consiste de um sistema de limpeza e resfriamento dos gases. No venturi, estes gases entram em contato com a água fria, retirando assim partículas de óxido de ferro em suspensão. O lodo resultante desta última operação é transportado para uma lagoa de decantação. Um outro processo de lavagem dos gases é feito, agora num precipitador eletrostático úmido, onde ele é novamente lavado com água. O lodo originário deste processo é transportado para a lagoa de decantação, onde mistura-se com o lodo proveniente do lavador venturi, originando a chamada lama ácida ou lama de óxido de ferro (MICHELS, 1991).

3.4-Composição Percentual da Lama Ácida

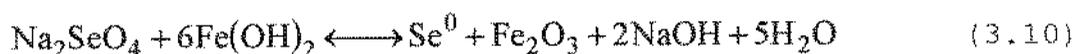
BORTOLLUZI et alii(1990) identificaram vários óxidos metálicos, enxofre e perda ao fogo, compondo em termos percentuais, mais de 90% do total de compostos existentes em uma lama ácida proveniente de indústria de ácido sulfúrico a partir de pirita. A tabela 3.1 mostra os valores percentuais que foram obtidos.

TABELA 3.1: COMPOSIÇÃO DE LAMA ÁCIDA DE INDÚSTRIA DE ÁCIDO SULFÚRICO A PARTIR DE PIRITA.

FORMA DO ÓXIDO	% NA AMOSTRA
Fe ₂ O ₃	79,83
MgO	5,73 x 10 ⁻²
ZnO	4,73 x 10 ⁻²
PbO	0,124
NiO	0,95 x 10 ⁻²
MnO ₂	1,50 x 10 ⁻²
Co ₂ O ₃	1,72
SeO ₂	0,189
CuO	4,30 x 10 ⁻²
MoO ₃	0,287
CdO	0,08 x 10 ⁻²
Cr ₂ O ₃	0,35 x 10 ⁻²
SnO	0,378
BaSO ₄	1,12
H ₂ O	8,10

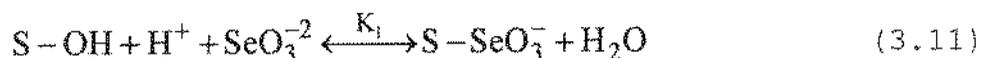
3.5-Adsorção e Desorção de Selênio em Óxido de Ferro e Sedimentos

MURPHY (1989) estudou num processo de tratamento de água a remoção de selênio utilizando hidróxido de ferro (II). A descoberta de uma nova reação química (MURPHY, citado por MURPHY, 1989) possibilitou a remoção do selênio de sistemas de tratamento de água, utilizando como agente redutor o hidróxido de ferro (II). A reação para altas taxas de Se(IV) foi a seguinte:



Uma redução química similar feita com Se(IV) levou aos mesmos resultados, ou seja, o selênio foi identificado na lama com a

elevação do pH, atingindo um ótimo ao redor de pH 9. Estudos cinéticos e de infravermelho tem mostrado que a adsorção de ânions, ligados fortemente à superfícies de óxidos, como por exemplo o selenito, ocorre pela troca do ligante (YATES & HEALY; SPOSITO, citado por MURPHY, 1989). A adsorção pode ser descrita pela reação abaixo, onde o grupo S-OH foi denominado como a superfície do grupo hidroxila e K_1 como a constante que refletiu a afinidade química do ânion:



GRUEBEL *et alii* (1988) relataram que cada estado de oxidação do selênio (Se^{-2} , Se^0 , Se^{+4} , Se^{+6}) tem um processo específico de adsorção (FROST & GRIFFIN; BALISTRIERI & CHAO, citado por GRUEBEL *et alii*, 1988). Selênio em solução foi adsorvido em óxido de ferro amorfo (Fe_2O_3), obtendo-se 99% de adsorção a pH 7,0, porém para adsorção na superfície de geotita foi necessário utilizar pH 12, durante uma hora. Analisando a adsorção de selênio com respeito ao pH, os autores observaram que a diminuição do pH aumentou a quantidade do selênio adsorvido. Observou-se também que a desorção do selênio, por um período de 1 hora foi incompleta, atingindo em média de 90% de desorção.

BALISTRIERI & CHAO (1987) investigaram a adsorção de selênio em geotita como função do tempo (10 min-24 h), concentração de partículas de geotita (3-30 mg/l), concentração total de selênio ($0,02-5.10^{-6}M$), estado de oxidação (Se^{+4} e Se^{+6}) e concentração de ânions competidores. Os resultados obtidos por estes autores mostraram que a adsorção de selenito (Se^{+4}) foi completamente reversível em relação ao pH, durante um tempo de experimento de 24 h, quando atingiu o equilíbrio em 2 h. O aumento da concentração de óxido de ferro também aumentou a quantidade de selenito adsorvido (Fig. 3.2.(a)), não acontecendo o mesmo quando se elevou a concentração do ion selenito, onde valores acima de $6,3.10^{-7}M$ causaram decréscimo

na adsorção, numa mesma concentração de óxido de ferro (Fig. 3.2. (b)).

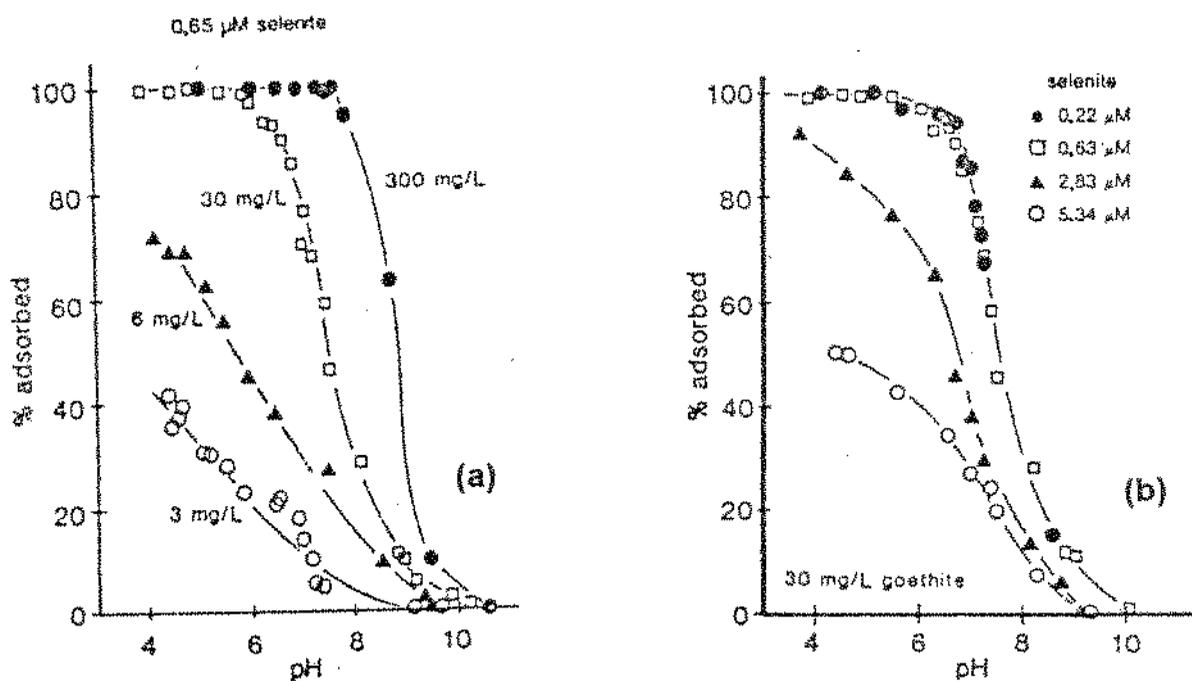


FIGURA 3.2: (a)-Adsorção de Íons Selenito em Função da Concentração de Geotita e pH de Equilíbrio. (b)- Adsorção de Íons Selenito em Geotita em Função da Concentração Total de Selenito e pH de Equilíbrio.

Na comparação entre a adsorção de íons selenito e selenato, o primeiro foi mais fortemente adsorvido do que o segundo. O fosfato foi utilizado para verificar a influência de ânions competidores, favorecendo a passagem de selenito para a solução.

NEAL et alii(1987) estudaram a adsorção de selenito em solos aluviais, em função da composição dos mesmos e efeitos de pH. Estes autores ressaltaram que as concentrações e as formas químicas do selênio nos solos são governadas por vários fatores fisico-químicos, incluindo pH, composição química, mineralogia, superfícies adsorventes e níveis de oxi-redução. Nos solos estudados a adsorção de selenito diminuiu uniformemente com o

aumento do pH, na faixa de 4 à 9 e foi dependente do tipo de solo, acima de pH 6.

ANDERSON & BENJAMIN (1990) estudaram a adsorção de alguns metais poluentes em suspensões de óxidos binários ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e SiO_2). Os dados obtidos mostraram que para os cátions estudados (Cd^{+2} , Ag^{+1} e Zn^{+2}), o aumento do pH também aumentou a remoção dos mesmos das superfícies dos óxidos, acontecendo o contrário com o selênio (SeO_3). Uma comparação entre a remoção de selênio e o tipo de óxido utilizado mostrou que houve uma boa remoção com hidróxido de ferro (III) e hidróxido de alumínio (III), em valores altos de pH, no entanto, com o óxido de silício a fração removida ficou muito próxima de zero, para qualquer valor de pH (Fig 3.3).

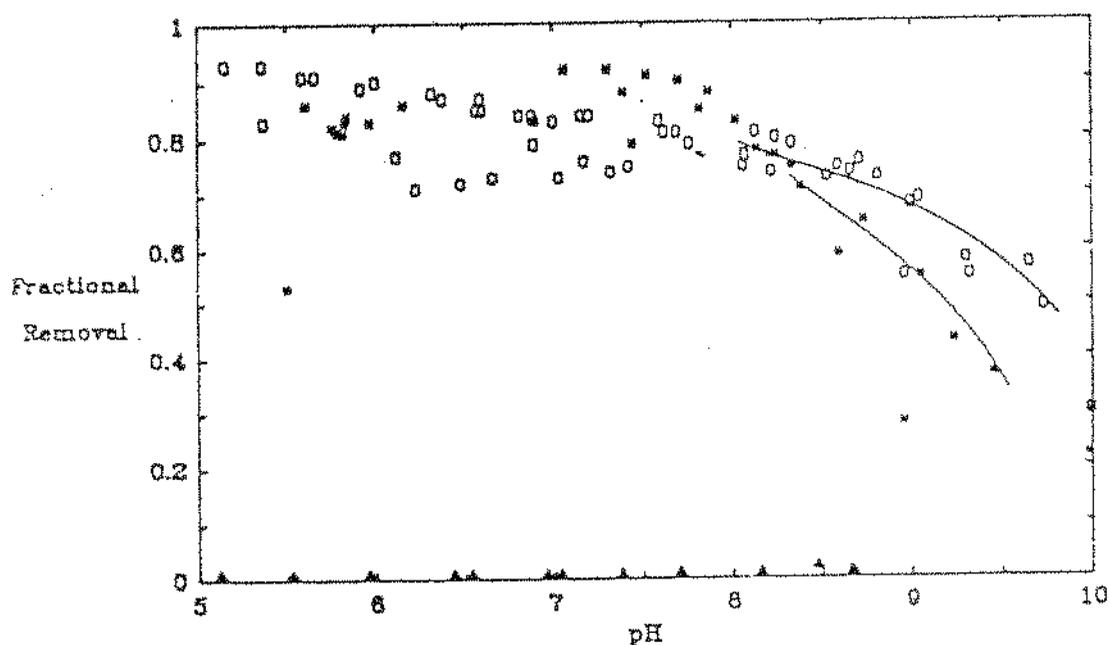


FIGURA 3.3: Fração removida de SeO_3 ($[\text{Se}]_T=10^{-6}\text{M}$) por $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($[\text{Al}]_T=10^{-3}$) (#), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($[\text{Fe}]_T=10^{-3}\text{M}$) (o), e SiO_2 ($[\text{Si}]_T=10^{-3}\text{M}$) (Δ) em função do pH.

YOSEF & MEEK (1987) estudaram sorção de selênio por kaolinita e montimorilonita, a vários valores de pH, através de um modelo de reação de sorção de selênio nesses minerais,

avaliando as taxas de adsorção deste elemento distribuídas entre a fase líquida e as fases sólidas. Os autores propuseram um modelo matemático para a desorção de selênio da kaolinita:

$$A_i = T \cdot K_i \cdot M_i^{1/Z_i} / \left\{ 1 + \sum_{j=1}^3 K_j \cdot M_j^{1/Z_j} \right\} \quad (3.12)$$

Onde A_i é a adsorção da espécie i no mineral (moles da espécie i /g de mineral), K_i (ou K_j) constantes de equilíbrio para a espécie i (ou j), M_i a concentração da espécie i na solução (mol/l), Z_i (ou Z_j) a valência das espécies i (ou j). O parâmetro T , na equação 3.1, foi assumido como a máxima capacidade de adsorção do mineral (mol/g), sendo dependente do pH. A equação que descreve o parâmetro T , está descrita abaixo:

$$T = T_0 \exp\{G(RpH - pH) / pH\} \quad (3.13)$$

Onde T_0 é a capacidade de adsorção à um pH de referência (RpH), e G é um adimensional para o adsorvente específico. O gráfico gerado pela equação 3.1 pode ser visto na figura 3.4.

CUTTER (1985) relatou que em sedimentos, provenientes de reservatórios de água, selenito e selenato foram desorvidos em condições alcalinas, permanecendo adsorvido 8,0% do selênio total.

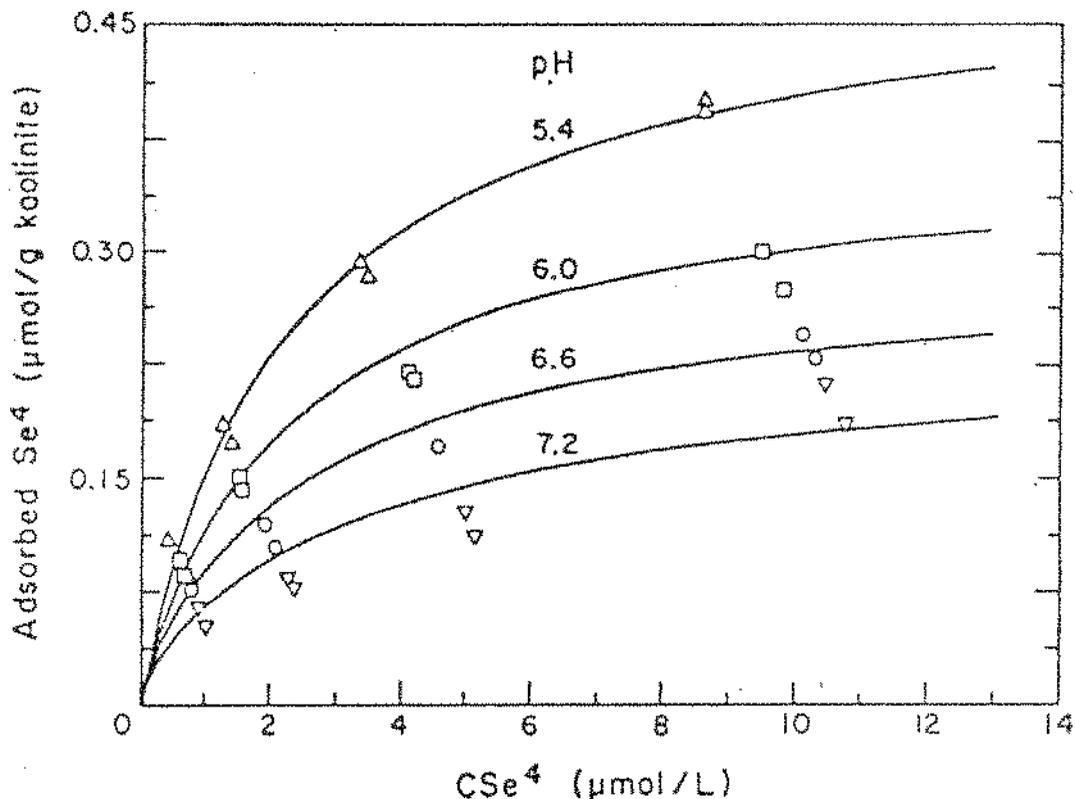


FIGURA 3.4: Isotermas de Desorção de Selênio de Kaolinita em Função do pH.

3.6-Métodos de Digestão de Amostras e Análise de Selênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica e de Ultravioleta

CUTTER (1985) determinou as valências de selênio em partículas biogênicas e sedimentos. Ele propôs um procedimento de digestões em multiestágios, com ácidos nítrico e perclórico, para solubilização total do selênio total e hidróxido de sódio para liberar íons selenito e selenato para a solução. A espectrofotometria de absorção atômica, juntamente com a geração de hidretos foi utilizada para a análise de selênio. As análises foram prejudicadas pela alta instabilidade no estado de oxidação do selênio, provocada, segundo CUTTER, pelo método de digestão utilizado. Quando nos métodos de digestão incluem-se ácido fluorídrico, deve-se tomar maiores cuidados devido a

SeF₄ e SeF₆. A sugestão de CUTTER para evitar tal volatilização foi empregar agentes oxidantes (ácidos nítrico, perclórico e sulfúrico, peróxido de hidrogênio e persulfato ou permanganato de potássio), que limitaram a volatilização, não necessitando de aparatos de contenção dos voláteis de selênio.

O emprego da mistura de ácidos nítrico e perclórico também foi utilizada por STANTON E McDONALD (1965) para solubilizar selênio de solos e sedimentos e analisar por colorimetria com 3,3'-diaminobenzidina. Os autores tiveram bons resultados, conseguindo detectar até 140 ppm de selênio(IV). WILLIE et alii (1986) também utilizaram com sucesso essa mistura para digerir sedimentos marinhos, no entanto para as análises foi escolhida a espectrofotometria de absorção atômica.

BRIMMER et alii (1987) estudando a conversão de íons selenato à selenito com ácido clorídrico observaram que nos experimentos as perdas de selênio foram significativas.

CHAU e RILEY (1965) determinaram selênio em águas do mar, silicatos e organismos marinhos com 3,3'-diaminobenzidina, utilizando duas misturas de ácidos, uma de ácidos nítrico e fluorídrico e outra de ácidos sulfúrico e perclórico. A primeira foi utilizada para digerir amostras de silicato e segunda para solubilizar selênio da matéria orgânica. Ao contrário daquilo observado por CUTTER (1985), os autores deste trabalho não observaram volatilização de selênio quando empregaram ácidos nítrico e fluorídrico. Bons resultados foram obtidos quando resolveu-se transformar seleneto (Se⁻²) em selenito (Se⁺⁴), empregando a mesma mistura. A necessidade de se manter selênio na forma de selenito para análise com 3,3'-diaminobenzidina foi dificultada por agentes redutores, como estanho (II) e arsênio (III), que podem transformar íons selenito em selênio elementar.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1-Coleta das Amostras de Óxido de Ferro

As amostras foram coletadas visando duas etapas distintas do trabalho, sendo a primeira a parte de caracterização da lama de óxido de ferro e a segunda etapa, refere-se à determinação dos métodos analíticos para a extração do selênio do óxido de ferro.

Devido a divisão de etapas, citada acima, a diferença na coleta das amostras esteve condicionada a ter ou não uma boa concentração de selênio no óxido, pois na primeira etapa necessitou-se apenas de um óxido de ferro homogêneo, enquanto que na segunda, além de homogêneo, obviamente uma boa concentração de selênio (ao redor de 0,15%) foi a preocupação maior.

Para as amostras utilizadas na primeira etapa foram recolhidos sacos plásticos contendo óxido de ferro coletados em outras datas.

A coleta das amostras para os experimentos analíticos foram realizadas em dois pontos básicos de uma lagoa de decantação de uma fábrica de ácido sulfúrico a partir de pirita, conforme descrito no item 3.3.

4.2-Preparo das Amostras de Óxido de Ferro

As amostras de óxido de ferro foram secas em estufa (FANEN, modelo 315/5) à 60°C por 8 horas. O óxido foi resfriado, até temperatura ambiente por uma corrente de ar comprimido direcionado através de um bico de gás, com entrada de ar independente. Após a secagem os "torrões" de óxido de

ferro foram esmagados com uma espátula e passados por uma peneira de tyler 16 (1,0 mm). O óxido foi espalhado sobre uma superfície plana, convenientemente misturado e transferidos para sacos plásticos de 5 Kg. Para verificar a homogeneidade das amostras preparadas foram realizados testes analíticos (item 4.4), para determinar a porcentagem de selênio, e testes de umidade (item 4.3.3).

4.2.1-Determinação da Densidade do Óxido de Ferro

Numa proveta de 100 ml e em outra de 50 ml foi colocado a metade do seu respectivo volume com água e anotado o peso. O óxido de ferro seco e preparado no item 4.2 foi adicionado em cada proveta e anotado o volume e o peso, agora da suspensão. Dividindo o peso do óxido de ferro pelo volume lido obteve-se a densidade do óxido.

4.3-Characterização da Lama de Óxido de Ferro

4.3.1-Determinação do Volume Real do Picnômetro

Um picnômetro seco foi pesado vazio e posteriormente cheio com água destilada. A diferença entre os pesos, massa de água, foi dividida pela densidade da água na mesma temperatura. Este último experimento gerou o volume real e padronizado do picnômetro. Para as determinações de densidade em temperaturas diferentes da temperatura de padronização repetiu-se este procedimento.

4.3.2-Determinação da Densidade de Suspensões

Transferiu-se para um picnômetro seco, de volume e peso conhecido, a suspensão previamente homogeneizada, que foi então pesada. A densidade da lama foi obtida dividindo-se a massa de

lama pelo volume real do picnômetro. Os picnômetros foram lavados com extran à 20% e secos à 25°C em estufa com circulação de ar.

4.3.3-Construção da Curva de Secagem para Algumas Concentrações de Lama

Foram preparadas as seguintes concentrações: 65 e 20% (p/p). Para cada concentração preparada foi construída uma curva de secagem, colocando-se, numa placa de Petri, todas as amostras na estufa ao mesmo tempo e retirando-se rapidamente de 15 em 15 min duas amostras. Estas amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas.

O cálculo da percentagem de umidade foi feito segundo a fórmula:

$$\text{Umidade} = \left(\frac{P_u - P_s}{P_a} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Onde p_u é o peso da amostra úmida, p_s é o peso da amostra depois de seca e p_a o peso da água contida inicialmente no material.

4.3.4-Poder Tamponante da Lama

Foram preparadas duas concentrações de lama, 10 e 60% (p/p), para verificar a existência ou não de um poder tamponante da lama. Depois de preparada, 50 ml de lama foram transferidas para um becker de 250 ml que estava acoplado a um agitador mecânico, uma bureta de 50 ml contendo NaOH 0.05 N e 0.5 N para as lamas 10 e 60% respectivamente e um potenciômetro (Analyser, pH300). A cada adição de base esperou-se o potenciômetro estabilizar para só então efetuar-se a leitura. A cada 10 medições tirou e lavou-se o eletrodo, para evitar

incrustações de partículas de óxido de ferro na abertura porosa do eletrodo.

4.3.5.-Determinação da Concentração da Lama

Através da densidade obtida no item 4.3.2 e da massa de sólidos obteve-se o volume da suspensão pesada. Então a concentração da suspensão foi obtida dividindo-se a massa de sólidos pelo volume da mesma.

4.4-Métodos de Extração de Selênio para a Determinação por Espectrofotometria de Absorção Atômica

Os métodos analíticos estudados visaram obter um agente solubilizador de selênio, eficiente para a determinação de selênio por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). Para tanto, foram escolhidas amostras dentre aquelas citadas no item 4.2.

4.4.1-Método de Análise por Espectrofotômetro de Absorção Atômica

O Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Varian, modelo AA 1275) foi regulado para 196 nm com lâmpada de cátodo oco (Cathodeon) e chama acetileno-óxido nitroso.

4.4.2-Métodos de Extração de Selênio do Óxido de Ferro

4.4.2.1-Método de Extração por Ácido Nítrico

Pesou-se 5 g de óxido de ferro, em becker de 100 ml, e adicionou-se 50 ml de ácido nítrico 1:1 (v/v), segundo (KATEMAN & PIJPERS, 1981). Completou-se o volume do becker, até 80 ml, com água destilada. Aqueceu-se a suspensão até a fervura

e deixou-se descansar por 3 horas, agitando-se a suspensão regularmente. Para separar a fase líquida da suspensão foi utilizado dois processos de filtração, um à vácuo e outro por gravidade. No processo de filtração à vácuo foi utilizado um funil de buchner pequeno com papel de filtração rápida, kitassato de 500 ml e trompa de vácuo. A suspensão foi rapidamente homogeneizada e transferida para o funil de buchner. O resíduo de óxido retido no funil foi lavado com 50 ml de água destilada. Para o processo de filtração por gravidade foi utilizado funil tamanho médio de haste longa, papel de filtração lenta e balão volumétrico de 250 ml. O solução contida no balão foi transferida para um tubo de ensaio com tampa, devidamente rotulado, que só então foi levado para análise no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (item 4.4.1).

4.4.2.2-Método de Extração com ácido Nítrico e Hidróxido de Sódio

Pesou-se 5 g de óxido de ferro, em becker de 100 ml, e adicionou-se 50 ml de ácido nítrico 1:1 (v/v). Completou-se o volume do becker até 70 ml, com água destilada. Aqueceu-se até a fervura e deixou-se descansar por 3 horas, agitando-se a suspensão regularmente. Cuidadosamente adicionou-se lentilhas de hidróxido de sódio (em torno de 5 lentilhas) e mediu-se o pH (potenciômetro Digimed, modelo DM-PV). Este procedimento foi repetido até o pH atingir a faixa de 11-12. Após atingir o pH desejado esperou-se 3 horas (BALISTRIERI & CHAO, 1987) para então a suspensão passar pelo mesmo procedimento de filtração e análise descrito no item 4.4.2.1.

4.4.2.3- Método de Extração com Hidróxido de sódio

Num becker de 100 ml pesou-se 5 g de óxido de ferro e 1,1 g de hidróxido de ferro e adicionou-se 60 ml de água destilada. Agitou-se bem a suspensão, até observar-se dissolução total do

hidróxido e então mediu-se o pH (potenciômetro Digimed, modelo DM-PV). Deixou-se a suspensão descansar por 3 horas, agitando-se regularmente (BALISTRERI & CHAO, 1987). Os procedimentos de filtração e análise foram realizados segundo o descrito no item 4.4.2.1.

4.4.2.4-Método de Extração com Nitrato de Sódio e Hidróxido de Sódio

Num becker de 100 ml foram pesados 5 g de óxido de ferro e 3 g de nitrato de sódio. Adicionou-se 60 ml de água destilada e levou-se à fervura. Depois de 3 horas de repouso, adicionou-se 1,1 g de hidróxido de sódio e agitou-se até a dissolução total do mesmo. Após atingido a faixa de pH requerida (11-12) a suspensão foi deixada em repouso por mais 3 horas, agitando-se regularmente. Após atingido o tempo de reação requerido a suspensão passou pelo mesmo procedimento de filtração e análise descrito no item 4.4.2.1.

4.4.2.5-Método de Extração com Cianeto de Potássio à Quente

Em um becker de 100 ml foram pesados 5 g de óxido de ferro e 0,5 g de cianeto de potássio. Adicionou-se 60 ml de água destilada e o becker contendo a suspensão foi transferido para um banho termostático, previamente regulado a 80°C, onde permaneceu por 3 horas (ULLMANN, 1931). Para a separação da fase líquida da suspensão foi utilizado o mesmo processo de filtração e análise do item 4.4.2.1, diferenciando apenas na lavagem do resíduo do filtro, que agora se fez a quente.

4.4.2.6-Método de Extração com Cianeto de Potássio a Quente com pH Elevado

Pesou-se 5 g de óxido de ferro, 0,5 g de cianeto de potássio, 1,1 g de hidróxido de sódio e adicionou-se 60 ml de água destilada. A suspensão resultante foi bem homogeneizada e mediu-se o pH. O becker foi então transferido para um banho termostático, previamente regulado para 80°C, onde permaneceu por 3 horas. A separação da fase líquida e análise de selênio por espectrofotometria de absorção atômica foi realizada segundo os itens 4.4.2.5 e 4.4.1, respectivamente.

4.4.2.7-Método de Digestão de Óxido de Ferro por Ácido Fluorídrico

Em um cadinho de platina, pesou-se 5 g de óxido de ferro, enchendo o mesmo com ácido fluorídrico. O cadinho foi levado para uma chapa elétrica, dentro de uma capela, onde permaneceu até a secagem total. Este procedimento foi repetido mais duas vezes. Com o cadinho ainda sobre a chapa, adicionou-se ácido clorídrico concentrado, completando o volume do cadinho. Deixou-se ferver por trinta minutos e em seguida transferiu-se para um becker de 250 ml. O resíduo que ficou aderido ao cadinho de platina, foi retirado utilizando um bastão de vidro com ponta de borracha e água destilada. Repetiu-se o procedimento de lavagem do cadinho até que o volume do becker atingisse 150 ml. Adicionou-se 50 ml de ácido nítrico concentrado e deixou-se evaporar até o volume do becker atingir 50 ml. A suspensão, ainda quente, foi filtrada para um becker de 250 ml e o resíduo lavado com água entre 80-90°C. O filtrado foi resfriado até temperatura ambiente e mais uma vez filtrado, agora para um balão de 250 ml. A solução avolumada foi transferida para um tubo de ensaio com tampa, devidamente rotulado, que foi levado para a análise no Espectrofotometro de Absorção Atômica (4.4.1).

4.4.2.8-Método de Digestão por Mistura de Ácidos

Para esta etapa utilizou-se três misturas de ácidos diferentes, sendo elas : ácidos nítrico e sulfúrico, ácidos perclórico e sulfúrico e finalmente ácidos perclórico e nítrico (CUTTER, 1985), sendo identificadas pelas letras A, B e C respectivamente.

Para cada tipo de mistura de ácidos pesou-se, num becker de 250 ml, 5 g de óxido de ferro e adicionou-se 50 ml do primeiro ácido da mistura, na concentração de 1:1(v/v). Deixou-se ferver por 30 minutos e descansar por uma hora, adicionando-se então 50 ml do segundo ácido da mistura e deixando-se novamente ferver por 30 minutos e descansar por uma hora. Depois de resfriada, filtrou-se em papel filtro 12,5 cm (faixa azul) para um becker de 250 ml, lavando-se o papel filtro com água quente. Uma segunda filtração foi realizada, agora para um balão volumétrico de 250 ml. A análise de selênio foi feita por absorção atômica segundo o item 4.4.1.

4.5-Determinação da Cinética da Extração do Selênio

4.5.1-Temperatura e Excesso de Cianeto

A cinética da reação entre o selênio, contido no óxido de ferro, e o cianeto foi medida a várias temperaturas (25, 40, 60 e 80°C) utilizando cianeto de potássio (Ecibra, P.A.) em excesso (1100%), em relação a concentração inicial de selênio na amostra de óxido de ferro, conforme descrito na tabela 4.1. Outras duas porcentagens de excesso de cianeto foram utilizadas, 330 e 3670%. Para isso, utilizou-se três concentrações iniciais de selênio, temperatura de 80°C e peso de óxido de ferro de acordo com a tabela 4.2.

TABELA 4.1: PESOS DE ÓXIDO DE FERRO E CIANETO UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS DE CINÉTICA

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	PESO DE ÓXIDO DE FERRO (g)	PESO DE CIANETO (g)
AMOSTRA T	1,5	0,02
AMOSTRA C	2,0	0,0205
AMOSTRA B	3,0	0,014

Para cada temperatura do experimento, um banho termostático foi previamente regulado e estabilizado.

Tanto para os experimentos onde variou-se a temperatura, quanto para os que variou-se a porcentagem de excesso, soluções de cianeto de potássio foram previamente preparadas, dissolvendo-se a quantidade do sal desejada em água destilada.

TABELA 4.2: PESO DE CIANETO PARA AS AMOSTRAS UTILIZADAS (T = 80°C)

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	PESO DE CIANETO (g)	EXCESSO DE CIANETO* (%)
T	0,0670	3670
	0,2000	1100
	0,0060	330
C	0,0683	3670
	0,0205	1100
	0,0053	330
B	0,0450	3670
	0,0140	1100
	0,0041	330

*Valores relativos aos pesos de óxido de ferro citados na tabela 4.1.

4.5.2-Experimentos de Extração de Selênio

Segundo testes preliminares, escolheu-se os seguintes tempos de reação: 5, 15, 30, 50, 80, 120 minutos.

Para a extração de selênio foram utilizados reatores de 100 ml contendo a quantidade de óxido de ferro requerida para cada tipo de amostra, tempo de reação e temperatura estudada.

As soluções de cianeto de potássio, previamente preparadas, para cada tipo de amostra, porcentagem de excesso e temperatura do experimento, foram adicionadas nos reatores com uma proveta de 25 ml. No exato momento da adição começou-se a contar o tempo de reação. O reator foi agitado e rapidamente transferido para o banho termostático, já estabilizado para a temperatura desejada. Nos experimentos onde a temperatura foi acima da ambiente, a solução de cianeto de potássio foi aquecida e mantida na temperatura desejada através de uma chapa elétrica (Ética).

4.5.3-pH da Suspensão

O pH da suspensão foi elevado até a faixa de 11-12, com hidróxido de sódio (Merck, P.A.). Para isso adicionou-se duas lentilhas do hidróxido de sódio em cada reator, no mesmo instante da adição da solução de cianeto. O pH foi medido em algumas suspensões aleatoriamente, apenas para controle.

4.5.4-Filtração e Análise de Selênio

A filtração da suspensão contida no reator foi realizada segundo o item 4.4.2.1, diferenciando apenas na adição da água destilada, que foi adicionada logo em seguida da retirada do reator, do banho termostático. A análise da quantidade de

selênio extraída foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, conforme descrito no item 4.4.1.

4.5.4-Modelagem Matemática

Foi utilizado para a modelagem das curvas experimentais o pacote matemático MATLAB, versão S3.5.

A modelagem foi dividida em três partes principais:

a)-Encontrar o modelo matemático que melhor se adaptou às curvas experimentais;

b)-Encontrar a equação da velocidade para o modelo proposto, mantendo temperatura constante;

c)-Encontrar a equação da velocidade, incluindo a influência da temperatura.

Para cada etapa descrita acima utilizou-se um programa de procedimentos que foi composto dos passos para a execução das tarefas exigidas pelo software MATLAB, dentro das suas funções de execução. O programa foi editado em CHIWRITER (versão 2.12) e gravado num disquete com extensão ".m".

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1-Caracterização do Óxido de Ferro

5.1.1-Aspectos Gerais

O óxido de ferro utilizado para o estudo de extração de selênio foi tomado de uma lagoa de decantação, na forma de lama, junto a uma indústria de ácido sulfúrico a partir de pirita. A lama ácida coletada na lagoa de decantação teve pH oscilando entre 2 e 3. Aparentemente esta lama tinha uma viscosidade e densidade bastante elevadas, sedimentando-se rapidamente. O óxido de ferro seco teve coloração variando entre vermelho claro e escuro. Devido ao procedimento de preparo, encontrou-se na forma de pó, com pequenos aglomerados de partículas, que puderam ser vistos ao microscópio (microscópio eletrônico, Carl Zeiss). Estes aglomerados devem-se a presença, embora em pequena quantidade, de umidade, fato este que pode ser melhor observado pela aglomeração de uma amostra úmida que foi seca em temperatura ambiente.

Forças de atração entre partículas de óxido de ferro, conforme estudado por MURPHY (1989) e pelo selênio também contribuíram para a aglomeração das partículas de óxido de ferro.

A lagoa de decantação, citada acima, é dividida em quatro compartimentos principais. Os dois primeiros são estágios de decantação do óxido de ferro. Os outros compartimentos são utilizados para secar ao sol a lama retirada das duas primeiras lagoas.

Foi construído um gráfico de porcentagem de umidade por tempo de secagem, para duas concentrações de lama, conforme descrito no item 4.3.3 e mostrado na figura 5.1. A secagem foi

rápida pois dentro de uma hora ambas as suspensões já tinham perdido toda a umidade.

As curvas de secagem (figura 5.1) mostraram que depois de 90 minutos, no caso da suspensão a 65% (p/p), e 105 minutos, no caso da lama a 20% (p/p), houve uma tendência de rehidratação, mesmo notando que a curva para a lama 20% não adaptou-se bem, ou seja, muitos pontos ficaram distantes da curva traçada. Para a lama a 65% foi observada uma boa uniformidade da curva traçada com os pontos experimentais. A tendência a rehidratação foi melhor observada na figura 5.1 para a lama 20%.

A determinação da concentração e densidade das suspensões estudadas (item 4.3), bem como os demais experimentos envolvendo secagem de óxido de ferro foram realizados na temperatura de $110 \pm 2^\circ\text{C}$ e tempo de secagem de uma hora, uma vez que as duas suspensões estudadas já tinham perdido toda a umidade.

As medições para a curva de secagem foram feitas em duplicata, sendo que a variação entre as medições não ultrapassou 5%, exceto para a suspensão com 65% de óxido de ferro, que apresentou uma variação de 13,21% no tempo de trinta minutos.

As amostras de óxido de ferro coletadas no segundo compartimento da lagoa de decantação (item 4.1) foram chamadas de 1A e 2A, e as coletadas no primeiro compartimento foram denominadas de 4A e 5A. Estas amostras foram utilizadas para os testes de análise, conforme item 4.4.

As amostras denominadas de T,C e B foram coletadas no primeiro compartimento da lagoa de decantação e utilizadas para os testes analíticos, conforme item 4.4, bem como para os testes de cinética, conforme item 4.5.

TABELA 5.1: VARIACÃO DA UMIDADE (EQUAÇÃO 4.1) COM O TEMPO DE SECAGEM PARA LAMAS COM 65 E 20% DE ÓXIDO DE FERRO

PORCENTAGEM DE ÓXIDO	TEMPO (min)							
	15	30	45	60	75	90	105	120
65%	0,76	0,32	0,04	0,0	0,0	0,0	0,02	0,0
20%	0,67	0,49	0,04	0,0	0,03	0,0	0,1	0,06

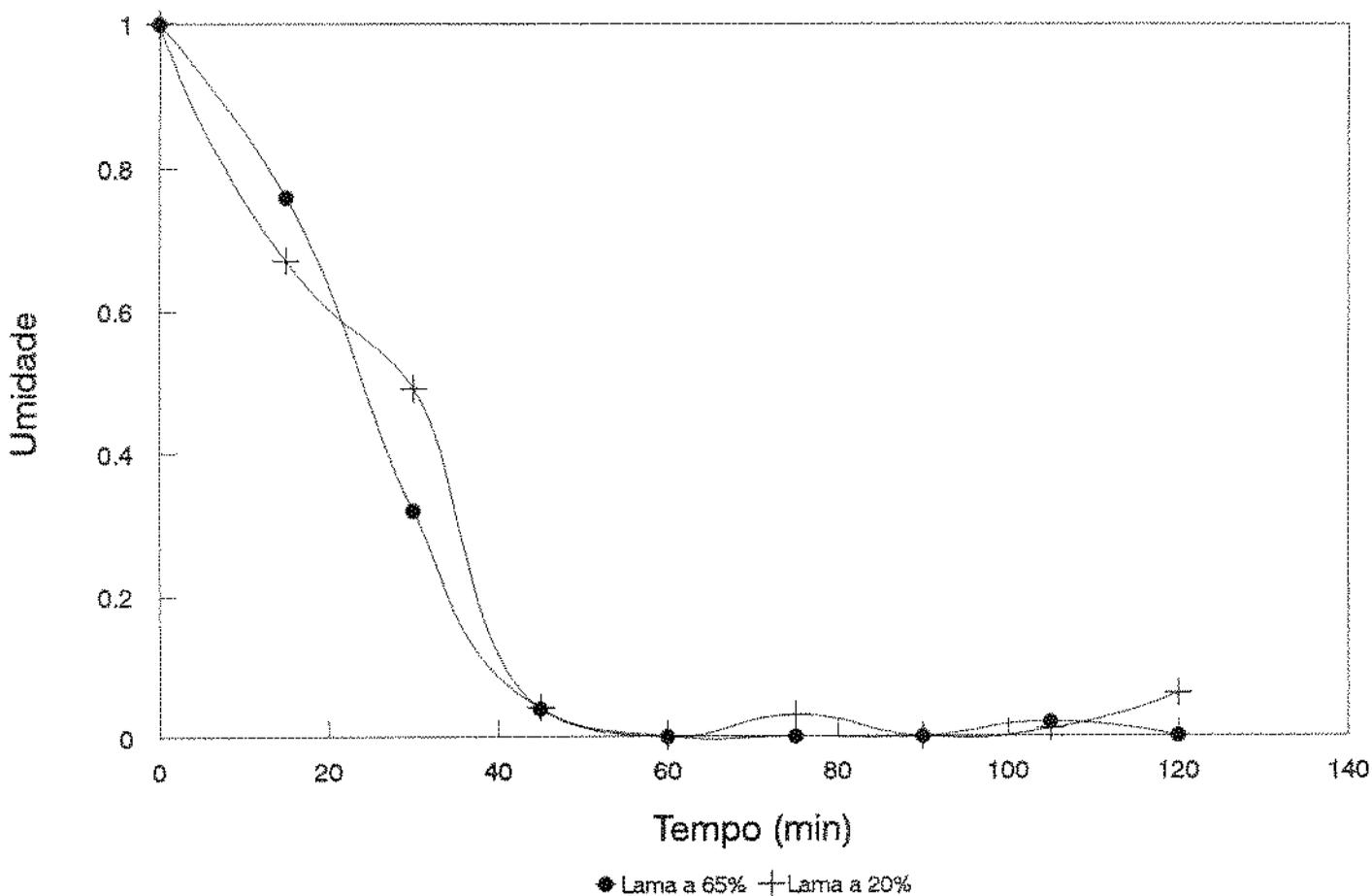


FIGURA 5.1: Curva de Secagem para Suspensões com Porcentagem de Óxido de Ferro de 20 e 65% (p/p).

Para os experimentos de caracterização da lama (item 4.3) foram utilizadas amostras de óxidos de ferro coletadas em datas diferentes, que foram misturados e preparados segundo item 4.2. Esta amostra foi dividida em seis partes originando as amostras denominadas de 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

Todas as amostras seguiram o mesmo procedimento de preparo, descrito no item 4.2.

Os resultados dos testes para a porcentagem de umidade e concentração de selênio (itens 4.3.3 e 4.4, respectivamente), para verificar se houve boa homogeneização nas amostras 1,2,3,4,5 e 6 são apresentados na tabela 5.2. Para a concentração de selênio foram utilizados dois métodos de extração diferentes, sendo o primeiro com ácido nítrico (item 4.4.2.2) e o segundo com hidróxido de sódio (item 4.4.2.3).

TABELA 5.2: UMIDADE E CONCENTRAÇÃO DE SELÊNIO PARA AS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE FERRO 1,2,3,4,5 e 6.

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	UMIDADE _(bu) (%)	EXTRAÇÃO COM HNO ₃	EXTRAÇÃO COM NaOH
1	0.77	0.013	0.010
2	0.79	0.015	0.014
3	0.76	0.021	0.015
4	0.76	0.013	0.008
5	0.75	0.010	0.017
6	0.78	0.010	0.0098

A diferença de concentração de selênio observada, em relação a média das concentrações (tabela 5.2), foi bastante alta. Como já relatado por KATEMAN & PIJPERS (1981), o selênio presente neste tipo de sedimento é o selênio elementar, que é sólido e fica aderido à superfície do óxido de ferro. A dificuldade em homogeneizar-se sólidos (óxido de ferro-selênio) contribuiu para o fato das amostras não serem homogêneas, quanto a concentração de selênio. Antes de ser seca, a lama tem

pH baixo, o que favorece a adsorção de selênio no óxido pelos sítios ativos deste material, não possibilitando a mobilidade do selênio, enquanto presente na lama (BALISTRERI & CHAO, 1987), fato este que também pode favorecer a distribuição heterogênea do selênio no óxido. Sendo assim elas não foram utilizadas para testes de determinação da cinética de extração do selênio.

Em particular as amostras T,C e B foram utilizadas para os testes cinéticos (tabela 5.3), uma vez que valores próximos a estes já foram relatados para a lagoa de decantação do óxido de ferro estudado (MICHELS, 1991).

TABELA 5.3: UMIDADE E CONCENTRAÇÃO DE SELÊNIO EXTRAÍDO COM CIANETO DE POTÁSSIO PARA ALGUMAS AMOSTRAS DE ÓXIDO DE FERRO

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	UMIDADE _(bu) (%)	CONCENTRAÇÃO DE SELÊNIO (%)
1A	0,91	0,013
2A	0,95	0,009
4A	0,69	0,022
5A	0,79	0,023
T	0,75	0,148
C	0,84	0,113
B	0,88	0,056

A umidade das amostras da tabela 5.3, embora não tão uniforme quanto as mostradas na tabela 5.2, foram consideradas aceitáveis, visto o procedimento de preparo utilizado e os valores obtidos, que foram menores que 1%.

A possibilidade de ocorrência de um tampão, quando uma suspensão de óxido de ferro foi preparada, pode ser verificada titulando-se duas suspensões de óxido de ferro a 60 e 10% (p/p), conforme descrito pelo item 4.3.4.

Verificou-se que nenhuma das duas lamas estudadas formaram um tampão na faixa de pH que foi de 3,83 a 11,35, para a suspensão com 10% de óxido de ferro (p/p) e de 3,33 a 12,04, para a suspensão a 60% (p/p), conforme mostrado nas figuras 5.2 e 5.3, respectivamente. As duas lamas descreveram bem uma titulação potenciométrica e mostraram também que na faixa de pH entre 11 e 12 a adição de base influenciou fracamente a mudança de pH. Este fato fez com que nos experimentos cinéticos a faixa de pH escolhida ficasse entre 11-12, uma vez que as suspensões preparadas para o estudo cinético ficaram próximas de 10% (p/p).

O óxido seco apresentou densidade de 2822 Kg/m³. Esta densidade foi obtida através do procedimento descrito no item 4.2.1. A tabela 5.4 ilustra estes resultados.

TABELA 5.4: DENSIDADE DO ÓXIDO DE FERRO SECO (UMIDADE < 1%)

VOLUME LIDO (ml)	PESO DE ÓXIDO (g)	DENSIDADE (Kg/m ³)
15	42,005	2800
35	98,885	2825
40	107,985	2700
50	148,111	2962
MÉDIA	-	2822

A figura 5.4 mostra a relação entre a densidade da suspensão e a massa de óxido de ferro utilizada na sua preparação.

A densidade das suspensões preparadas aumentaram com o aumento da porcentagem de óxido de ferro. No entanto, observa-se pela figura 5.4, que esta relação fugiu da linearidade nas suspensões mais densas.

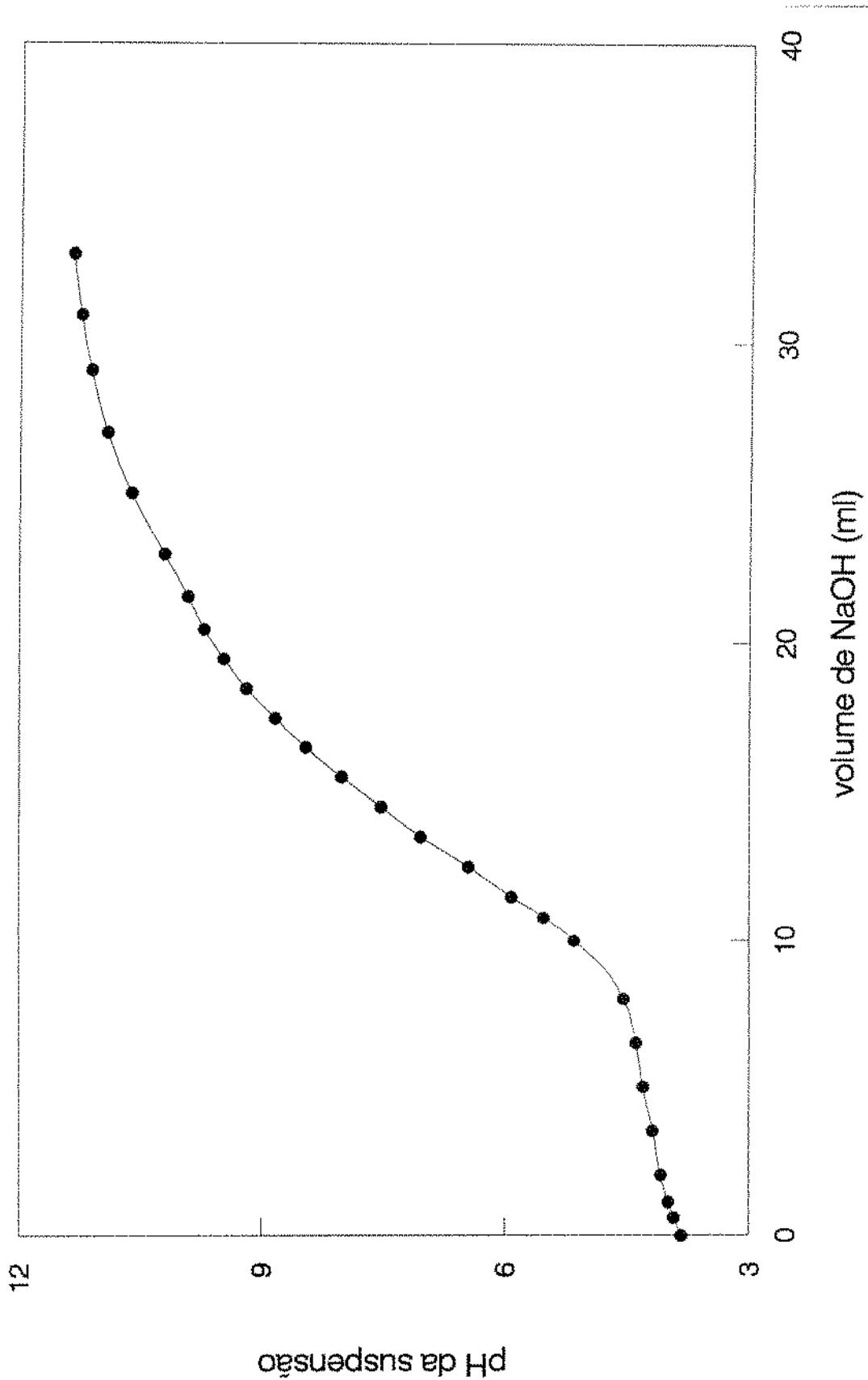


FIGURA 5.2: Curva de Titulação Potenciométrica para uma Suspensão de 10% de Óxido de Ferro (p/p).

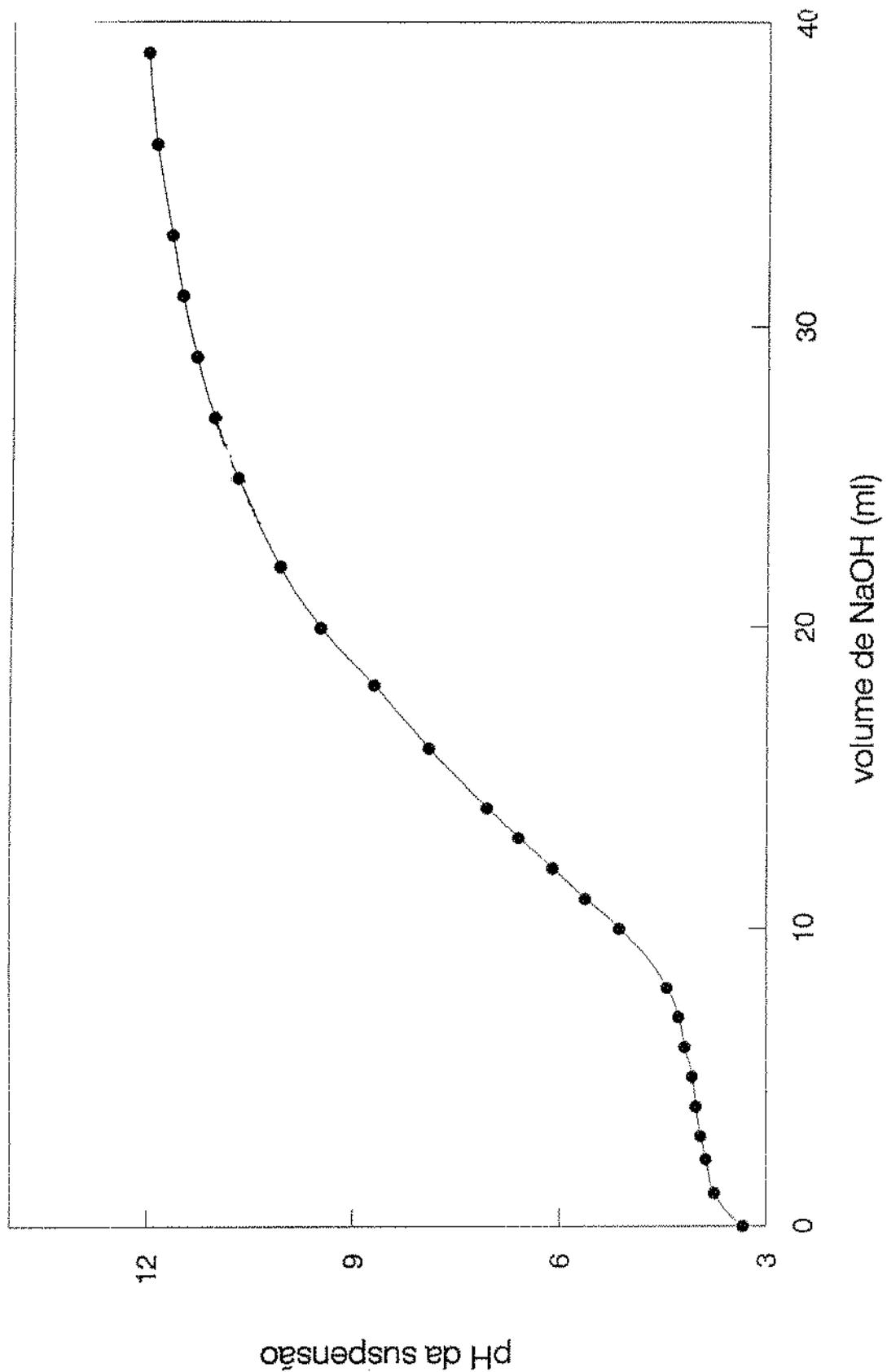


FIGURA 5.3: Curva de Titulação Potenciométrica para uma Suspensão de 60% de Óxido de Ferro (p/p).

TABELA 5.5: VARIACÃO DA DENSIDADE COM A PORCENTAGEM DE ÓXIDO DE FERRO NA SUSPENSÃO

DENSIDADE (Kg/m ³)	1983	1817	1721	1587	1484	1348	1138	1044
% DE ÓXIDO	65,3	59,3	55,3	48,3	42,4	34,1	16,3	7,43

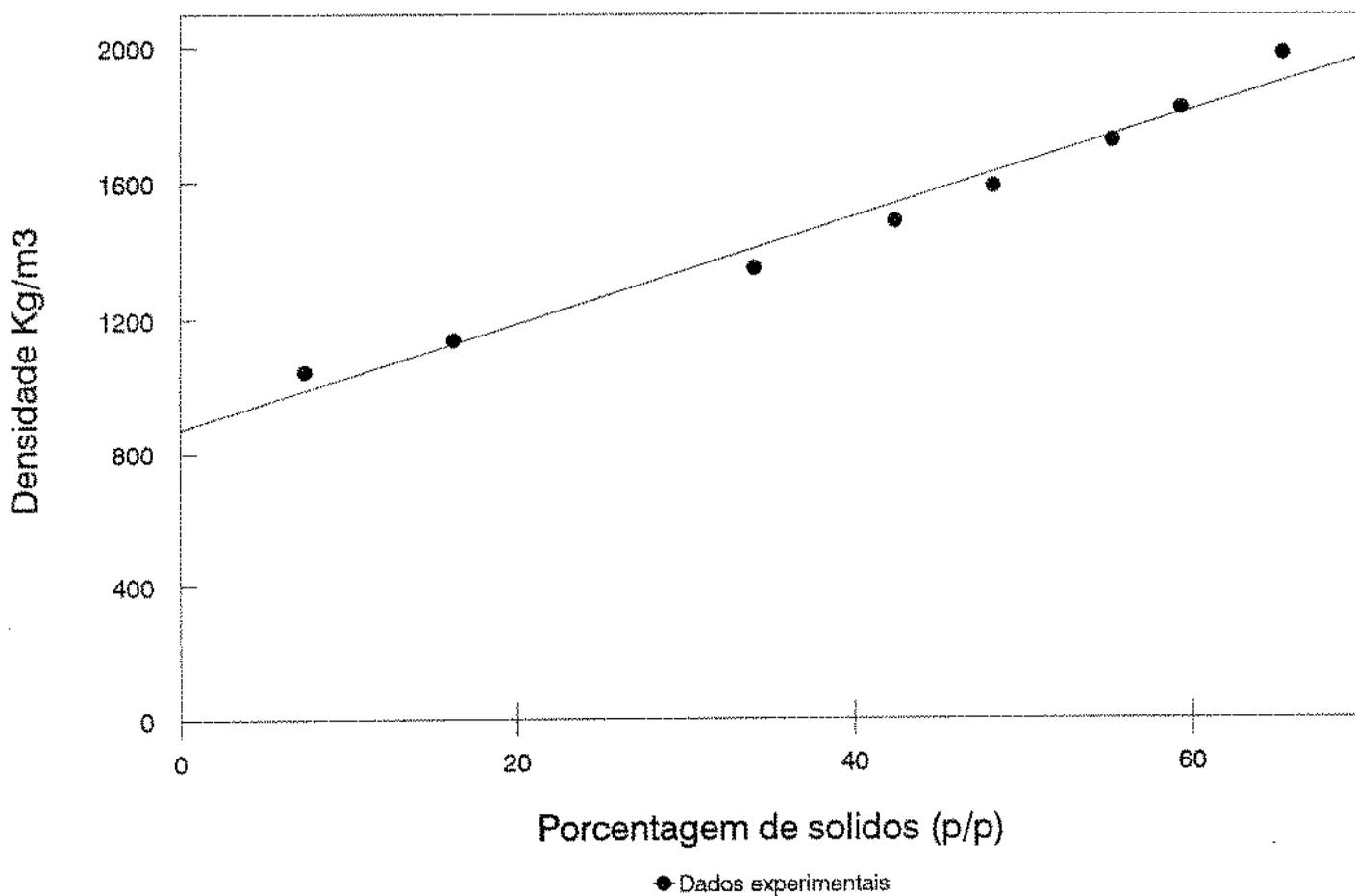


FIGURA 5.4: Influência da Porcentagem de Óxido de Ferro na Densidade de sua Suspensão

5.1.2-Determinação da Porcentagem de Selênio no Óxido de Ferro

As análises de selênio por absorção atômica foram influenciadas pelos métodos de digestão empregados. Na maioria das amostras as digestões com ácido fluorídrico (item 4.4.2.7) e com cianeto de potássio (item 4.4.2.6) foram melhor sucedidas (tabela 5.6). No entanto com ácido fluorídrico os resultados não tiveram boa reprodutibilidade, fato este que pode ser justificado pela formação de compostos voláteis quando ácido fluorídrico reage com selênio (SeF_4 e SeF_6), segundo relatou CUTTER, (1985).

A estabilidade do aparelho de absorção atômica nas análises foi boa, uma vez que a diferença na leitura de uma mesma amostra em duplicata foi menor que 0,1%.

O método de extração com hidróxido de sódio (item 4.4.2.3) não trouxe resultados satisfatórios (tabela 5.6), uma vez que selênio elementar não é solúvel em água e portanto mesmo que o hidróxido de sódio tenha forçado sua desorção, no momento da separação da fase aquosa do óxido de ferro o selênio pode ter sido retido na filtração. Resultados semelhantes foram obtidos quando empregou-se a extração de selênio com nitrato de sódio e hidróxido de sódio (item 4.4.2.4). Neste caso o nitrato teve a função de solubilizar selênio da mesma forma que o ácido nítrico, com o objetivo de facilitar o ajuste do pH, no entanto tal solubilização não ocorreu (tabela 5.6).

Quando optou-se pela digestão com ácido nítrico e posterior ajuste do pH para 11-12 com hidróxido de sódio (item 4.4.2.2), bons resultados foram obtidos. A digestão com ácido nítrico transforma selênio elementar, originalmente contido na lama, em radicais solúveis de selênio (IV) e selênio (VI) (KATEMAN & PIJPERS, 1981), os quais são facilmente adsorvidos pelo óxido de ferro em pH baixo e em contra partida também facilmente desorvidos a pH na faixa de 11-12, o que possibilita

a passagem de selênio para o meio líquido (MURPHY, 1989; GRUEBEL, 1988 e BALISTRIERI & CHAO, 1987) e conseqüentemente sua análise por espectrofotometria de absorção atômica. Neste método contudo houve dificuldade em ajustar-se o pH para a faixa desejada, uma vez que a adição do ácido nítrico levou o pH para valores menores que 1,5 (tabela 5.6).

As digestões com ácido nítrico (item 4.4.2.1) e também com uma mistura de ácidos (item 4.4.2.8,) não deram bons resultados (tabela 5.6 e 5.7, respectivamente). A explicação para tais fracassos está na capacidade de adsorção de selênio pelo óxido de ferro, que chega até a 100% de adsorção, devido a redução do pH pelos ácidos empregados, fato amplamente discutido por MURPHY (1989), GRUEBEL *et alii* (1988) e BALISTRIERI & CHAO (1987).

TABELA 5.6: COMPARAÇÃO ENTRE AS PORCENTAGENS DE SELÊNIO ($\times 10^{-3}$) EXTRAÍDO PELOS MÉTODOS 1, 2, 4, 5, 6 E 7.

AMOSTRA	MÉTODO 1	MÉTODO 2	MÉTODO 4	MÉTODO 5	MÉTODO 6	MÉTODO 7
1A	2,342	11,940	5,818	13,221	21,250	21,345
3A	1,819	11,990	7,663	10,188	18,713	17,812
4A	7,098	16,830	5,987	22,290	25,420	15,031
5A	7,129	18,825	5,093	22,988	23,400	15,620

MÉTODO 1: Extração com ácido nítrico (4.4.2.1);

MÉTODO 2: Extração com ácido nítrico e hidróxido de sódio (4.4.2.2);

MÉTODO 4: Extração com nitrato e hidróxido de sódio (4.4.2.4);

MÉTODO 5: Extração com cianeto de potássio à quente (4.4.2.5);

MÉTODO 6: Extração com cianeto à quente com pH elevado (4.4.2.6);

MÉTODO 7: Extração com ácido fluorídrico (4.4.2.7).

Comparando-se o processo de adsorção, observado quando utilizou-se ácido nítrico para extrair selênio, com o processo de desorção, causado pela extração com hidróxido de sódio, pode-se notar que na maioria das análises feitas (tabela 5.8) a desorção extraiu mais selênio que a adsorção.

O único caso onde a porcentagem de selênio extraído foi maior para o método de extração com ácido nítrico (adsorção) do que com hidróxido de sódio (desorção) foi na amostra 5. Este fato pode ter ocorrido devido a falta de homogeneidade na amostra, conforme já discutido no item 5.1.1 e mostrado na tabela 5.2, variação esta que pode então enganosamente inverter a afirmação de que o processo de desorção extrai mais do que o processo de adsorção.

TABELA 5.7: COMPARAÇÃO ENTRE AS PORCENTAGENS DE SELÊNIO EXTRAÍDO ($\times 10^{-3}$) POR TRÊS MISTURA DE ÁCIDOS.

AMOSTRA	MISTURA A	MISTURA B	MISTURA C
1	14,048	19,639	4,116
3	15,874	17,584	1,393
5	1,402	8,393	não detectado

MISTURA A: Ácidos nítrico e sulfúrico;
MISTURA B: Ácidos perclórico e sulfúrico;
MISTURA C: Ácidos nítrico e perclórico.

TABELA 5.8: COMPARAÇÃO ENTRE AS PORCENTAGENS DE SELÊNIO EXTRAÍDO ($\times 10^{-3}$) PELOS MÉTODOS 3 E 1.

AMOSTRA	MÉTODO 3	MÉTODO 1
1	13,22	10,39
2	15,43	14,28
3	20,84	14,85
4	13,10	8,13
5	9,98	17,33
6	10,01	9,81

MÉTODO 3: Extração com hidróxido de sódio (4.4.2.3);
MÉTODO 1: Extração com ácido nítrico (4.4.2.1).

Combinando-se a extração pelo cianeto com hidróxido de sódio, conseguiu-se aumentar a extração de selênio do óxido de ferro em relação a extração feita só com hidróxido de sódio

(item 4.4.2.3). Estes resultados podem ser visualizados na tabela 5.9.

TABELA 5.9: COMPARAÇÃO ENTRE AS PORCENTAGENS DE SELÊNIO EXTRAÍDO ($\times 10^{-3}$) PELOS MÉTODOS 3 E 5.

AMOSTRA	MÉTODO 3	MÉTODO 5
2	8,445	22,290
4	6,198	22,988
4A	15,430	18,125
5A	13,100	18,765

MÉTODO 3: Extração com hidróxido de sódio (4.4.2.3);

MÉTODO 5: Extração com cianeto à quente (4.4.2.5).

Todos os dois métodos citados na tabela 5.9 tiveram boa reprodutibilidade e uma metodologia sem obstáculos na execução. A principal vantagem em utilizar-se o método 5 está na faixa de números de oxidação do selênio que este método pode extrair, ou seja, selenetos (Se^{-2}) e selênio elementar. Segundo BORTOLUZZI & MICHELS (1990) estes são os números de oxidação mais prováveis de serem encontrados, enquanto o método 3 abrange os selenitos (Se^{+4}) e os selenatos, que podem estar na lama estudada, só que em menor quantidade, devido as características redutoras da mesma. As desvantagens observadas em relação ao método 3 foram aumento da toxicidade do reagente empregado (cianeto de potássio) e a metodologia mais trabalhosa.

A diferença em utilizar-se como solubilizador o hidróxido de sódio (método 3) ou o cianeto de potássio (método 5) ficou clara na porcentagem extraída (tabela 5.9) e evidenciou também que, o selênio estava na forma de seleneto ou selênio elementar, que segundo ULLMANN (1931) são formas extraídas pelo cianeto de potássio a quente.

Em todas as análises feitas pelo método de digestão com cianeto a quente com pH elevado (item 4.4.2.6), obteve-se boa

estabilidade nas leituras pelo espectrofotômetro e também pouca variação nas repetições, não atingindo valores superiores a 10%. Quando o método de digestão com ácido fluorídrico foi empregado (tabela 5.10), obteve-se concentrações maiores que as obtidas pelo método do cianeto citado acima. A estabilidade na análise por espectrofotometria levou à pouca diferença na leitura, no entanto quando tratou-se das repetições para uma mesma amostra este método registrou variação de até 30%.

O método 6 apresentado na tabela 5.10 foi a junção dos métodos 3 e 5, que agora pode então abranger todos os números de oxidação do selênio, fato este que possibilitou uma maior extração de selênio das amostras de óxido de ferro estudadas (4A e 5A).

A vantagem do método 6 em relação ao método 7 foi a reprodutibilidade das análises e a metodologia de execução que se mostrou mais rápida e barata, devido ao tipo de reagente utilizado e o cadinho empregado que foi de platina.

Para a extração de selênio do óxido de ferro estudado foi escolhido o método de extração com cianeto de potássio à quente com pH elevado (item 4.4.2.6) devido as suas vantagens já apresentadas em relação aos outros métodos de extração testados.

Amostras de óxido de ferro coletadas na lagoa de decantação (item 4.1) e conservadas em temperatura ambiente por mais de 3 anos foram divididas em duas partes, uma a superior e outra a inferior. Estas duas partes foram homogeneizadas e analisadas segundo o item 4.4.2.6, onde constatou-se que a parte superior das amostras estudadas tiveram uma porcentagem de selênio maior que as da parte inferior, caracterizando uma tendência a volatilização.

Um fato parecido com o citado acima aconteceu numa pilha de óxido de ferro retirada do primeiro compartimento da lagoa

da lagoa de decantação. Esta pilha reposou por aproximadamente 5 meses no sol, onde retirou-se algumas amostras. Segundo BORTOLUZZI *et alii* (1990) o local de onde foi retirada esta pilha deveria conter ao redor de 0,18% de selênio, no entanto as análises feitas pelo método 6 mostraram porcentagens de selênio ao redor de 0,022%, fato que também indicou a sublimação do selênio.

TABELA 5.10: COMPARAÇÃO ENTRE AS PORCENTAGENS DE SELÊNIO EXTRAÍDO ($\times 10^{-3}$) PELOS MÉTODOS 6 E 7.

AMOSTRA	MÉTODO 6	MÉTODO 7
1A	21,250	21,226
4A	25,420	15,247
5A	23,400	15,620
B	56,100	57,300
C	113,10	84,500
T	148,20	154,40

MÉTODO 6: Extração com cianeto à quente com pH elevado (4.4.2.6);

MÉTODO 7: Extração com ácido fluorídrico (4.4.2.7).

A análise por espectrofotometria de ultravioleta com 3,3'-diaminobenzidina, não deu bons resultados devido a dificuldade de ajuste de pH e desenvolvimento de cor, nas faixas requeridas pelo método descrito por CHENG (1956).

5.2-Cinética de Extração de Selênio

Os experimentos cinéticos geraram bons resultados. O aumento da temperatura influenciou positivamente a extração de selênio do óxido de ferro, assim como a concentração de cianeto empregada (porcentagem de excesso). Os comportamentos descritos acima foram observados para todas as concentrações iniciais de selênio no óxido de ferro (figuras 5.5, 5.6 e 5.7).

A porcentagem de excesso de cianeto não aumentou significativamente a porcentagem final de selênio extraído, apenas aumentou a velocidade inicial da reação, para a temperatura de 80°C (figuras 5.8, 5.9, 5.10). Para as amostras C (0,113% de selênio) e B (0,056% de selênio) o aumento da extração final de selênio com o excesso de cianeto (figuras 5.9 e 5.10, respectivamente) levou à uma diferença superior a observada na amostra T (0,148% de selênio, figura 5.8). O excesso de cianeto aumentou a porcentagem de selênio extraído significativamente para os tempos de 15 à 50 min, diminuindo gradativamente para os outros tempos.

A porcentagem de selênio extraído chegou 99,32% quando a temperatura foi de 80°C, excesso de cianeto de 1100% e concentração inicial de selênio na amostra foi de 0,148% (figura 5.5, tabela 5.11). Para uma amostra de óxido de ferro contendo 0,113% de selênio conseguiu-se extrair 97,70% (figura 5.6, tabela 5.12), enquanto que numa amostra com 0,056% de selênio a extração foi de 90,18% (figura 5.7, tabela 5.13), utilizando-se também de temperatura de 80°C.

Estudando a extração de selênio para as mesmas amostras citadas, nas temperaturas de 60, 40 e 25°C, observou-se que a porcentagem extraída diminui gradativamente, atingindo um valor mínimo de 29,73%, quando empregou-se temperatura de 25°C para a amostra C (0,113% de selênio, figura 5.5), sendo que para isso o tempo máximo de reação usado foi de 120 minutos (tabela 5.12).

A adição de cianeto através de uma solução possibilitou pesar-se uma quantidade oito vezes maior do que a necessária para o experimento, sendo que a massa de água também acompanhou a mesma proporção. Este procedimento facilitou o controle da temperatura desta solução, o conhecimento do ponto inicial da reação e aumentou a precisão do excesso de cianeto.

O pH foi monitorado em cada amostra esporadicamente, sendo que a faixa de pH desejada (11-12) foi respeitada em todas as medições.

No tempo de reação de 5 minutos houve uma influência mais significativa do tempo de filtração, que variou de 1,0 a 1,5 min, embora alguns cuidados foram tomados como utilizar papel de filtração rápida para a separação do óxido de ferro e uma segunda filtração com papel de filtração lenta para separar o restante das partículas de óxido de ferro. Esta segunda filtração quando foi feita com papel de filtração média causou uma alta instabilidade no espectrofômetro de absorção atômica, mudando a coloração da chama.

Analisando a extração de selênio para uma mesma temperatura nas três concentrações iniciais, observou-se que para todas as temperaturas a extração aumentou com o aumento da quantidade inicial de selênio no óxido de ferro (Apêndice A), para tempo maior que 60 minutos. A medida que diminui a temperatura aumenta a diferença entre as curvas de extração, evidenciando o aumento da influência da concentração inicial de selênio no óxido de ferro para as temperaturas mais baixas. Esta afirmação foi contrariada no tempo de 5 min, fato que pode ser justificado pelo erro experimental causado pelo tempo de filtração elevado em relação ao tempo de reação (5 min).

TABELA 5.11: PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO DE ÓXIDO DE FERRO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA ÓXIDO DE FERRO CONTENDO 0,148% DE SELÊNIO (AMOSTRA T).

SELÊNIO EXTRAÍDO (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)					
		5	15	30	50	80	120
	80	41,21	59,59	75,94	86,35	93,92	99,32
	60	18,78	43,31	60,47	68,71	80,13	89,39
	40	17,30	30,00	46,32	47,97	54,25	55,07
	25	13,65	21,42	29,05	32,77	37,77	41,69

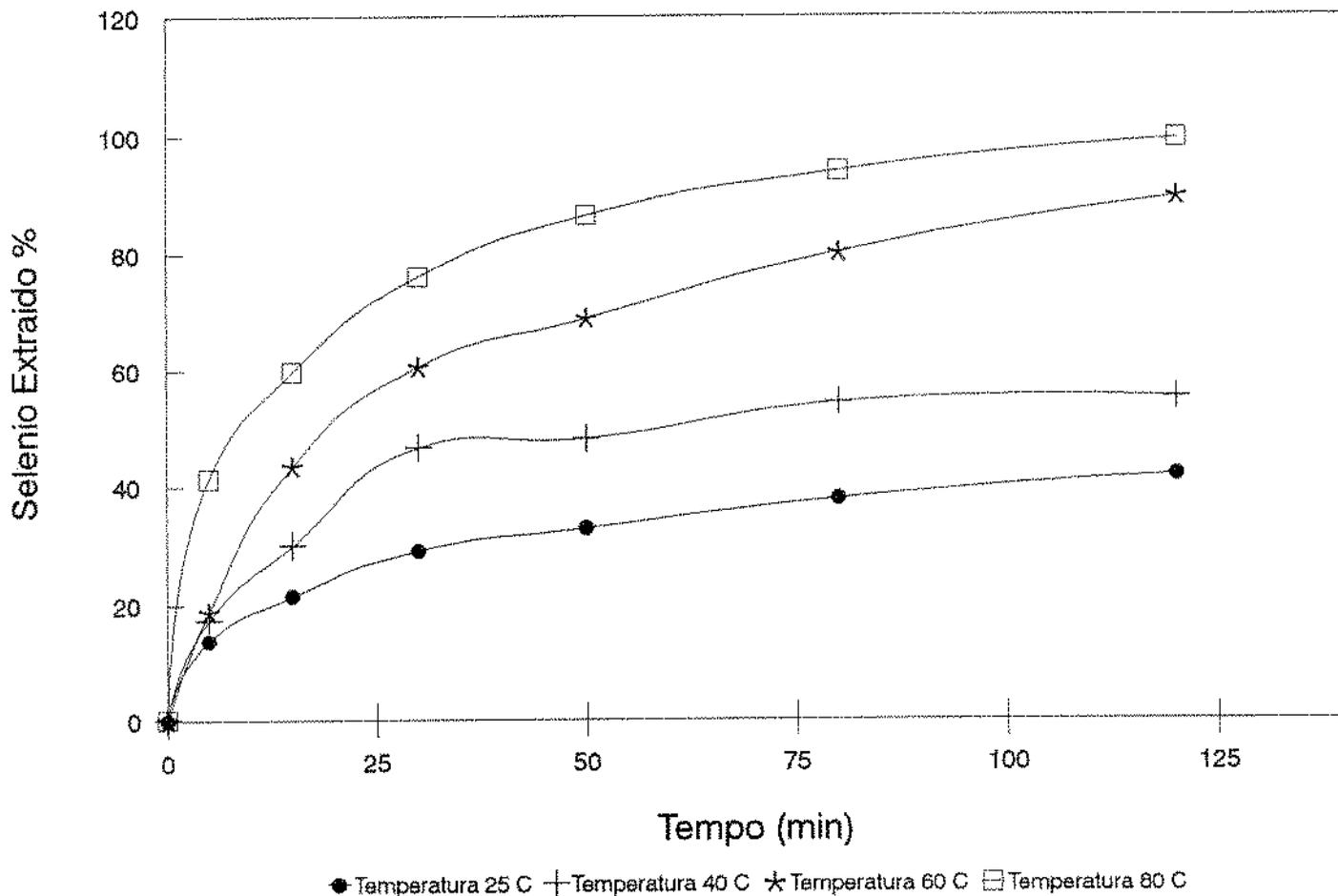


FIGURA 5.5: Influência da Temperatura na Extração de Selênio de Óxido de Ferro - Amostra T (0,148% de selênio)

TABELA 5.12: PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO DE ÓXIDO DE FERRO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA ÓXIDO DE FERRO CONTENDO 0,113% DE SELÊNIO (AMOSTRA C).

	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)					
		5	15	30	50	80	120
SELÊNIO EXTRAÍDO (%)	80	40,97	56,64	73,81	84,34	92,57	97,70
	60	31,68	41,68	48,50	54,96	67,08	72,43
	40	21,06	26,02	26,11	38,50	44,07	45,31
	25	9,94	19,30	20,62	22,39	26,11	29,73

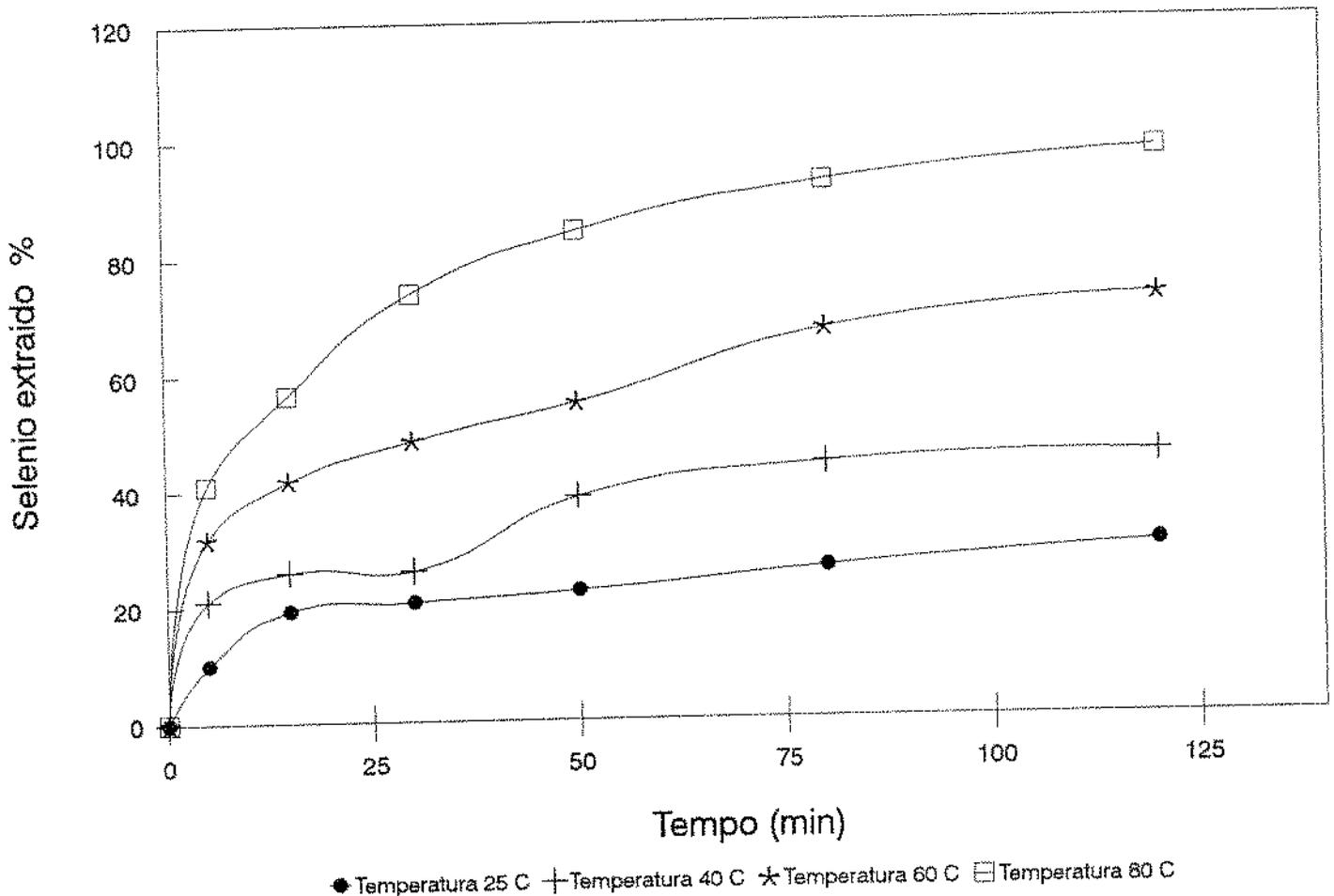


FIGURA 5.6: Influência da Temperatura na Extração de Selênio de Óxido de Ferro - Amostra C (0,113% de Selênio)

TABELA 5.13: PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO DE ÓXIDO DE FERRO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA ÓXIDO DE FERRO CONTENDO 0,056% DE SELÊNIO (AMOSTRA B).

SELÊNIO EXTRAÍDO (%)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (min)					
		5	15	30	50	80	120
	80	35,89	55,00	77,68	79,46	85,71	90,18
	60	29,38	40,89	52,68	57,18	63,39	72,68
	40	24,28	29,28	34,28	35,89	36,78	37,50
	25	14,21	14,21	24,28	31,78	31,78	30,89

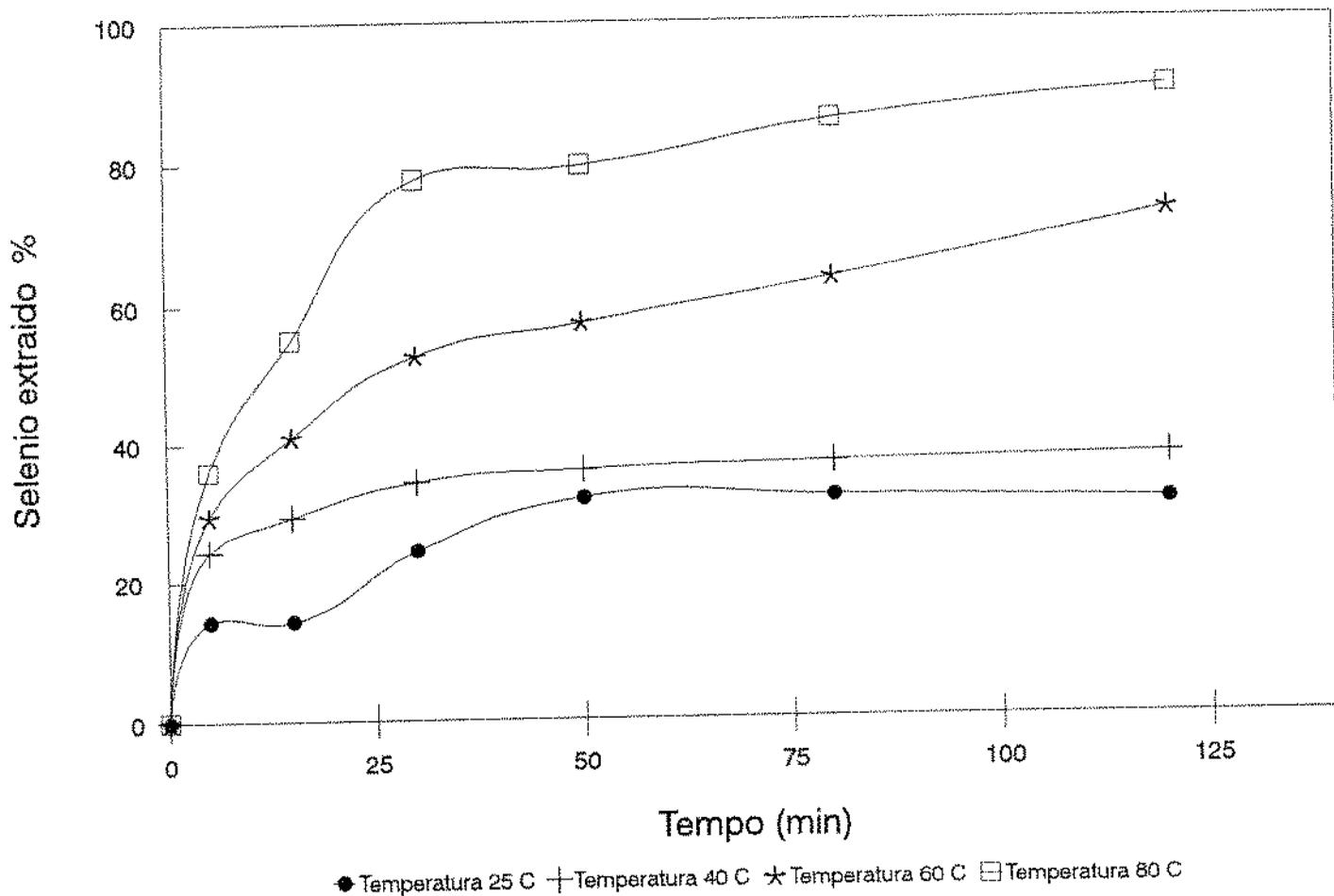


FIGURA 5.7: Influência da Temperatura na Extração de Selênio de Óxido de Ferro - Amostra B (0,056% de Selênio)

TABELA 5.14: PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO EM FUNÇÃO DO EXCESSO DE CIANETO PARA A AMOSTRA T (0,148% DE SELÊNIO)

TEMPO DE REAÇÃO	PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO		
	EXCESSO DE 360%	EXCESSO DE 1100%	EXCESSO DE 3670%
5	38,92	41,21	43,22
15	48,72	59,59	65,34
30	62,57	75,94	87,58
50	79,20	86,35	94,57
80	90,02	93,92	98,41
120	99,01	99,32	99,40

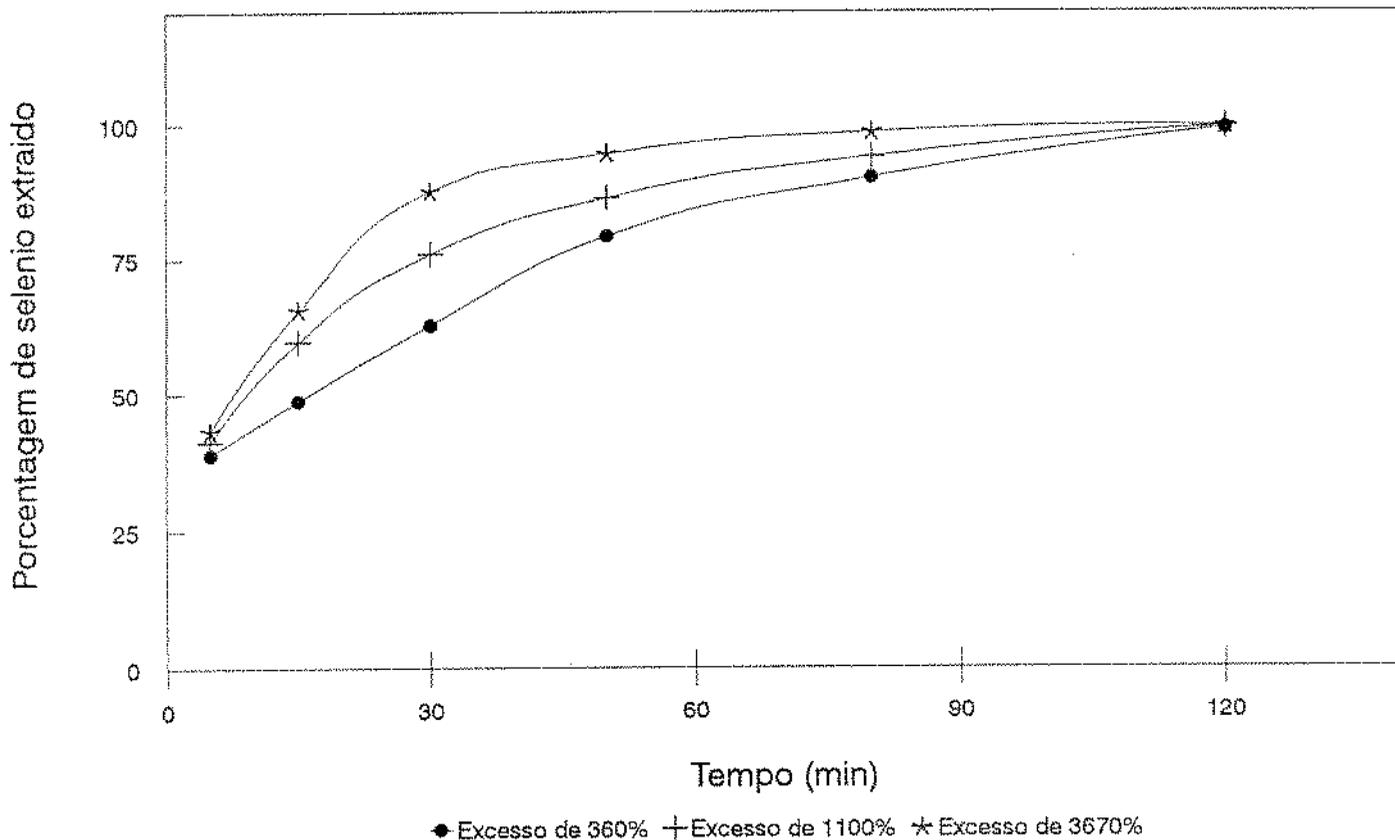


FIGURA 5.8: Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto de Potássio para Amostra T.

TABELA 5.15: PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO EM FUNÇÃO DO EXCESSO DE CIANETO PARA A AMOSTRA C (0,113% DE SELÊNIO)

TEMPO DE REAÇÃO	PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO		
	EXCESSO DE 360%	EXCESSO DE 1100%	EXCESSO DE 3670%
5	32,35	40,97	42,50
15	40,24	56,64	70,70
30	58,23	73,81	85,09
50	77,56	84,34	93,98
80	88,43	92,57	95,64
120	96,78	97,70	98,04

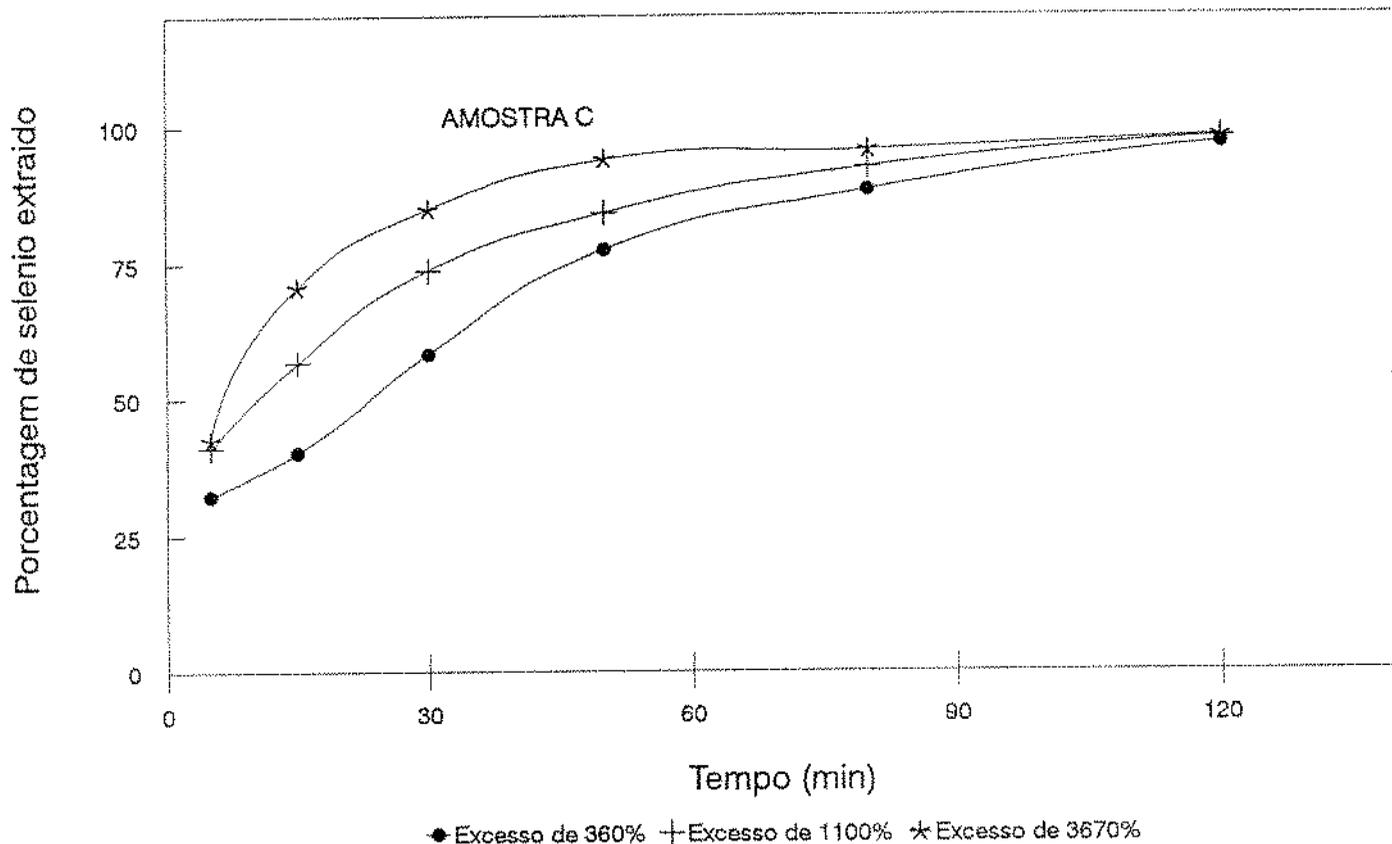


FIGURA 5.9: Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto de Potássio para Amostra C.

TABELA 5.16: PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO EM FUNÇÃO DO EXCESSO DE CIANETO PARA A AMOSTRA B (0,056% DE SELÊNIO)

TEMPO DE REAÇÃO	PORCENTAGEM DE SELÊNIO EXTRAÍDO		
	EXCESSO DE 360%	EXCESSO DE 1100%	EXCESSO DE 3670%
5	32,45	35,89	40,21
15	43,39	55,00	65,96
30	60,34	72,68	81,41
50	71,67	79,46	87,08
80	82,81	85,71	89,45
120	90,17	90,18	91,23

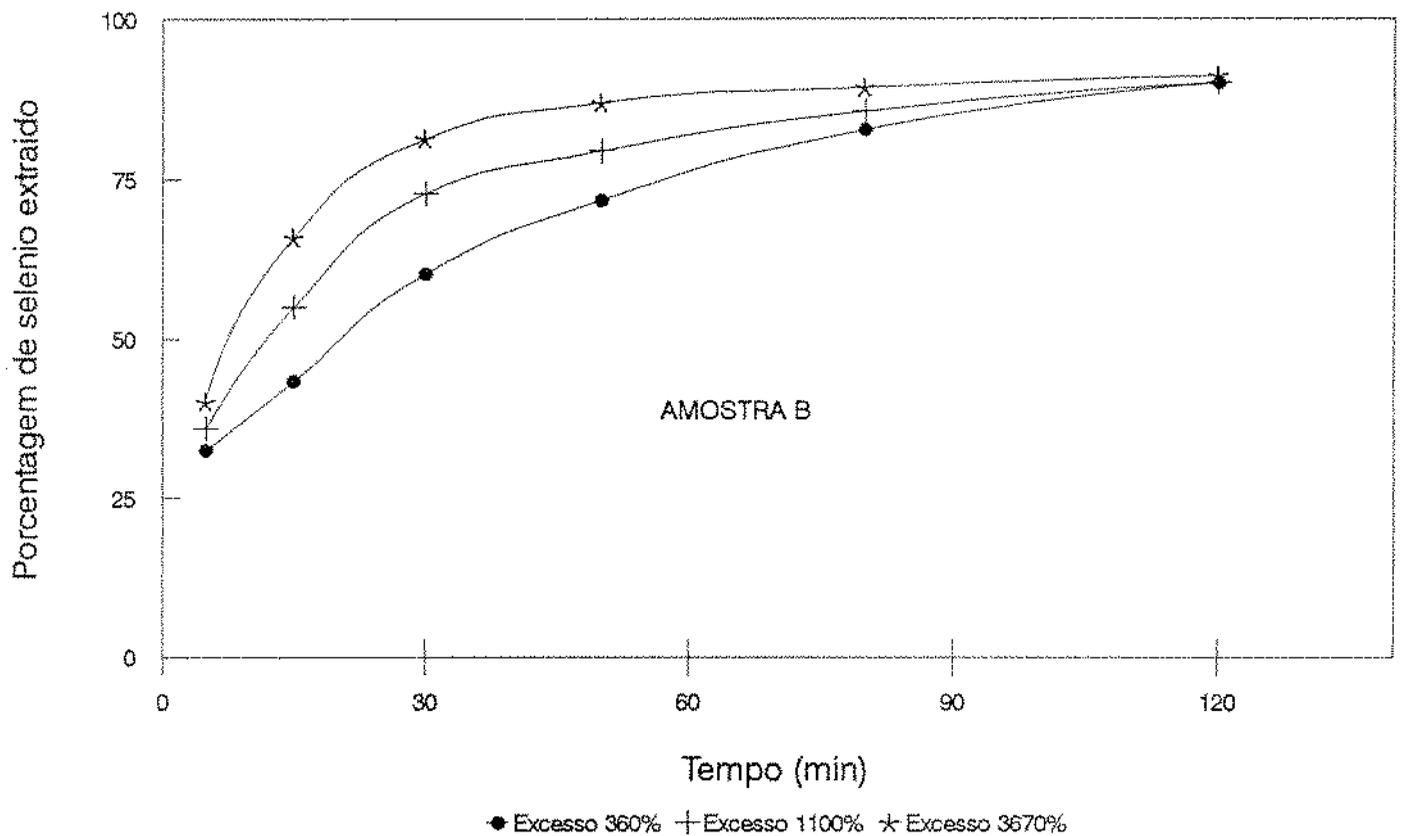


FIGURA 5.10: Porcentagem de Selênio Extraído em Função do Excesso de Cianeto de Potássio para Amostra B.

A modelagem das curvas experimentais mostradas nos gráficos 5.5, 5.6 e 5.7, foram feitas testando-se vários modelos de curvas teóricas.

Os modelos testados foram os seguintes:

$$y = a + b \log x \quad (5.1)$$

$$y = ax^b \quad (5.2)$$

$$y = a + b \ln(x+1) \quad (5.3)$$

$$y = \frac{ax}{(1+bx)} \quad (5.4)$$

Nas equações acima a e b representaram constantes, enquanto x representou o tempo de reação e y o adimensional de concentração. Para a modelagem matemática este adimensional foi definido como:

$$X_s = \frac{(Se_0 - Se_L)}{Se_0} \quad (5.5)$$

X_s = adimensional de concentração

Se_0 = concentração inicial de selênio na amostra (%)

Se_L = concentração de selênio extraída (%)

Todas as curvas foram testadas, para os modelos acima, sempre objetivando obter o melhor coeficiente de correlação (r^2). Escolhido o melhor modelo, este foi então derivado para encontrar-se as tangentes para cada ponto experimental dessas curvas, com a finalidade de obter-se o modelo cinético que descreva a velocidade de reação para cada amostra, em função do tempo e da temperatura, conforme procedimento descrito por LEVENSPIEL, 1956.

Os coeficientes para os modelos testados foram obtidos pelo software MATLAB, conforme descrito no item 4.5.4. Os programas de execução para as equações 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 estão descritos nos apêndices B₁, B₂, B₃ e B₄, respectivamente.

Bons resultados foram obtidos quando correlacionou-se as curvas com a equação 5.1. O coeficiente de correlação mais baixo para este modelo foi de 0,8373, para a amostra B na temperatura de 20°C e o mais alto de 0,9985 para a amostra T, na temperatura de 60°C.

Os modelos propostos pelas equações 5.2 e 5.4 foram descartados em vista do baixo coeficiente de correlação obtido para a maioria das curvas.

O modelo descrito pela equação 5.3 foi o que melhor se ajustou as curvas experimentais (figuras 5.11, 5.12 e 5.13). O melhor coeficiente obtido foi de 0,9967 para a amostra T na temperatura de 80°C e o pior foi de 0,9101, para a amostra B na temperatura de 40°C. As constantes a e b , bem como os coeficientes de correlação para esta equação estão mostrados na tabela C₁ do apêndice C.

Devido aos bons resultados obtidos da equação 5.3, este modelo foi utilizado para obter-se a linearização das curvas experimentais.

Com o objetivo de conhecer-se a cinética de extração de selênio de óxido de ferro, testou-se os modelos de velocidade a seguir:

$$\frac{dX_s}{dt} = KSe_o^a(1-X_s)^a \quad (5.6)$$

$$\frac{dX_s}{dt} = KSe_L^n \quad (5.7)$$

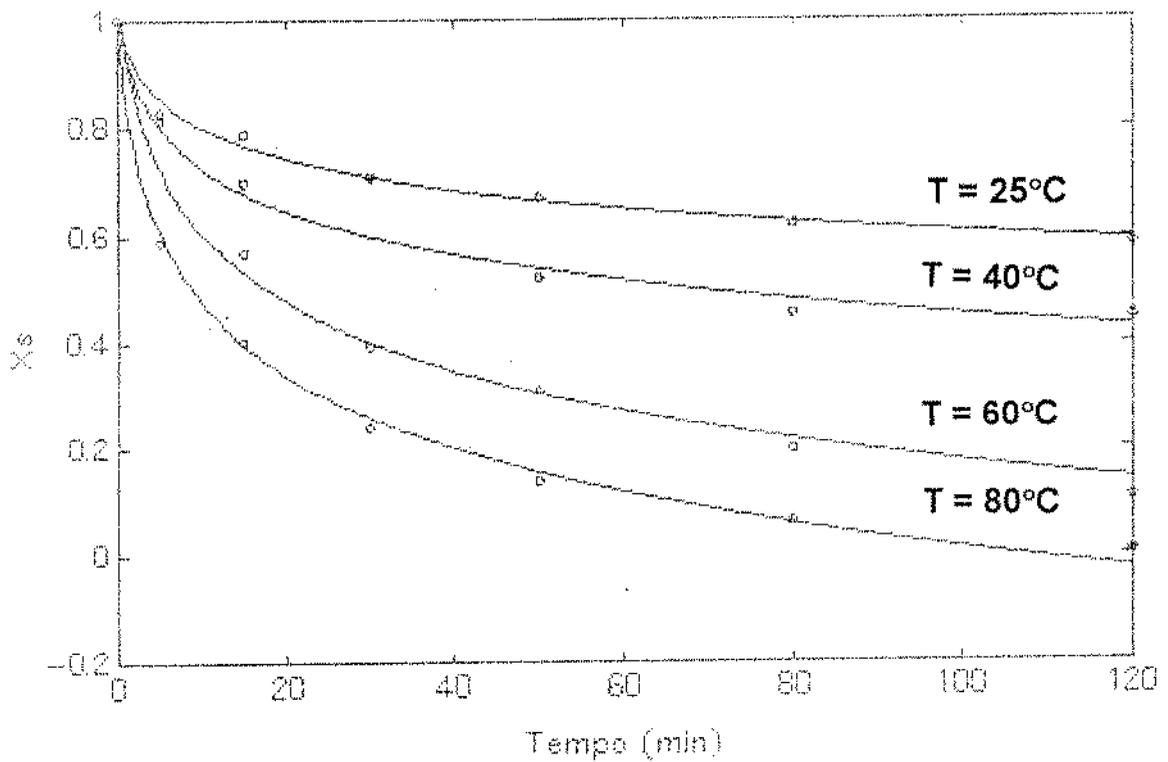


FIGURA 5.11: Comparação Entre os Pontos Experimentais e a Curva Obtida pelo Modelo Descrito pela Equação 5.3, para a Amostra T (0,148% de selênio).

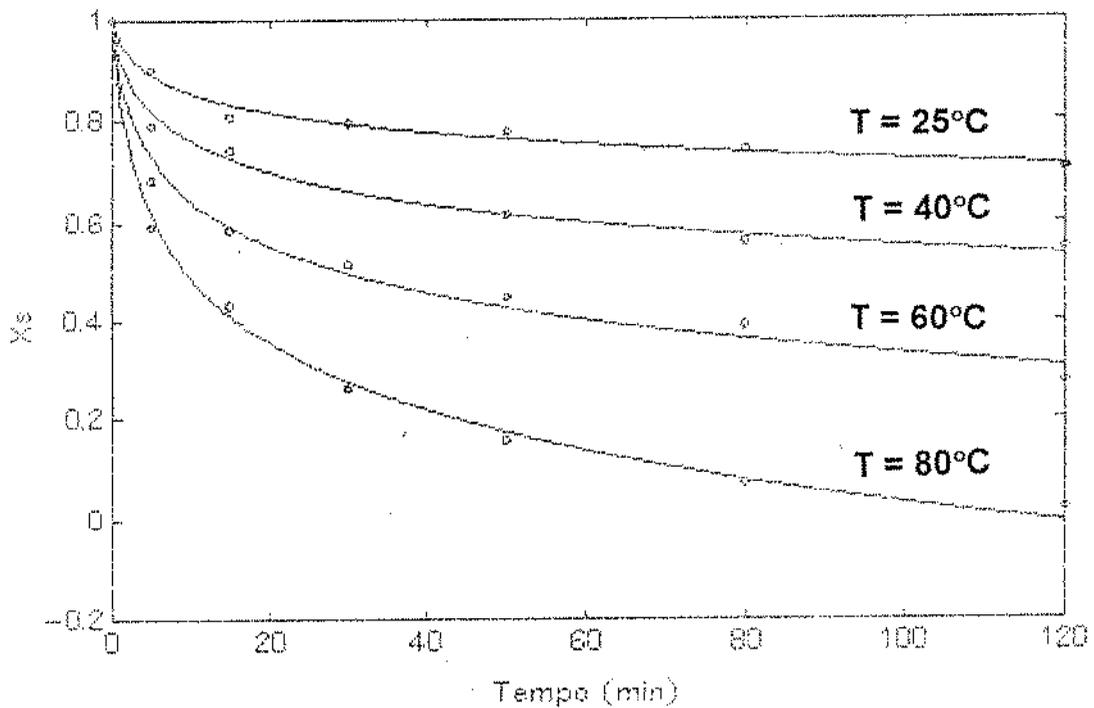


FIGURA 5.12: Comparação Entre os Pontos Experimentais e a Curva Obtida pelo Modelo Descrito pela Equação 5.3, para a Amostra C (0,113% de Selênio).

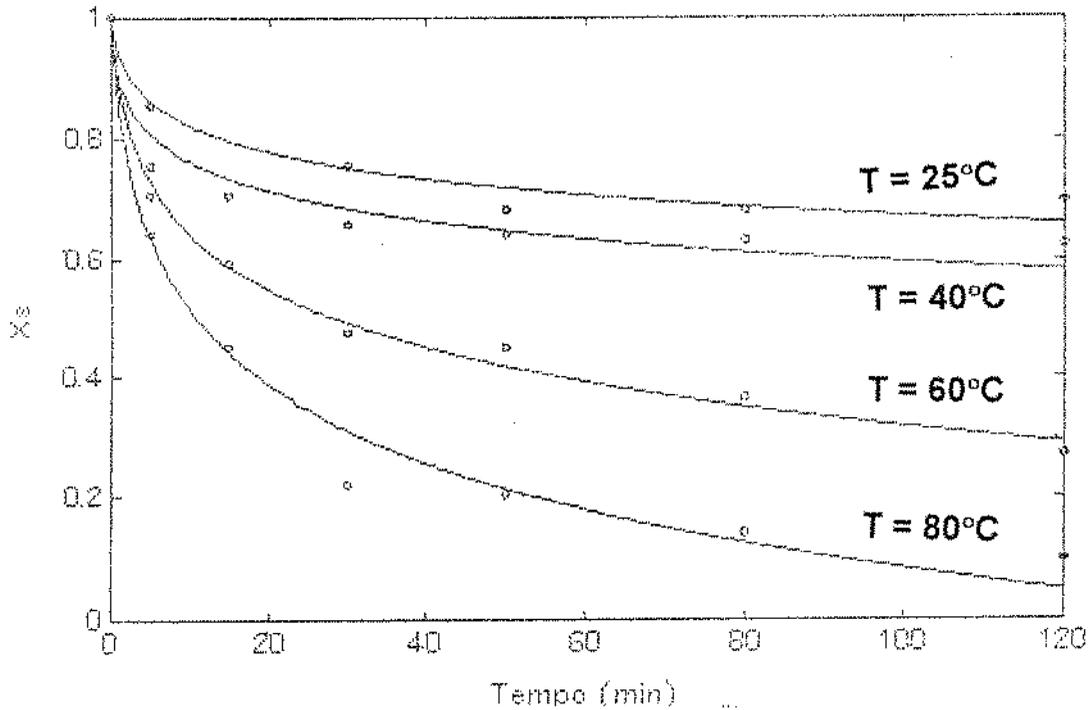


FIGURA 5.13: Comparação Entre os Pontos Experimentais e o Modelo Descrito pela Equação 5.3, para a Amostra B (0,056% de Selênio).

$$\frac{dX_s}{dt} = \frac{K_1 X_s}{(1 + K_2 X_s)} \quad (5.8)$$

onde n e a representaram a ordem de reação, X_s o adimensional para a concentração (equação 5.5) e K , K_1 e K_2 constantes de velocidade.

Linearizou-se os modelos propostos pelas equações 5.6, 5.7 e 5.8 obtendo-se as seguintes expressões:

$$\text{Log}\left(\frac{dX_s}{dt}\right) = \text{Log}(K \text{Se}_0^a) + a \text{Log}(1 - X_s) \quad (5.9)$$

$$\text{Log}\left(\frac{dX_s}{dt}\right) = \text{Log}K + n \text{Log}[\text{Se}] \quad (5.10)$$

$$\frac{1}{\left(\frac{dX_s}{dt}\right)} = \frac{K_2}{K_1} + \frac{1}{K_1 X_s} \quad (5.11)$$

O objetivo desta etapa do trabalho foi também obter o melhor coeficiente de correlação para as retas definidas pelas equações acima. Foram obtidos com o software MATLAB as constantes e o coeficiente de correlação para cada curva.

O modelo descrito pela equação 5.6 e linearizado pela equação 5.9 foi o que melhor se adaptou aos dados experimentais. O modelo genérico (equação 5.7) linearizado pela equação 5.10 teve também bons resultados, mas não foi melhor que o modelo descrito pela equação 5.6.

A equação 5.8 foi totalmente rejeitada devido aos baixos coeficientes de correlação obtidos. Os coeficientes de correlação para as equações 5.6, 5.7 e 5.8 em cada temperatura estudada estão listados na tabela D1 do apêndice C.

A equação escolhida para descrever a extração de selênio em função do tempo para cada temperatura foi o descrito pela equação 5.6, como pode ser observado nas figuras 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19. Os valores das constantes de velocidade de extração de selênio e as respectivas ordem de reação estão listados na TABELA 5.17 e 5.17, respectivamente.

Observou-se pela tabela 5.17 que a constante de velocidade aumentou 98,70% quando a temperatura da amostra T aumentou de 40 para 80°C. Aumento da mesma magnitude também foi observado na amostra B, para a mesma variação de temperatura, porém, no caso da amostra C, o aumento da constante de velocidade de reação foi de 45%

TABELA 5.17: CONSTANTES DE VELOCIDADE DE EXTRAÇÃO DE SELÊNIO DE ÓXIDO DE FERRO - EQUAÇÃO 5.6.

	CONSTANTES ($K_{Se_0} \times 10^{-3}$) (min^{-1})			
	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)			
AMOSTRA	80	60	40	25
T	+2,275	+1,488	+0,261	+0.0338
C	+1,382	+0,358	+0,0668	+0.0179
B	+1,737	+0,457	+0,0228	+0,0213

obs.: $[K]=\text{min}^{-1}$ (g de óxido de ferro/ g selênio na amostra)

TABELA 5.18: ORDENS DE REAÇÃO DE EXTRAÇÃO DE ÓXIDO DE FERRO - EQUAÇÃO 5.6.

	ORDEM DE REAÇÃO			
	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)			
AMOSTRA	80	60	40	25
T	-3,1369	-2,2680	-2,7007	-3,4852
C	-3,5493	-3,4903	-3,3730	-2,8795
B	-3,0098	-3,2372	-3,9995	-3,1902

A tabela 5.18 mostrou que a ordem de reação, à excessão da amostra B a 40°C , variou entre 2 e 3,5. Esta variação, como também a variação da constante de velocidade de reação, indicam que, apesar das amostras terem sido coletadas na mesma lagoa de decantação, o número de oxidação do selênio não era homogêneo ou uniforme nas amostras, o que pode ter influenciado sua cinética de extração.

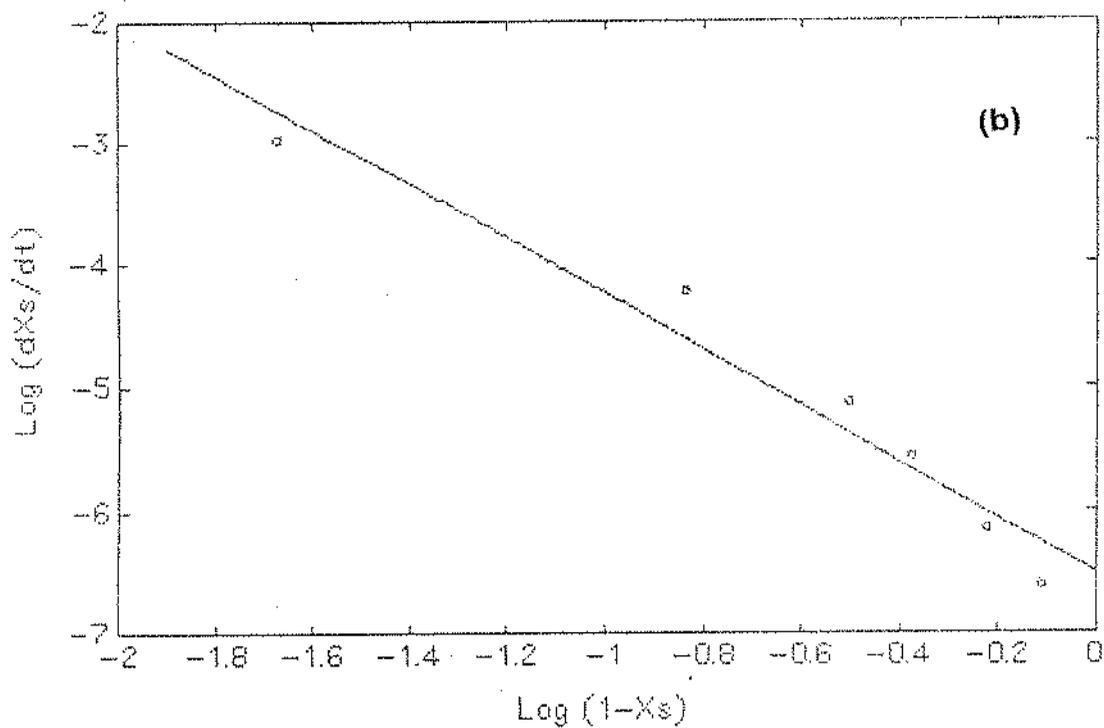
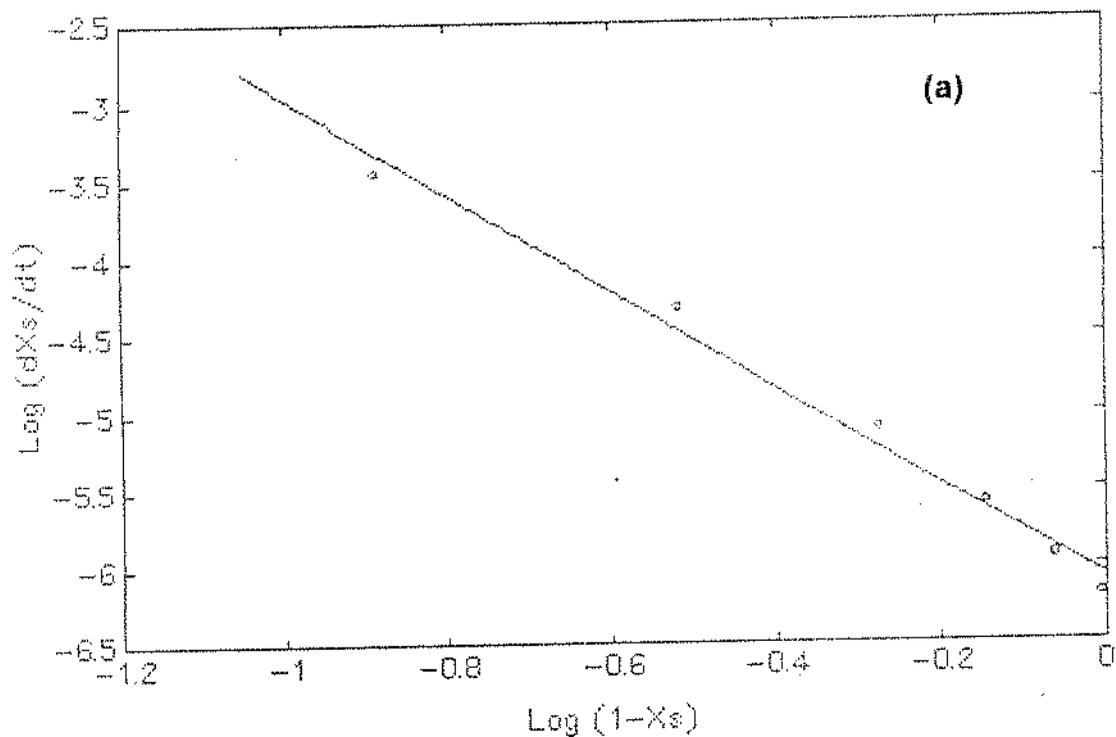


FIGURA 5.14: Linearização da Equação 5.6. Amostra T (0,148% de Selênio) - Temperaturas: (a) 80°C e (b) 60°C.

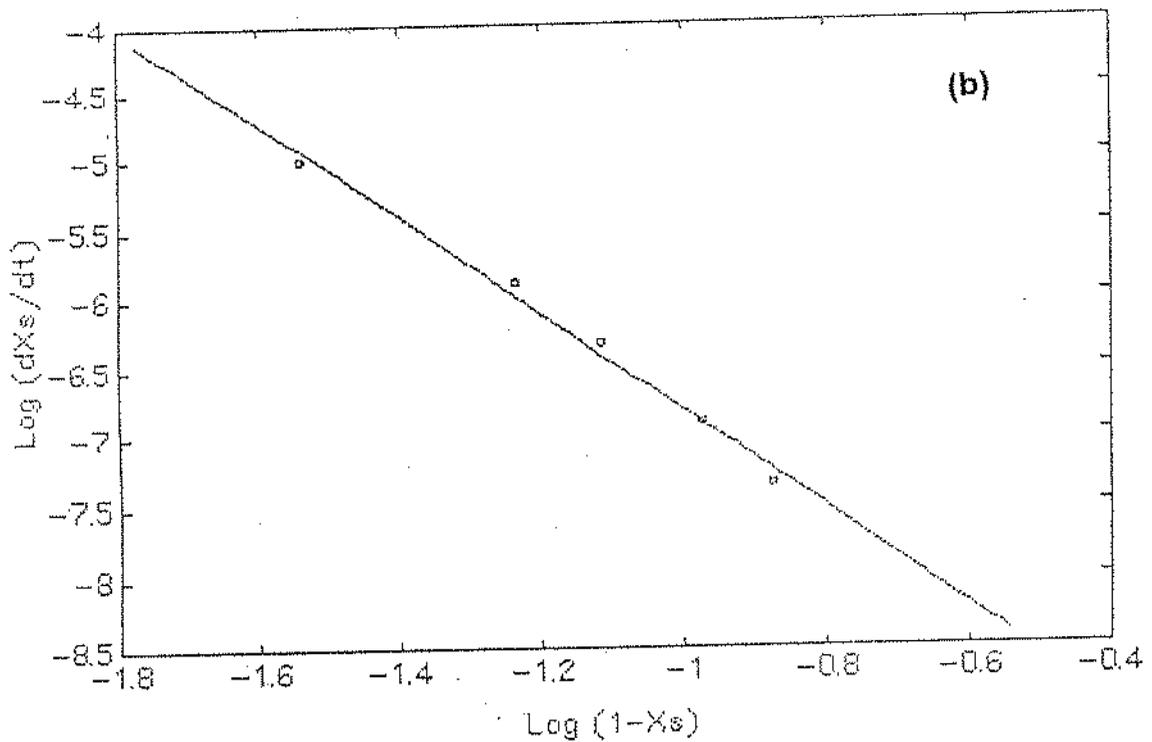
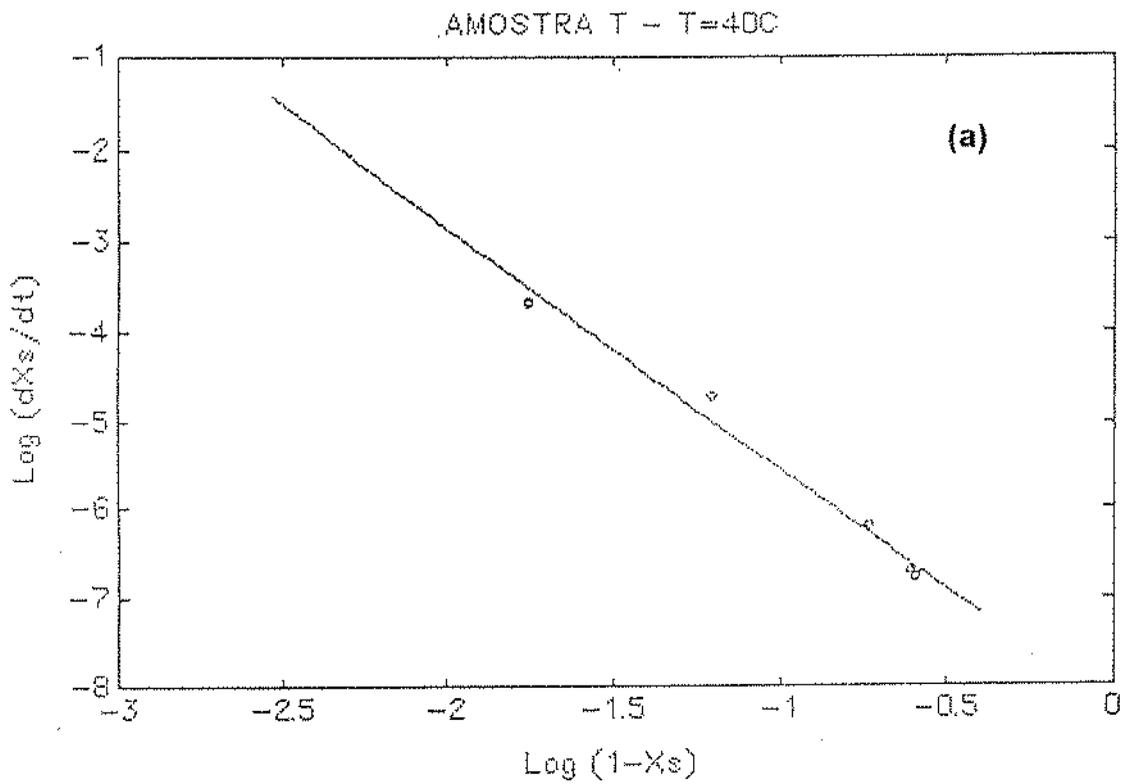


FIGURA 5.15: Linearização da Equação 5.6. Amostra T (0,148% de Selênio) - Temperaturas: (a) 40°C e (b) 25°C.

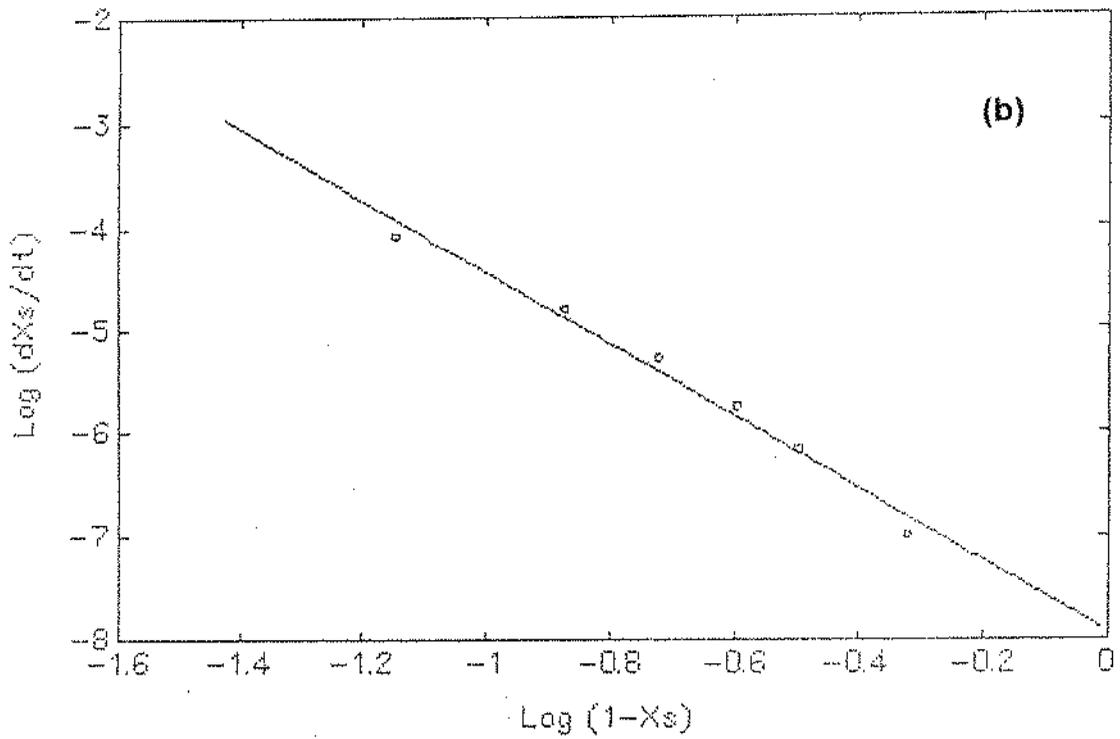
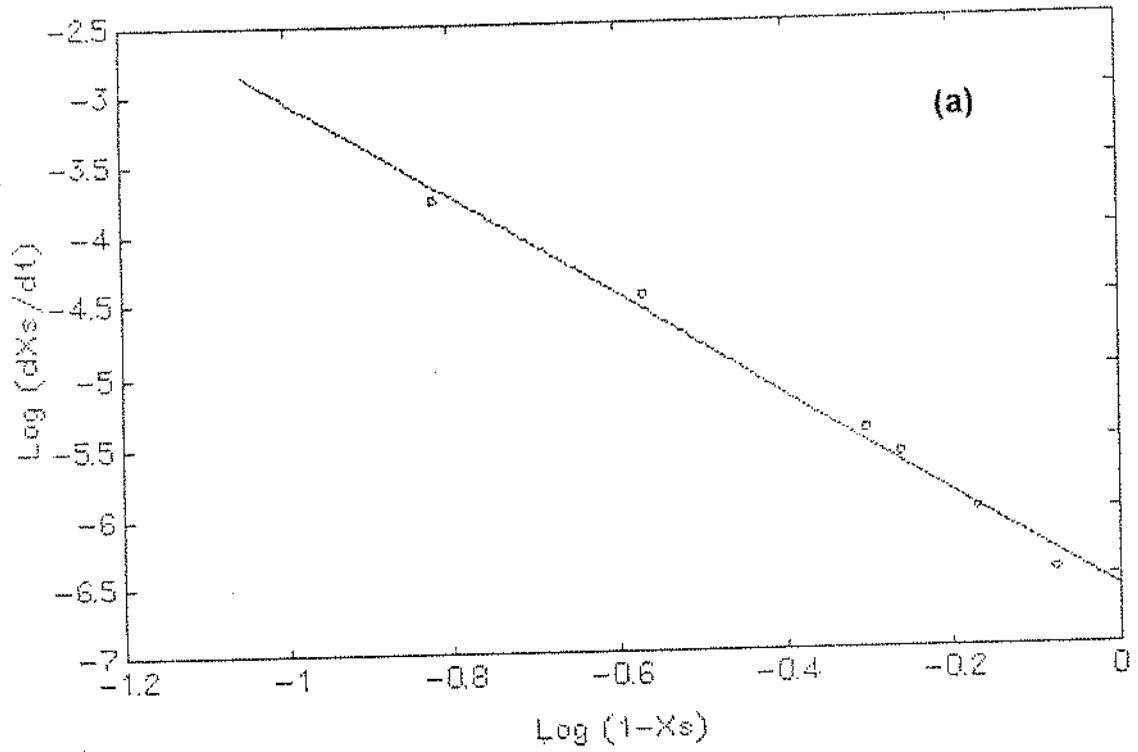


FIGURA 5.16: Linearização da Equação 5.6. Amostra C (0,113% de Selênio) - Temperaturas: (a) 80° C e (b) 60° C.

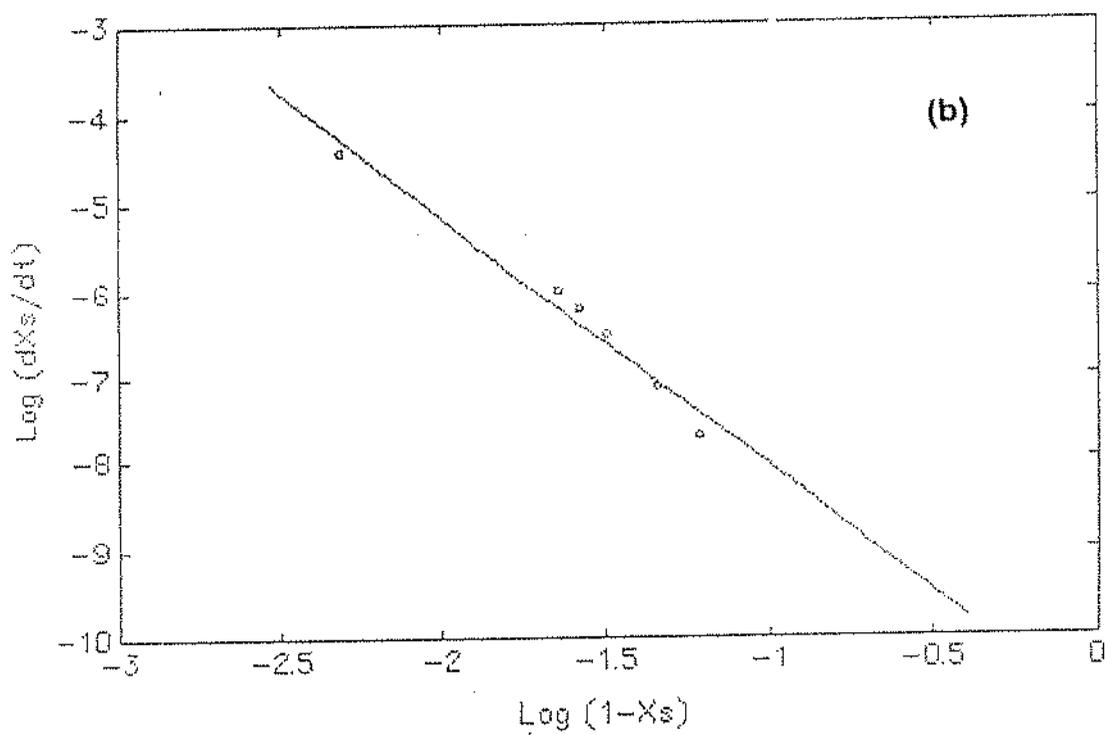
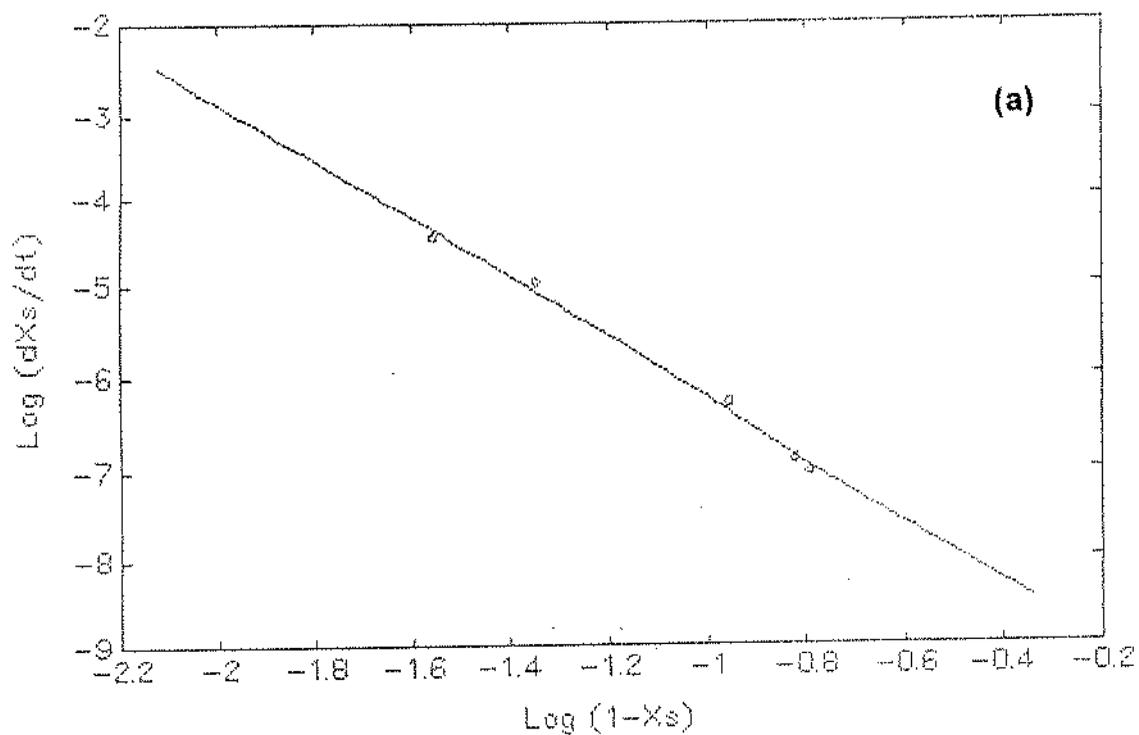


FIGURA 5.17: Linearização da Equação 5.6. Amostra C (0,113% de selênio) - Temperaturas: (a) 40°C e (b) 25°C.

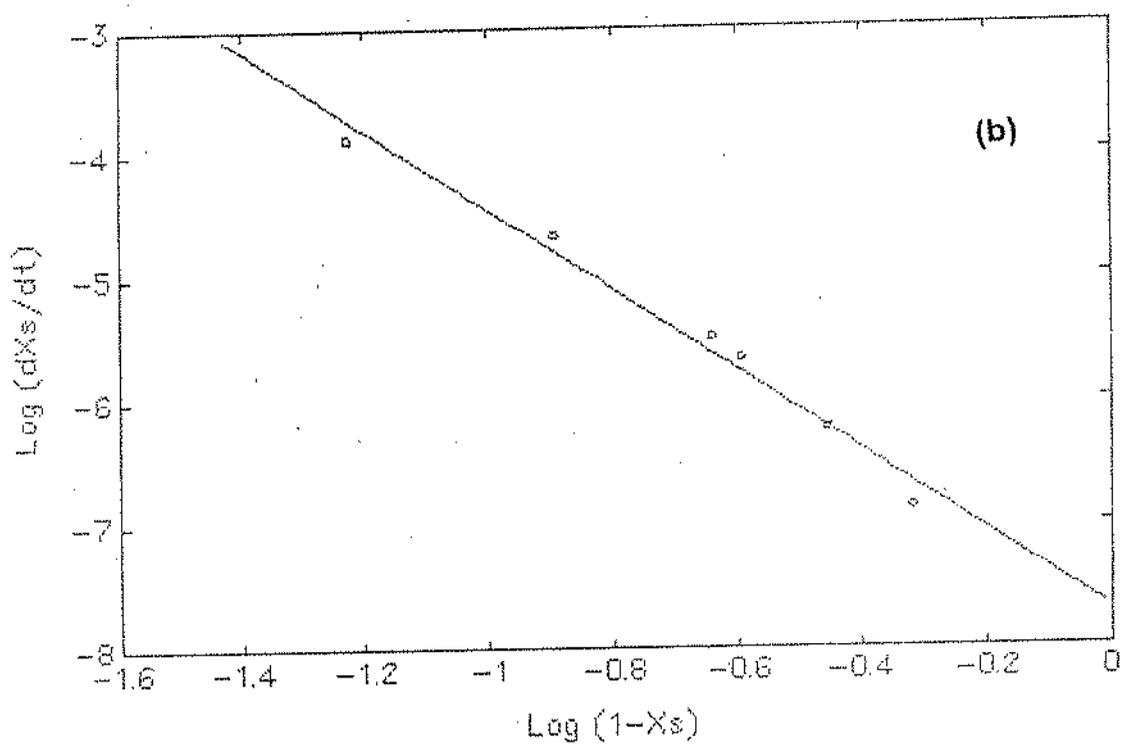
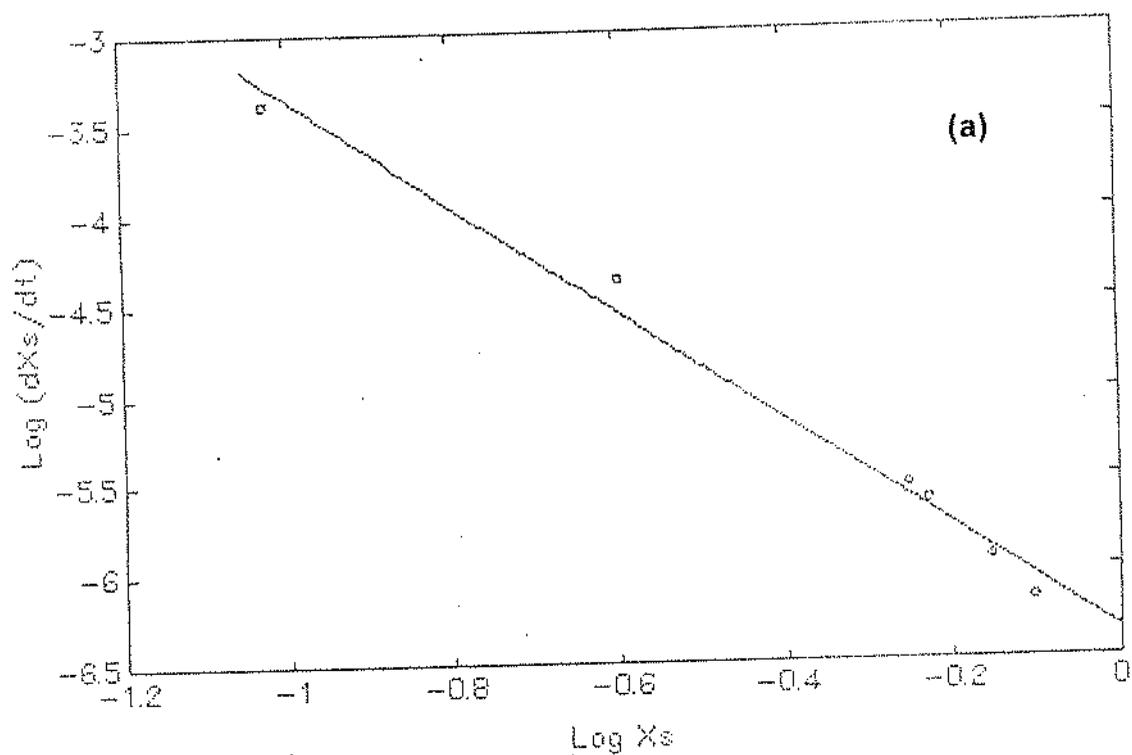


FIGURA 5.18: Linearização da Equação 5.6. Amostra B (0,056% de Selênio) - Temperaturas: (a) 80°C e (b) 60°C.

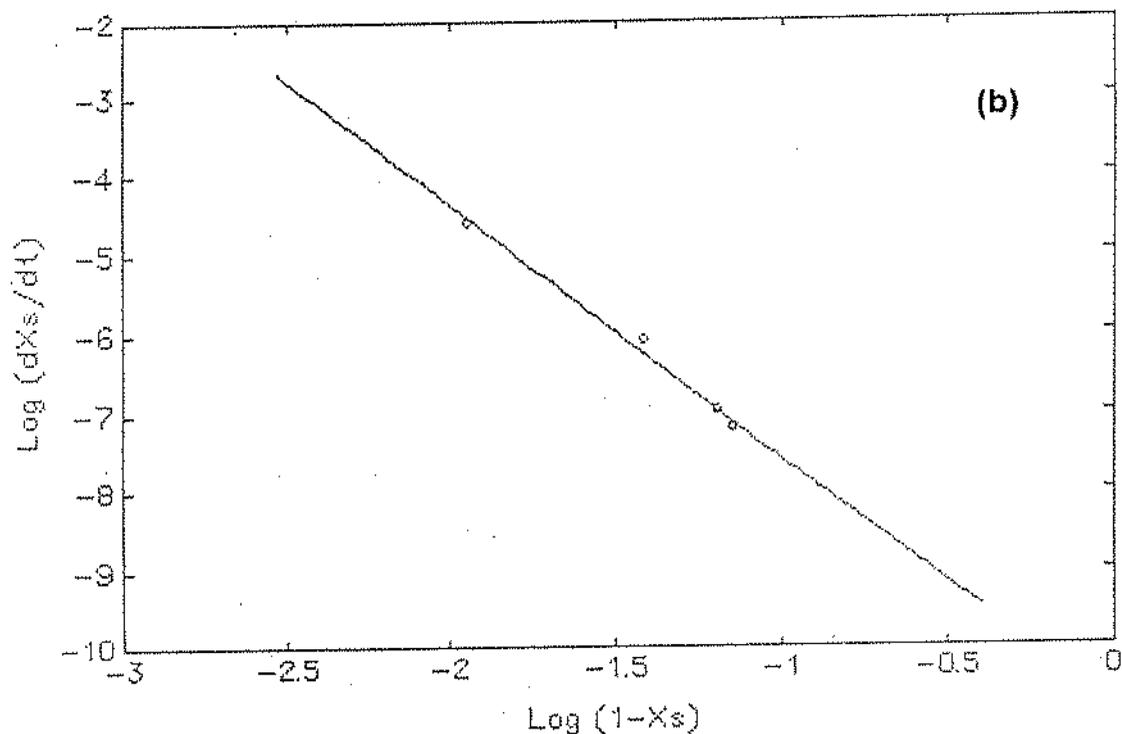
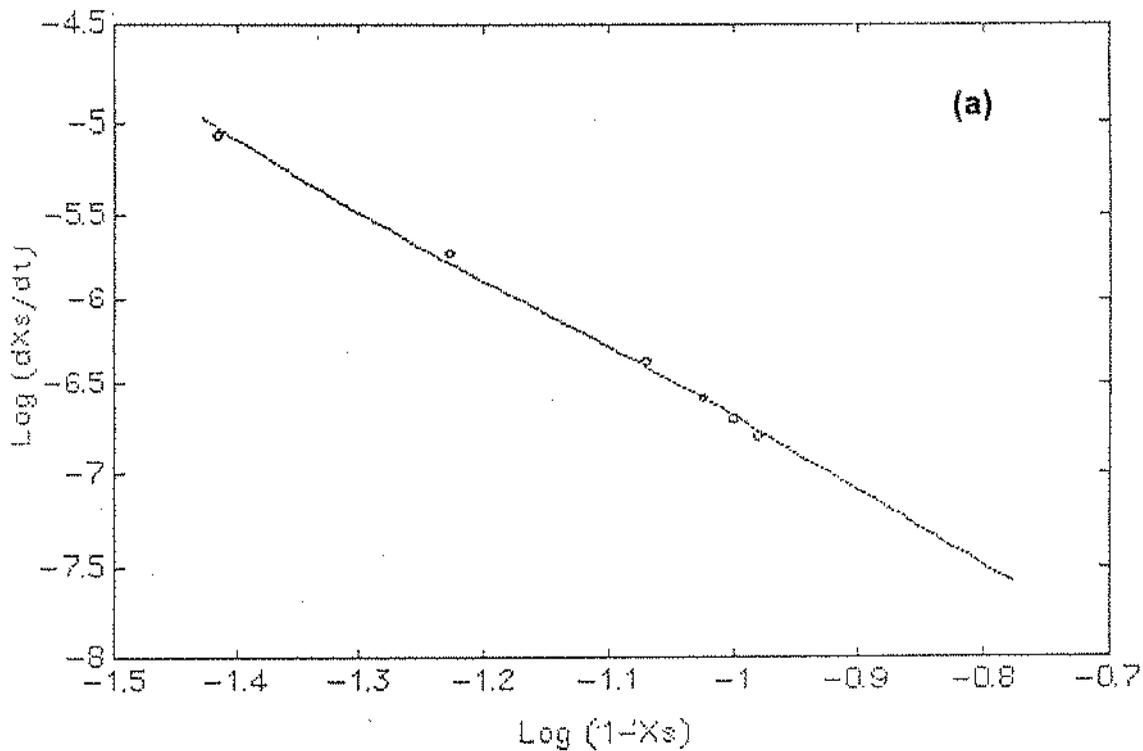


FIGURA 5.19: Linearização da Equação 5.6. Amostra B (0,056% de Selênio) - Temperaturas: (a) 40°C e (b) 25°C.

Observou-se que a influência da temperatura na velocidade de reação pode ser descrita pela equação de Arrhenius ($K=K_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$), uma vez que o valor da constante de velocidade de reação variou com a temperatura, de forma que plotando-se as constantes na equação de Arrhenius linearizada obteve-se uma reta.

Os valores de K_0 e E_a/R , bem como o coeficiente de correlação (r^2), para a equação de Arrhenius estão mostrados na tabela 5.19. As figuras 5.20, 5.21 e 5.22 descrevem as retas obtidas para o modelo de Arrhenius.

TABELA 5.19: ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA AS AMOSTRAS T, C, B.

AMOSTRA	COEFICIENTE (r^2)	CONSTANTE DE ARRHENIUS (k_0)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E_a)
T	0,9333	$-0,376 \times 10^8$	+4102,4
C	0,9997	$-0,279 \times 10^8$	+4213,0
B	0,9184	$-4,391 \times 10^8$	+4678,8

Observou-se pelo modelo proposto, equação 5.6, que para dimensionar um reator em batelada de forma conservadora, o ideal é usar os menores valores de K , a e energia de ativação (E_a). Desta forma a equação 5.6 pode ser reescrita na forma:

$$\frac{dX_s}{dt} = K_0 S e_0^a \exp \frac{E_a}{RT} (1 - X_s)^a \quad (5.12)$$

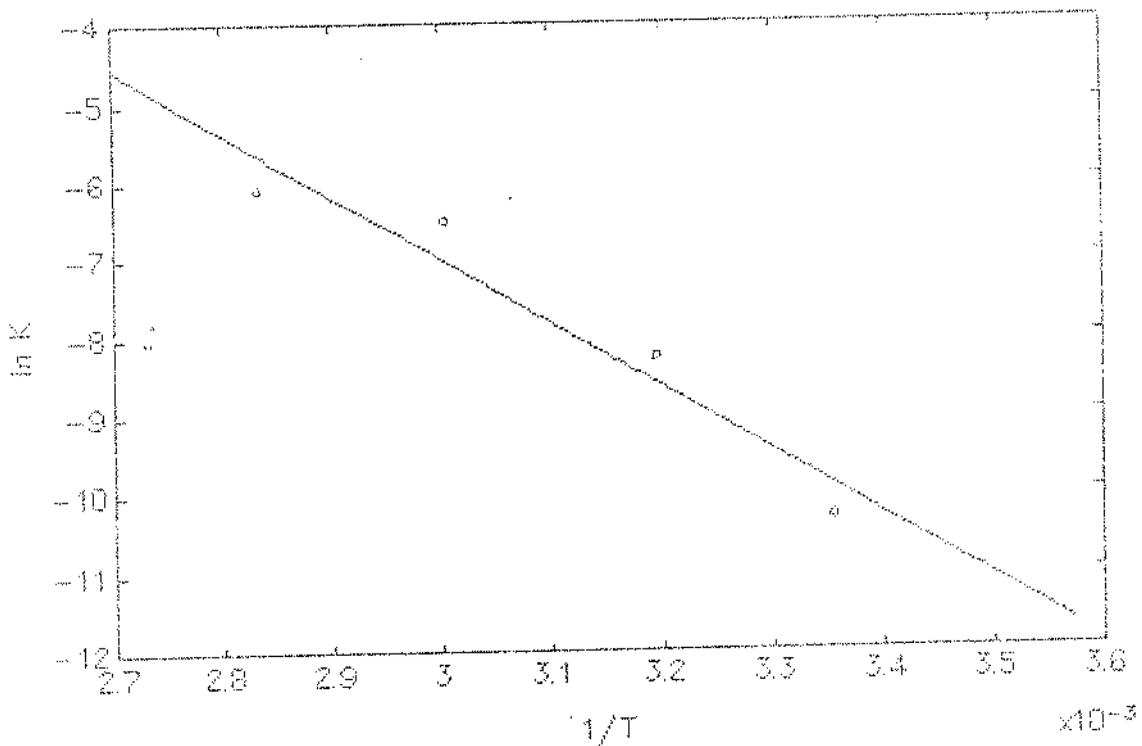


FIGURA 5.20: Influência da Temperatura na Constante de Velocidade de Extração de Selênio de Óxido de Ferro - AMOSTRA T.

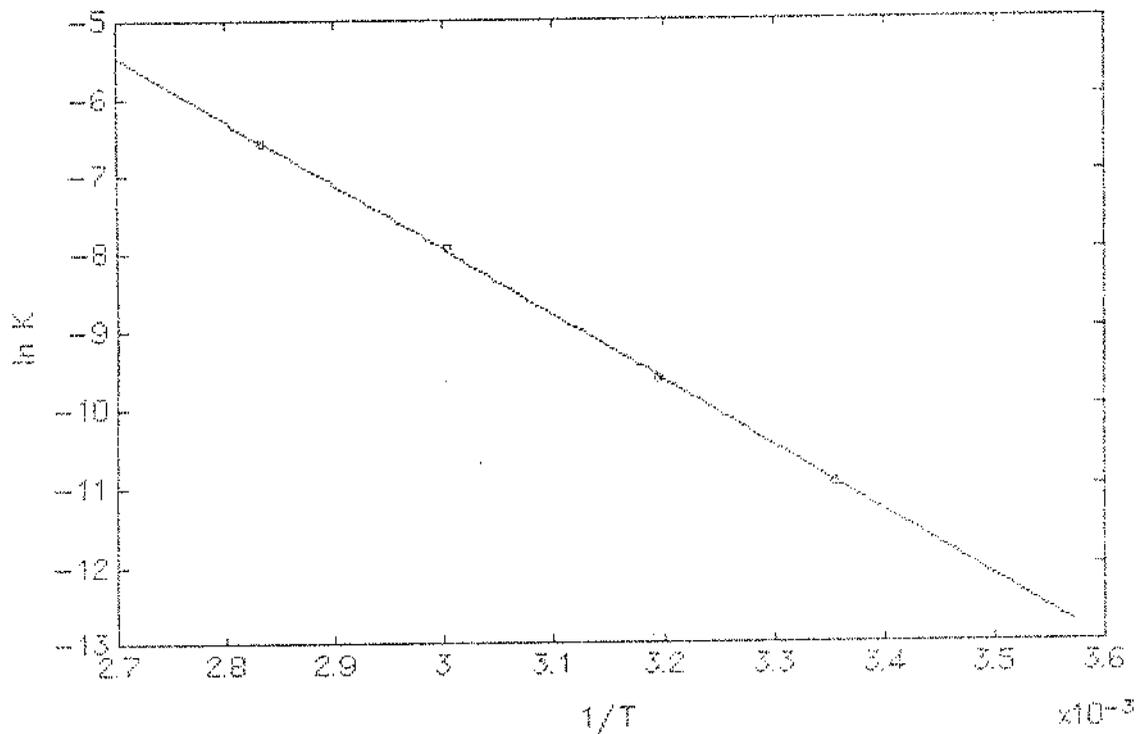


FIGURA 5.21: Influência da temperatura na constante de Velocidade de extração de Selênio de Óxido de Ferro - AMOSTRA C.

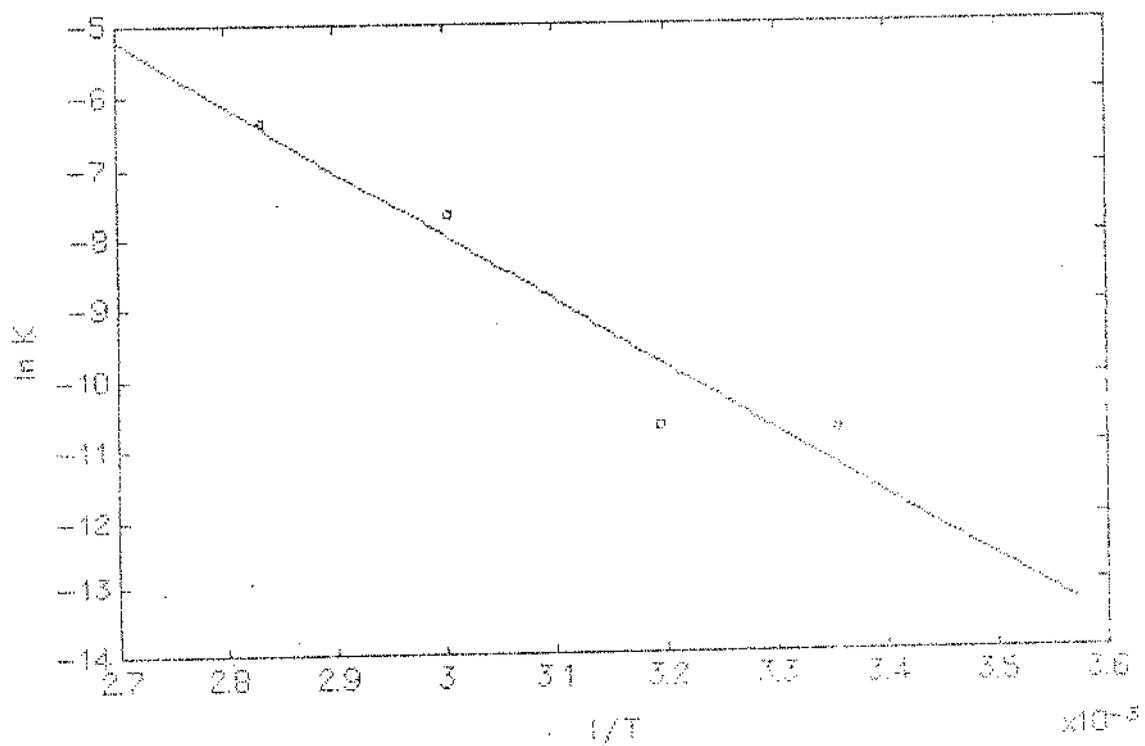


FIGURA 5.22: Influência da Temperatura na Constante de Velocidade de Extração de Selênio de óxido de Ferro - AMOSTRA B.

6 - CONCLUSÕES

O selênio de óxido de ferro resultante do processamento de pirita foi extraído por cianeto de potássio a altos valores de pH.

O melhor método de extrair selênio para análise em espectrofotometria de absorção atômica foi a extração com cianeto de potássio à quente com pH na faixa entre 11-12. A extração com ácido nítrico e hidróxido de sódio também pode ser empregada, no entanto a dificuldade em ajustar-se o pH para a faixa requerida (11-12) fez com que este método não fosse o mais aconselhável.

Observou-se que a extração de selênio do óxido de ferro aumentou com o aumento da temperatura

O uso de excesso de cianeto influenciou a velocidade inicial da reação, quando o mesmo teve os valores de 360, 1100 e 3670%. Quanto maior o excesso de cianeto maior foi a velocidade inicial, não influenciando entretanto, na porcentagem final de selênio extraído, uma vez que para a temperatura testada, 80°C, a extração se aproximou de 100% nas três concentrações iniciais de selênio no óxido de ferro.

A cinética de extração de selênio pode ser descrita pela equação:

$$\frac{dX_s}{dt} = K(1 - X_s)^a$$

Onde K é a constante de velocidade de extração de selênio e a a ordem de reação, cujos valores a 80°C, usando 1100% de excesso de cianeto de potássio e a concentração inicial de selênio de 0,148%, são respectivamente +0,002275 e -3,13692.

A extração de selênio em função da temperatura seguiu a Lei de Arrhenius em todas as amostras estudadas. A energia de ativação ficou compreendida entre 16000 e 18000cal/mol.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

- ADELOJU, S. B.; BOND, A. M.; BRIGGS, M. H. & HUGHES, H. C. Stripping voltammetric determination of selenium in biological materials by direct calibration. Analytical Chemistry, 55: 2076 - 2082, 1983.
- ANDERSON & BENJAMIN Surface and bulk characteristics of binary oxide suspensions. Environmental Science Technology, 24 (5): 692 - 698, 1990.
- BALISTRIERI, L. S. & CHAO, T. T. Selenium adsorption by goethite. Soil Science Society American Journal, 51: 1145 - 1151, 1987.
- BORTOLUZZI, I. P. & MICHELS, M. L. Extração de selênio. Relatório apresentado ao CNPq, julho/1990.
- BORTOLUZZI, I. P.; MICHELS, M. L. & STÜPP, V. Local de segregação do selênio no processo de produção de ácido sulfúrico à partir de pirita na ICC - SC. Relatório apresentado à Secretaria de Minas e Energia do Estado de Santa Catarina. Setembro/1990.
- BRIMMER, S. P.; FAWEETT, W. R. & KULHAVY, K. A. Quantitative Reduction of Selenate Ion to Selenite in Aqueous Samples. Analytical Chemistry, 59 (10): 1470 - 1471, 1987.
- CHENG, K. L. Determination of Traces Selenium. Analytical Chemistry, 28 (11): 1738 - 1742, 1956.
- CHAU, Y. K. & RILEY, J. P. The Determination of Selenium in Sea Water, Silicates and Marine Organisms. Analytica Chimica Acta, 33: 36 - 49, 1965.

- COMBS, G. F. & COMBS, S. B. The Role of Selenium in Nutrition. Editora Academic Press, 483 -500, 1986.
- CUTTER, G. A. Determination of selenium in biogenic particles and sediments. Analytical Chemistry, 59 (14): 2951 - 2955, 1985.
- ELVERS, B.; HAWKINS, S.; RUSSEY, W. & SCHULZ, G. Selenium and Selenium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH Publishers, New York, 1993. Vol. A23, p 525 - 536.
- GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, S. Y. & KAUDY, L. Cyano Compounds, Inorganic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH Publishers, New York, 1993. Vol. A8, p 159 -190.
- GRUEBEL, K. A.; DAVIS, J. A. & LECKIE, J. O. The Feasibility of Using Sequential Extraction Techniques for Arsenic and Selenium in Soils and Sediments. Soil Science Society American journal, 52: 390 - 397, 1988.
- GRYGON, C. A.; FULTZ, W. C.; RHEINGOLD, A. L. & BURMEISTER, J. L. Structural isomerism involving an ambidentate ligand: The synthesis and characterization of Diselenocyanato [bis(diphenylphosphino)methane]palladium(II) and cyano(selenocyanato) [diphenyl(diphenylphosphinomethyl)phosphine selenide]palladium(II). Inorgânica Chimica Acta, 141: 205-209, 1988.
- KATEMAN, G. & PIJPERS, F. W. Chemical Analysis : Quality Control in Analytical Chemistry, volume 60, editora John Wiley & Sons, 1 - 13.
- LEE, J. D. Química Inorgânica : um novo texto conciso. Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1980.

LEVENSPIEL, O. Cinética de Reações Homogêneas. Engenharia das Reações Químicas. Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1926. Vol. 1, p 6 - 26.

MASSCHELEYN, P. H.; DELAUNE, R. D. & PATRICK, W. H. Transformations of Selenium as Affected by Sediment Oxidation-Reduction Potencial and pH. Environmetal Science Technology, 24 (1): 91 -96, 1990.

MICHELS, M. L. Extração de selênio a partir dos rejeitos produzidos durante a fabricação do ácido sulfúrico. Relatório apresentado à Congregaçãõ do Curso de Engenharia Química da UNISUL. Dezembro de 1991.(relatório 3)

MURPHY, A. P. A Water Treatment Process for Selenium Removal. Journal WPCF, 61 (3): 361 - 362, 1989.

NEAL, R. H.; SPOSITO, G.; HOLTZCLAW, K. M. & TRAINA , S. J. selenite Adsorption on Alluvial Soils: I. Soil Composition and pH Effects. Soil Science Society American Journal, 51: 1161 - 1165, 1987.

REDEY, L.; KOVACS, I. & ZORKOCZY, I. The Electrochemical Treatment of Industrial Waste Solutions and Sewage. International Chemical Engineering, 16: 30 - 37, 1976.

STANTON, R. E. & McDONALD, A. J. The Determination of Selenium and Sediments with 3,3'-diaminebenzidine. Analyst, 90: 497 - 499, 1965.

TSALEV, D. L. & ZAPRIANOV, Z. K. Atomic Absorption Spectrometry in Health Practice, volume I, 182 - 187, 1985. (artigo 12)

ULLMANN, F. Selênio. Ullmann's Enciclopédia de Química Industrial. Barcelona, Gustavo Gilli, 1931. Vol. 3, p 476 - 485.

WILLIE, S. N.; STURGEON, R. E. & BERMAN, S. S. Hydride Generation Atomic Absorption Determination of Selenium in Marine Sediments, Tissues, and Seawater with in Situ Concentration in a Graphite Furnace. Analytical Chemistry, 58 (6): 1140 - 1143, 1986.

YOSEF, B. B. & MEEK, D. Selenium Sorption by Kaolinite and Montmorillonite. Soil Science, 144 (1): 11 -18, 1987.

ZHANG, P. & SPARKS, D. L. Kinetics of Selenate and Selenite Adsorption e desorption at the Geothite/Water Interface. Environmental Science Technology, 24 (12): 1848 - 1856, 1990.

APÊNDICE

APÊNDICE A

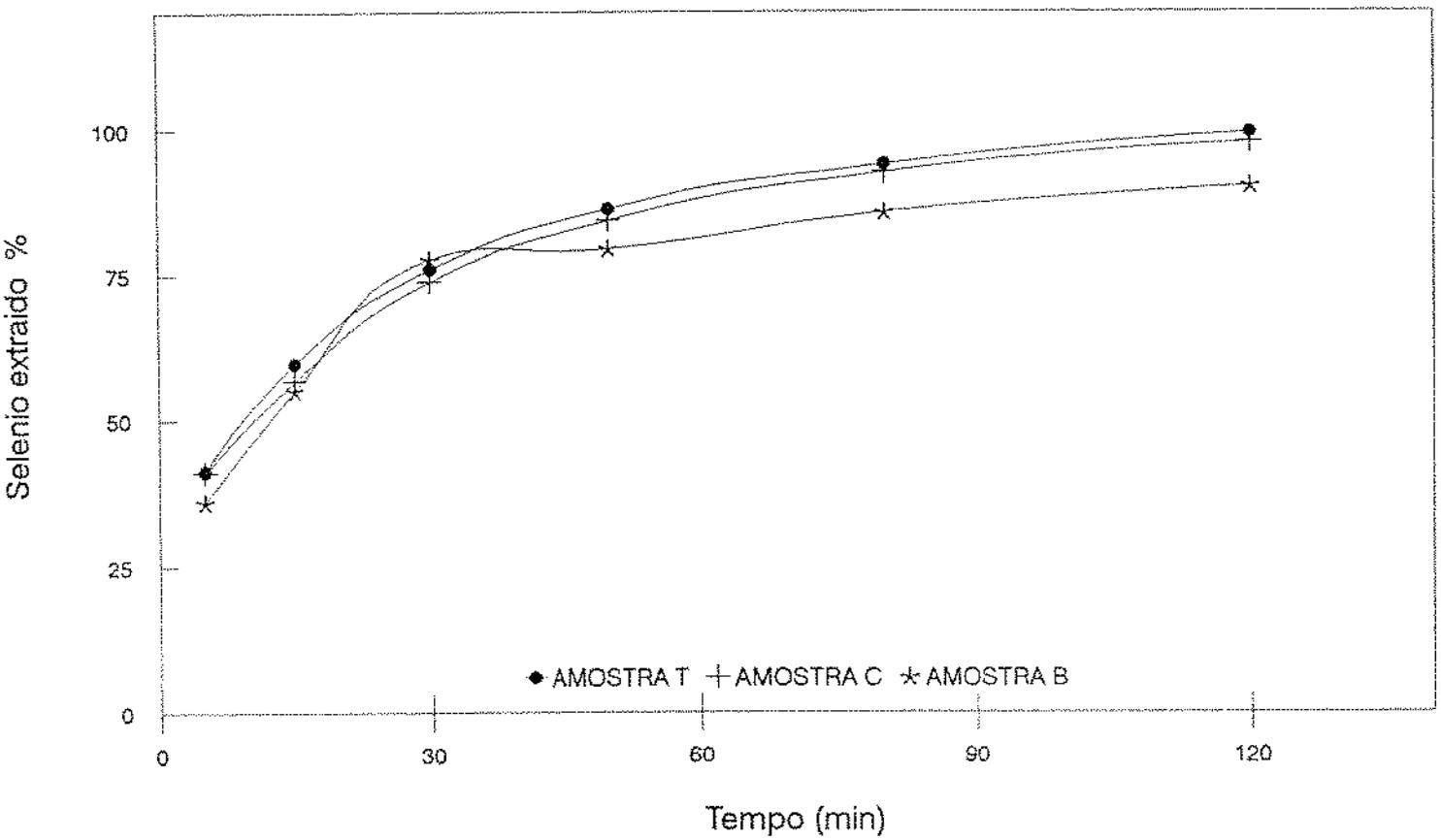


FIGURA A1: Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C e B, na Temperatura de 80°C.

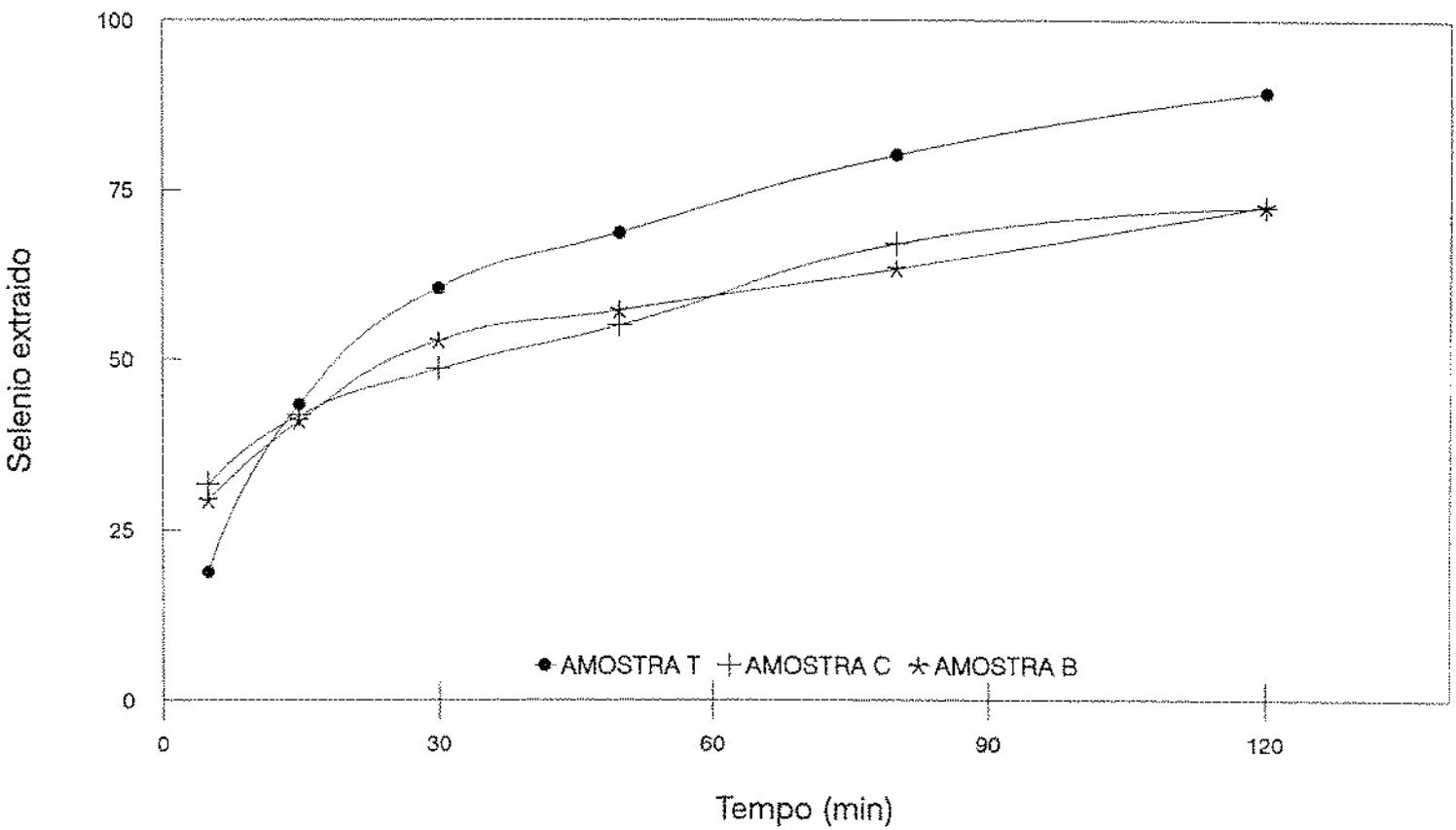


FIGURA A2: Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C e B, na Temperatura de 60°C.

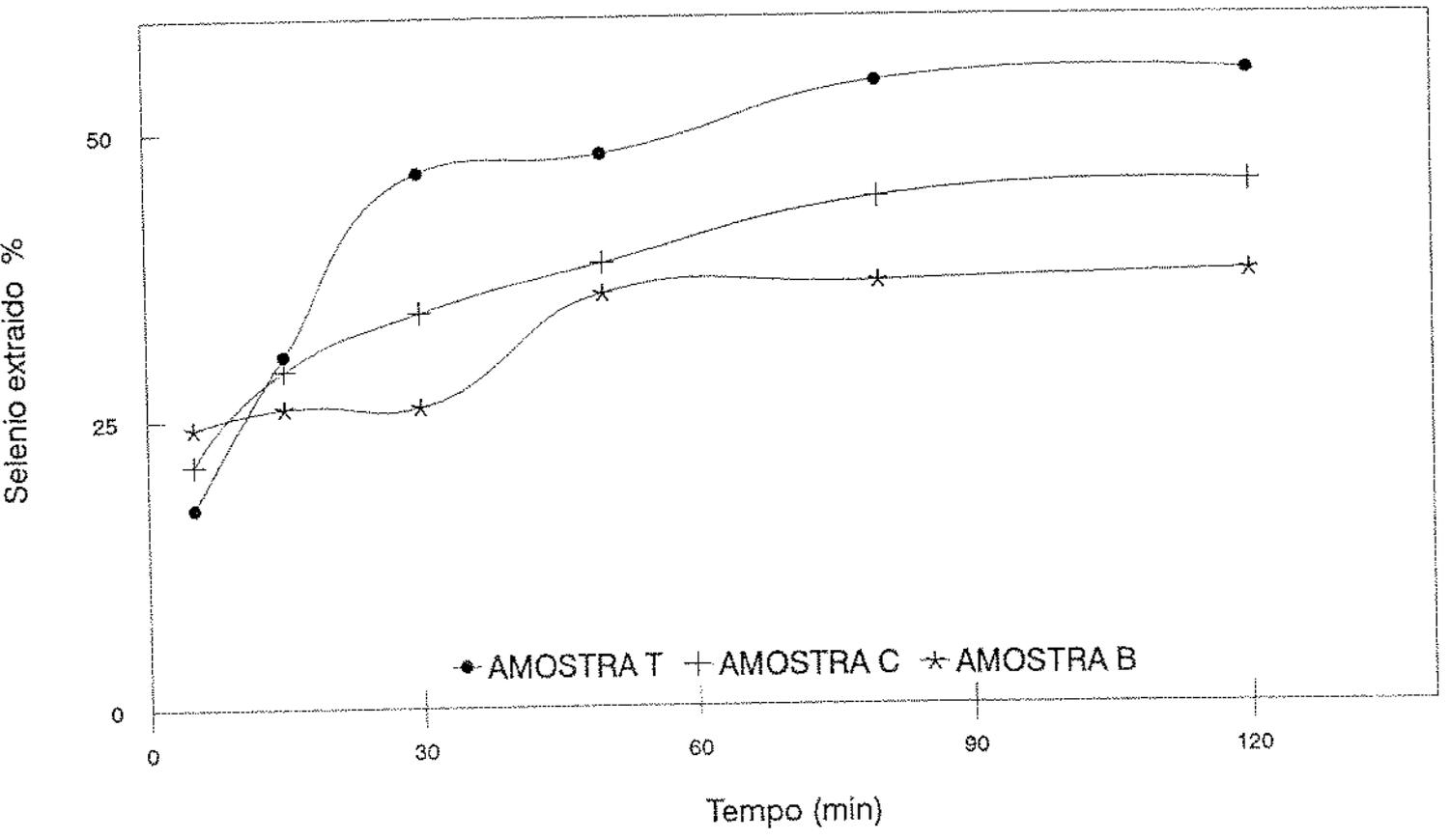


FIGURA A3: Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C e B, na Temperatura de 40°C.

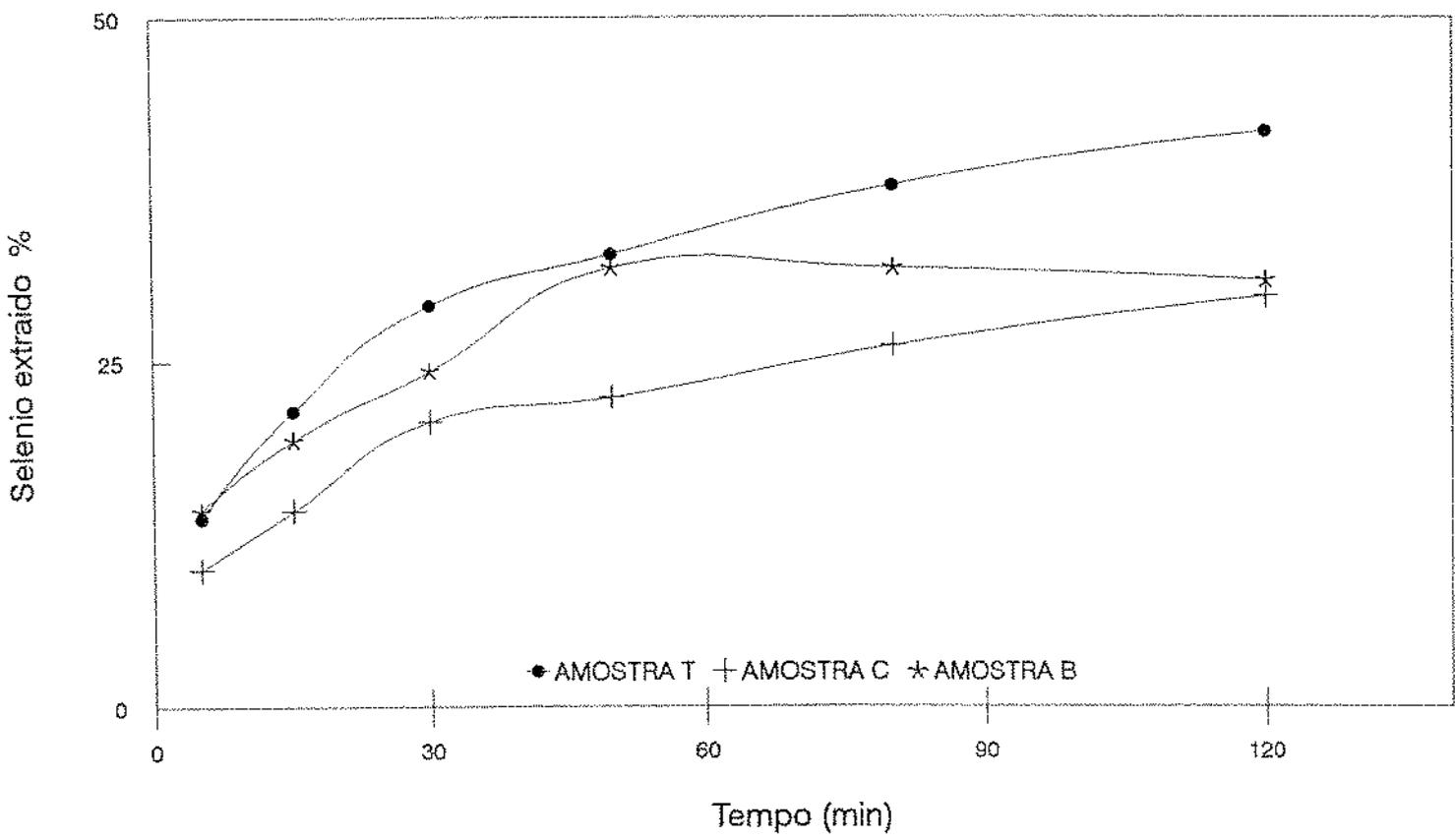


FIGURA A4:Extração de Selênio em Função do Tempo de Reação para as Amostras T, C e B, na Temperatura de 25°C.

APÊNDICE B

```
» !type xs11.m
function [d,r2] = xs11(xs,dxs)

[m,n] = size(xs);
lnt=log(1-xs);
lns=log(dxs);

A=[n      sum(lnt);
   sum(lnt) sum(lnt.*lnt)];
b=[sum(lns); sum(lnt.*lns)];

c=A\b;

r2=(c(1)*sum(lns)+c(2)*sum(lns.*lnt)-((sum(lns))^2)/n)/...
    (sum(lns.^2)-((sum(lns))^2)/n);

d=[exp(c(1)); c(2)];

s=[0.01:0.005:0.8];
lnx=log(1-s);
lny=c(1)+c(2)*lnx;
plot(lnt,lns,'og',lnx,lny,'-w');
```

FIGURA B1: Programa de Execução para a Equação 5.1 utilizando o MATLAB.

```

» !type xs12.m
function [d,r2] = xs12(xs,dxs)

[m,n] = size(xs);
invx=xs.^(-1);
invd=dxs.^(-1);

A=[n,          sum(invx);
   sum(invx),  sum(invx.*invx)];
b=[sum(invd);  sum(invx.*invd)];

c=A\b;

r2=(c(1)*sum(invd)+c(2)*sum(invd.*invx)-((sum(invd))^2)/n)/..
    (sum(invd.^2)-((sum(invd))^2)/n);

d=[1/c(2)  -c(1)/c(2)];

s=[0.5:0.005:0.9];
dcal=(1-d(2)*s)./(d(1)*s);
invs=s.^(-1);
plot(invx,invd,'og',invs,dcal,'-w');

```

FIGURA B2: Programa de Execução para a Equação 5.3 utilizando o MATLAB.

```

» !type xs13.m
function [d,r2] = xs13(xs,dxs)

[m,n] = size(xs);
lnt=log(xs);
lns=log(dxs);

A=[n          sum(lnt);
   sum(lnt)  sum(lnt.*lnt)];
b=[sum(lns); sum(lnt.*lns)];

c=A\b;

r2=(c(1)*sum(lns)+c(2)*sum(lns.*lnt)-((sum(lns))^2)/n)/..
    (sum(lns.^2)-((sum(lns))^2)/n);

d=[exp(c(1)); c(2)];

s=[0.5:0.005:0.99];
lnx=log(s);
lny=c(1)+c(2)*lnx;
plot(lnt,lns,'og',lnx,lny,'-w');

```

FIGURA B3: Programa de Execução para a Equação 5.4 utilizando o MATLAB.

```

t=[td];
[m,n]=size(t);
lnt1=log(t);
s=[0.5:0.5:120];
xs=[xr];
A=[n sum(lnt1); sum(lnt1) sum(lnt1.^2)];
b=[sum(xs); sum(xs.*lnt1)];
c=A\b;
r2=(c(1)*sum(xs)+c(2)*sum(xs.*lnt1)-((sum(xs))^2)/n)/.
    (sum(xs.^2)-((sum(xs))^2)/n);
ys=c(1)+c(2)*log(s+1);
plot(t,xs,'og',s,ys,'-w');

A:\>
          94 file(s)      1404881 bytes
                        8192 bytes free

A:\>type xs10.m
function [d,r2] = xs10(xs,dxs)

```

FIGURA B4: Programa de Execução para a Equação 5.4 utilizando o MATLAB.

APÊNDICE C

TABELA C1: CONSTANTES a E b , E COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO PARA A EQUAÇÃO 5.1.

TEMPERATURA (°C)	CONSTANTES E r^2	AMOSTRA T	AMOSTRA C	AMOSTRA B
80	a	0,9819	0,9850	0,9822
	b	-0,2101	-0,2062	-0,1948
	r^2	0,9967	0,9964	0,9823
60	a	1,0682	0,9789	0,9896
	b	-0,1934	-0,1398	-0,1453
	r^2	0,9755	0,9847	0,9847
40	a	1,0153	0,9776	0,9723
	b	-0,1239	-0,1403	-0,0813
	r^2	0,9768	0,9855	0,9439
25	a	1,0078	0,9992	0,9886
	b	-0,0866	-0,0603	-0,0684
	r^2	0,9953	0,9840	0,9632

APÊNDICE D

TABELA D1: COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA AS EQUAÇÕES 5.6, 5.7
E 5.8.

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	EQUAÇÃO 5.6 (r ²)	EQUAÇÃO 5.7 (r ²)	EQUAÇÃO 5.8 (r ²)
AMOSTRA T	80	0,9853	0,7228	0,5832
	60	0,9521	0,9102	0,9614
	40	0,9811	0,9953	0,9732
	25	0,9894	0,9978	0,9427
AMOSTRA C	80	0,9891	0,8424	0,7444
	60	0,9824	0,9786	0,9836
	40	0,9937	0,9985	0,9902
	25	0,9693	0,9981	0,8427
AMOSTRA B	80	0,9892	0,9410	0,9551
	60	0,9806	0,9769	0,9842
	40	0,9971	0,9994	0,9183
	25	0,9913	0,9992	0,9466