

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Processos Biológicos de Remoção de Selênio de Efluentes

ANDRÉA C. DE LIMA RIZZO

VALÉRIA MILLIOLI

JUDITH LILIANA S. LEMOS

ERIKA VALDMAN

RONALDO LUIZ C. DOS SANTOS

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Processos Biológicos de Remoção de Selênio de Efluentes

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sergio Machado Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luiz Antonio Rodrigues Elias

Secretário-Executivo

Luiz Fernando Schettino

Subsecretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Zuleica Carmen Castilhos

Coordenadora de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Minerais

Antônio Rodrigues Campos

Coordenador de Apoio à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

José da Silva Pessanha

Coordenador de Administração

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374 ISBN 978-85-61121-10-5

STA - 42

Processos Biológicos de Remoção de Selênio de Efluentes

Andréa C. de Lima Rizzo

Eng. Química, M.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Tecnologista Pleno do CETEM/MCT

Valéria Millioli

Eng. Química, M.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Bolsista ANP/UFRJ

Judith Liliana S. Lemos

Eng. Química, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Bolsista PCI do CETEM/MCT

Erika Valdman

Eng. Química, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Bolsista PCI do CETEM/MCT

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Eng. Químico, M.Sc. em Eletroquímica, Pesquisador Titular do CETEM/MCT

CETEM/MCT

2007

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

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

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

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

Jackson de Figueiredo Neto

Coordenação Editorial

Vera Lúcia Espírito Santo Souza

Programação Visual

Priscila Machado Dutra

Editoração Eletrônica

Maria Helena Hatschbach

Revisão Textual

Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

Revisão de Provas

Rizzo, Andréa C. Lima
Processos Biológicos de Remoção de Selênio de Efluentes /
Andréa C. de Lima Rizzo et al. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT,
2007:it.
52p. (Série Tecnologia Ambiental, 42)

1. Selênio. 2. Tratamento de efluentes. 3. Renovação de selênio. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Rizzo, Andréa C. Lima. III. Millioli, Valéria. IV. Lemnos, Judith Liliana S. V. Valdman, Erika. VI. Santos, Ronaldo L. Correa. VII. Série

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 SELÊNIO	9
1.1 Características Gerais	9
1.2 Fontes Antropogênicas de Contaminação por Selênio	13
1.3 Tecnologias de Uso Corrente para Remoção do Selênio de Efluentes Industriais	15
2 PROCESSOS DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE SELÊNIO DE EFLUENTES	17
2.1 Aspectos Gerais – Biossorção	17
2.2 Processos Aeróbicos em Escala Laboratorial	18
2.3 Processos Anaeróbios em Escala Bancada e Piloto	21
2.4 Estudos em Escala Ampliada	24
3 PATENTES	34
4 COMENTÁRIOS FINAIS	40
4.1 Quanto aos Distintos Processos	40
4.2 Quanto às Perspectivas de Uso no Brasil	42

RESUMO

O selênio é muito comum em rochas ígneas, além disso, está associado com vários tipos de rochas sedimentares. Esse elemento possui comportamento análogo ao enxofre e pode interferir no metabolismo celular, contribuindo para defeitos em pássaros e mamíferos de muitas espécies. A toxicidade do selênio tem sido bem discutida nas últimas décadas, pois representa um dos maiores problemas ambientais da atualidade. Dentre as fontes de contaminação por selênio pode-se incluir: operações em minerações, minas abandonadas, processamento de petróleo e águas residuais de atividades agrícolas. Encontrar um critério de descarte e/ou remoção do selênio é um dos problemas atuais mais complexos. Neste contexto, muitos métodos têm sido investigados para tratamento de efluentes contaminados com selênio. Estes tratamentos geralmente envolvem redução de SeO_4^{2-} (selenato) a selênio elementar, usando um método de redução química com hidróxido de ferro (Fe(OH)_2) ou redução biológica usando bactérias endógenas. O objetivo do presente trabalho é analisar, criticamente, as possibilidades de remoção do selênio de efluentes por processos biológicos.

Palavras-chave

selênio, efluentes, tratamento biológico

ABSTRACT

Selenium is very commonly found in igneous rocks and also is frequently associated with several types of sedimentary rocks. That element shows quite analogous behaviour to the sulfur and can interfere in the cellular metabolism causing defects in a lot of birds and mammals species. Selenium toxicity has been well discussed in the last decades representing one of the largest environmental problems of the present time. Among the sources of contamination for selenium can be included: mining and metallurgical operation, abandoned mines, petroleum processing and residual waters of agricultural activities. Nowadays, the more complex problem is to find a criterium for discard and/or removal of the selenium from wastes. In this context, many treatment methods have been investigated for wastewater contaminated with selenium. These treatments usually involve reduction of SeO_4^{-2} (selenate) to elementary selenium, using a method of chemical reduction with hydroxide of iron ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) or biological reduction using native bacteria. The objective of the present work is to critically analyze the possibilities of selenium removal from wastewater through biological processes.

Keywords

selenium, wastewater, biological treatment

1 | SELÊNIO

1.1 | Características gerais

O selênio foi descoberto por J. J. Berzelius em 1817, sendo classificado como um elemento metalóide pertencente ao Grupo 16 (VI A) da Tabela Periódica. Existe no estado elementar, sob três formas alotrópicas, quais sejam: selênio cinza, vermelho e preto. Quimicamente, o selênio apresenta o comportamento e propriedades similares às do enxofre, formando compostos nos seus três estados de oxidação +2, +4 e +6.

O selênio é utilizado em retificadores que convertem a corrente alternada em corrente contínua. É, ainda, empregado em células fotoelétricas, em fotômetros e células e conversores solares, pois que sua condutividade aumenta em presença da luz.

Quando introduzido em pequenas quantidades no vidro, o selênio serve como descorante, no entanto, quando usado em grandes quantidades confere ao vidro uma coloração vermelha, sendo, pois, útil na aplicação em sinais luminosos. Da mesma forma, pode ser empregado na manufatura de esmaltes para cerâmicas e derivados do aço, assim como na fabricação da borracha de modo a aumentar a resistência à abrasão.

É um elemento que participa na proporção de 0,8 ppm em peso na constituição da crosta terrestre, tendo a particularidade de possuir um odor pronunciado e bastante desagradável quando no estado gasoso.

O selênio ocorre em seu estado nativo juntamente com o enxofre ou, ainda, sob a forma de selenetos em alguns minerais complexos, tais como seleneto de cobre e prata (CuAgSe), seleneto de chumbo (PbSe), seleneto de prata (Ag_2Se), seleneto complexo de cobre, titânio e prata ($(\text{CuTiAg})_2\text{Se}$) e, ainda, seleneto de cobre e chumbo (PbCuSe).

As principais fontes de selênio são, todavia, os minérios de cobre, dos quais o selênio é recuperado como subproduto a partir dos processos de *flash smelting* e/ou refinação eletrolítica. Dentre os maiores produtores mundiais de selênio figuram os EUA, o Canadá, a Suécia, a Bélgica, o Japão e o Peru (www.tratamentodeagua.com.br/pesquisastrabalhos/fernanda/comportamento.php).

Por outro lado, alguns tipos de petróleo, produzidos a partir de formações geológicas marinhas, freqüentemente, contêm níveis elevados de selênio. Acredita-se que, em virtude da similaridade química entre os elementos enxofre e selênio, esse elemento esteja presente no óleo cru sob formas análogas às dos compostos de enxofre (mercaptanas e tiofenos).

Conforme mencionado anteriormente, o selênio possui quatro estados de oxidação: selenato [SeO_4^{2-}], selenito [SeO_3^{2-}], selênio elementar [$\text{Se}(0)$] e seleneto [$\text{Se}(-II)$], sendo que as formas oxidadas selenato e o selenito são altamente solúveis em água, enquanto que o selênio, na sua forma elementar é praticamente insolúvel. Na sua forma mais reduzida (H_2Se) ocorre como um gás tóxico, que, no entanto, é rapidamente oxidado a selênio elementar na presença de ar. O selênio elementar também pode ser oxidado a selenito por via microbiológica, podendo ser, ainda, quimicamente oxidado em condições alcalinas ou fracamente ácidas. O selenito é reduzido a selênio elementar em condições redutoras moderadas, enquanto a redução do selenato ocorre em condições de redução mais drásticas.

Embora o selênio seja um elemento químico relativamente escasso na natureza, ele está rotineiramente presente no solo (na crosta terrestre, participa com 800 ppb em peso), sendo essencial ao organismo humano. Está presente no aminoácido selenocisteína, possui papel antioxidante, ajuda a neutralizar os radicais

livres, estimula o sistema imunológico e intervém no funcionamento da glândula tireóide.

No entanto, o selênio se torna tóxico e cancerígeno quando associado a algumas de suas formas orgânicas e, se consumido em quantidades elevadas. A ingestão diária recomendada para adultos é de 55-70 μg ; enquanto a ingestão de mais de 400 μg pode provocar efeitos tóxicos severos.

A toxicidade do selênio foi confirmada pela primeira vez em 1933 por Spalholz, mediante a confirmação de sua presença no fígado de animais domésticos que morreram após terem consumido plantas "acumuladoras de selênio", no caso específico tendo sido identificadas como sendo: *Astragalus*, *Xyloriza*, *Oonopus* e *Stanleya*.

Atribui-se que a sua toxicidade esteja relacionada, diretamente, à sua habilidade prooxidante, catalisando a oxidação dos tióis e, simultaneamente, gerando radicais superóxido. Esse fenômeno, conhecido como estresse oxidativo, provoca morte celular por apoptose ou necrose (www.medicinacomplementar.com.br/biblioteca_cancer_selenio.asp).

As formas de exposição de seres humanos ao selênio ocorrem por meio da ingestão de alimentos ou água, bem como pelo contato com solos, resíduos ou ambientes contendo altas concentrações desse elemento na forma de vapor/gás.

Uma das principais vias de exposição se dá pela alimentação, pois o selênio está presente naturalmente em cereais e na carne bovina. Nesse caso, a concentração de selênio nesses alimentos pode vir a se apresentar acima dos níveis normais devido ao emprego incorreto de fertilizantes ricos em selênio.

Os efeitos sobre a saúde humana relacionados à ingestão de selênio vão depender da sua concentração no alimento e/ou na água,

bem como da frequência com que é ingerido. Esses efeitos podem variar incluindo a ocorrência de cabelos quebradiços, de unhas deformadas, o surgimento de brotoejas, o aparecimento de ondas de calor, bem como o ressecamento da pele e, ainda, o surgimento de dores agudas localizadas. Quando o selênio elementar entra em contato com os olhos pode provocar queimaduras e irritações. O envenenamento por selênio pode, em alguns casos, ser extremamente agudo levando, inclusive, à morte (www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Se.htm).

É reconhecido que pessoas que vivem próximas a lugares onde é feito o armazenamento de resíduos contaminados com selênio apresentam maior probabilidade de exposição a esse poluente através do solo e do ar. Nesses casos a emissão de selênio proveniente de áreas cultivadas e de áreas de deposição de resíduos perigosos poderá, por meio de processos de lixiviação natural e/ou de infiltração atingir tanto águas superficiais quanto subterrâneas. Esses processos naturais podem, então, fazer com que o selênio atinja os reservatórios de água potável, aumentando o risco para consumo humano e/ou de animais (poços, fontes) (www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Se.htm).

No caso do setor minero-metalúrgico é citado que o maior risco de exposição ao selênio ocorre pela inalação, o que pode provocar náuseas, cansaço e irritação das mucosas. Quando o nível de exposição é extremamente elevado pode suceder a ocorrência de retenção de líquido nos pulmões, bem como o surgimento de bronquite, de asma brônquica ou, ainda, eventos de calafrios, febre, dor de cabeça, dor de garganta, conjuntivite, vômitos, dores abdominais, diarreia e, em casos mais raros, a dilatação do fígado (www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Se.htm).

1.2 | Fontes antropogênicas de contaminação por selênio

Conforme citado, anteriormente, o selênio está presente naturalmente no meio ambiente, podendo ser liberado tanto por meio de processos naturais, como em decorrência de atividades antropogênicas.

Como consequência direta dos processos naturais, verifica-se a ocorrência de concentrações baixas de selênio tanto em solos quanto em águas (superficiais e/ou subterrâneas), como sendo um resultado da erosão de rochas seleníferas. Dessa forma, como consequência, o selênio pode ser captado pelas plantas e também disperso no ar na forma de pequeníssimas partículas de solo, da ordem de micron e submicron.

A introdução de selênio no meio ambiente por meio de atividades antropogênicas tem sido motivo de preocupação em várias partes do mundo devido aos potenciais impactos ambientais que estão associados.

Uma das possíveis formas de liberação do selênio para o ar (sob a forma de dióxido de selênio) é, ainda, representada pelos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e/ou seus derivados).

Uma outra fonte de emissão está relacionada ao descarte de efluentes, contendo elevadas concentrações de selênio, destacando-se dentre eles as águas residuárias de atividades agrícolas (drenagem de áreas agrícolas de solos seleníferos, muito comuns no oeste dos Estados Unidos) e efluentes industriais (efluentes de minas, efluentes de indústrias dos setores minero-metalúrgicos, de refinarias de petróleo e/ou de indústrias químicas).

Em meados dos anos 80, Kauffman *et al.* (1986) reportaram que algumas das minas de urânio da região selenífera no entorno do lago Ambrósia (Novo México, EUA), geravam águas de drenagem, contendo selênio, urânio, molibdênio e sulfato todos em concen-

trações acima dos limites de descarte, estabelecidos pela legislação ambiental americana (0,05, 5,0, 1,0 e 600 mg/L, respectivamente).

Por outro lado os oxianions selenato e selenito foram identificados como constituintes tóxicos das águas de drenagem de solos seleníferos agricultáveis irrigados, tais como os encontrados no Vale de San Joaquin, na Califórnia (Oremland *et al.*, 1989; Oremland *et al.*, 1990; Cantafio *et al.*, 1996; Thompson *et al.*, 2003). O descarte dos efluentes contendo teores elevados destes compostos, que atingiam em média, entre 230 a 640 µg/L de selênio (podendo atingir pico de concentração da ordem de 1400 µg/L), foi considerado como o principal responsável pela massiva mortalidade de pássaros que habitavam os pântanos da região.

Em trabalho mais recente Ye *et al.* (2003) citam a presença de selênicianato (SeCN) no efluente gerado numa planta de gaseificação de carvão (termoelétrica) localizada em Indiana. A concentração dessa espécie iônica de selênio era de 1,44 mg/L, estando associada, ainda, à presença de arsênio (0,46 mg/L) e boro (46,5 mg/L).

É sabido, ainda, que no que toca às atividades relacionadas ao refino de petróleo, que existem, em geral, quatro tipos de efluentes que podem carrear selênio, quais sejam: águas contaminadas e/ou coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processos e, ainda, efluentes de origem sanitária das unidades de refino. Assim, o volume e a composição desses efluentes varia, enormemente, em função do tipo de petróleo processado, nas diferentes unidades de processamento e da sua forma de operação. Em particular, as chamadas "águas de processo" são geradas a partir do contato direto de água captada com o óleo durante os processos de dessalinização do óleo cru, no processo de retificação com vapor e, ainda, durante a purga das caldeiras, sendo, portanto, normalmente consideradas como as fontes mais alta-

mente contaminadas. De uma forma geral, é citado que a concentração de selênio nos efluentes gerados em uma unidade de refino de petróleo pode variar entre 170 a 4900 $\mu\text{g/L}$ (Twidwell *et al.*, 2004).

1.3 | Tecnologias de uso corrente para remoção do selênio de efluentes industriais

Muitos métodos têm sido empregados para o tratamento de efluentes contaminados com selênio. Estes tratamentos, geralmente, envolvem a redução de espécies oxidadas de selênio (selenato e selenito) à selênio elementar, usando métodos de redução química com hidróxido de ferro (Fe(OH)_2) ou, ainda, mais recentemente, redução biológica usando bactérias endógenas.

A redução química requer condições operacionais de estrito controle de pH e de adição de reagentes, o que faz com que o tratamento tenha um custo razoavelmente elevado.

Outros tipos de tratamento como adsorção em alumina ativada, troca iônica, osmose inversa, eletrodialise, destilação etc, vêm sendo apontados como promissores para a remoção de selênio de efluentes.

Porém, estes métodos são de custo relativamente alto, apresentando, ainda, algumas restrições quanto à garantia de geração de efluentes com concentração de selênio dentro dos limites impostos pela legislação.

Twidwell *et al.* (2004) listam os processos usualmente empregados para eliminação de selênio, segundo as diferentes técnicas, nas quais tem sido buscada a confirmação para sua viabilidade e implantação, quais sejam:

- processo de precipitação de selênio elementar, após a redução de selenato e selenito a seleneto;

- processo de adsorção em “ferrihydrite”, que é recomendado como uma das melhores tecnologias disponíveis (BAT) pela EPA para o tratamento de efluentes contendo selênio;
- processos de adsorção em alumina, em oxi-hidróxidos de ferro, em resinas e em carvão ativado, nos quais o tipo de adsorvente adequado para cada espécie química do selênio e as condições específicas de processo, como pH, necessitam ser definidas caso a caso;
- processo de troca iônica com resinas específicas;
- processos de membranas como, por exemplo, osmose inversa, membranas de emulsão líquida e nanofiltração;
- processos de redução química com ferro metálico ou hidróxido ferroso;
- processos convencionais de tratamento de efluentes empregando coagulantes e filtração; e
- processos biológicos baseados na biossorção das formas iônicas ou na redução anaeróbia dos compostos solúveis de selênio, transformando-os em formas menos tóxicas ou, ainda, em formas que podem ser removidas mais facilmente da solução como selênio elementar.

Twidwell *et al.* (2004) afirmam, ainda, que em todos os processos acima citados é nítida a potencial interferência exercida pela presença conjunta de íons sulfato nos efluentes a serem tratados. Isto se deve ao fato de a química do selênio ser semelhante à do enxofre (ambos pertencem ao grupo VI A da tabela periódica). As espécies químicas de selênio (seleneto, selenito, selenato e selenocianato) encontradas nos efluentes de atividades agrícolas e industriais, como refino de petróleo, mineração e geração de energia, equiparam-se às principais espécies de enxofre encontradas no mesmo tipo de efluente: sulfeto, sulfito, sulfato e tiocianato.

2 | PROCESSOS DE REMOÇÃO BIOLÓGICA DE SELÊNIO DE EFLUENTES

2.1 | Aspectos gerais - Biossorção

A biossorção é definida como a remoção de íons metálicos por meio de adsorção passiva ou complexação por biomassa microbiana ou material derivado desta (Eccles, 1995).

A acumulação de metais pesados, por mecanismos independentes do metabolismo celular, se dá por meio de interações físico-químicas entre o metal e constituintes da parede celular, de exopolissacarídeos e outros materiais associados à face externa da membrana celular. A independência do metabolismo, ocorre pelo fato de não ser necessário que haja gasto energético por parte da célula microbiana, para que haja captação dos íons metálicos. A remoção neste caso pode ocorrer tanto em células vivas quanto em células mortas (Gadd, 1992).

Apesar desse tipo de processo ter sido amplamente estudado para a remoção dos mais variados metais em solução (Niu e Volesky, 2004; White *et al.*, 1995; Eccles, 1995; Gadd, 1992; Macaskie e Dean, 1990), raros são os estudos envolvendo a remoção de selênio, especificamente.

Em trabalho recente, Niu e Volesky (2004) afirmaram que complexos metálicos aniônicos são facilmente captados por biomassas que contenham, em sua estrutura, grupos amino em abundância. Como exemplo, os autores citam materiais a base de quitina (polissacarídeo natural) como as cascas de camarão, lagosta, siri e caranguejo, tão comuns no Brasil. Os autores estudaram, em particular, a casca de caranguejo após um pré-tratamento ácido para a remoção do CaCO_3 , como biossorvente de compostos poluentes como o cianeto de ouro (AuCN_2^-), selenato (SeO_4^{2-}), cromato (CrO_4^{2-}) e vanadato (VO_4^{3-}), em pH baixo.

As autores (Niu e Volesky, 2004) verificaram importância do pH do meio, para a eficiência remoção de selenato, sendo o pH ótimo estabelecido em 3,0. Nesse valor, a taxa de captação de selênio na biomassa atingiu o valor máximo de 0,15 mmol/g em equilíbrio com a concentração de 6,2 mmol/L em solução. Segundo os autores, em pH 3,0 predomina, em solução, a forma divalente SeO_4^{2-} (selenato) com a presença também da forma HSeO_4^- . Como a forma divalente é aprisionada na carga positiva monovalente do grupo amina da quitina, é necessário um outro próton em solução para neutralizar a carga negativa extra do selenato aprisionado. Por esse motivo, a maior captação do selenato ocorre em pH baixo (3,0). No entanto, em valores de pH abaixo de 3,0 começa a ocorrer a competição entre os íons selenato e os íons cloreto pelos sítios ativos da quitina, ocorrendo assim uma queda na taxa de captação dos primeiros.

2.2 | Processos aeróbicos em escala laboratorial

Adams *et al.* (1996) investigaram, em escala de bancada, a remoção de selênio de efluentes agrícolas e de atividades de mineração usando bactérias e/ou de enzimas imobilizadas. A bactéria *Pseudomonas stutzeri*, em particular, foi isolada, pelos autores, a partir de um efluente de mineração, sendo posteriormente identificada como a espécie responsável pela captação de selênio do efluente. Confirmou-se, assim, que essa espécie bacteriana possui, em condições aeróbicas, a habilidade de reduzir a concentração de selênio de solução daquelas natureza.

Os ensaios de remoção de selênio foram realizados utilizando duas distintas concepções de bioprocessos. Na primeira concepção a bactéria foi inoculada em uma superfície de carbono tratada com nutrientes e biopolímeros, acarretando, o crescimento de um biofilme na superfície do suporte. Na segunda concepção de processo, ocorreu a extração de enzimas intracelulares

das células de *P. stutzeri* as quais foram utilizadas para recobrir superfícies de carbono ou, ainda, foram impregnadas (imobilizadas) em gel. Um efluente típico de empresa minero-metalúrgica contendo 620 µg/L de Se (VI) e 285 mg/L de sulfato foi utilizada como solução de teste. O tratamento ocorreu em biorreator aeróbio de um estágio num tempo de residência de 18 horas, no qual foi utilizado apenas a variação do seu recheio (biofilme bacteriano ou preparação enzimática).

No processo no qual o biorreator foi recheado com o suporte contendo biofilme bacteriano foi obtido um efluente contendo uma concentração de selênio inferior a 10 µg/L, durante cerca de 9 meses, sem que tivesse havido comprometimento da eficiência do processo.

Nos ensaios nos quais o biorreator foi recheado com a preparação enzimática, da mesma forma foi obtido um efluente com concentração de selênio inferior a 10 µg/L embora tivesse ocorrido, mais prematuramente, uma queda na eficiência do processo, a qual aconteceu após quatro meses de operação em regime contínuo.

Nos testes nos quais foram utilizadas as enzimas foi verificada simultaneamente a destruição de cianeto. Os autores concluíram que os processos descritos acima se mostraram igualmente eficientes no que toca a remoção de nitrato (de 53 mg/L para 0,1 mg/L), segundo uma taxa de remoção superior a 3,3 mg/L/h.

Em trabalho anterior, Koren *et al.* (1992) já haviam investigado o emprego da bactéria *Pseudomonas stutzeri* no processo de redução de espécies químicas de selênio a selênio elementar. Os autores demonstraram que a bactéria pode sobreviver e apresentar atividade efetiva em soluções contendo concentrações superiores a 3.500 mg/L de Se(VI), com taxas de redução de cerca de 32 mg Se/L/h. Essas bactérias também podem apresentar atividade efetiva em soluções contendo íons Se (IV) em concentrações

de aproximadamente 1.500 mg/L. Acima desse valor a taxa de redução cai vertiginosamente. As taxas máximas de redução, para as duas espécies de selênio, ocorrem em pH na faixa de 7 – 9,5 e em temperatura entre 25 a 35° C. Os autores verificaram que a presença de íons sulfato, nitrato e nitrito não causa efeito inibitório na redução tanto do Se(VI) quanto do Se (IV).

Em dois outros estudos, Altringer *et al.* (1989, 1991) investigaram tanto o tratamento químico quanto o tratamento biológico de três diferentes efluentes de mineração: o primeiro contendo 4,2 mg Se/L em pH 8,9, o segundo contendo 30 mg Se/L em pH 8,4 e o terceiro contendo 1,7 mg Se/L em pH 8,8. Como não foram encontradas, nos efluentes estudados, bactérias redutoras de selênio que pudessem servir de inóculo, os autores aclimataram, aos efluentes estudados, bactérias das famílias das *Pseudomonadaceas* e *Enterobacteriaceae* isoladas de outro local contaminado.

Os três efluentes foram, primeiramente, tratados por oxidação química para que ocorresse a destruição do cianeto presente, até concentração inferior a 3 mg CN/L, mas também para que ocorresse a oxidação de todas as espécies de selênio para a forma de Se(VI). Em seguida, o pH da solução foi ajustado para aproximadamente 8,5, enquanto o inóculo bacteriano foi adicionado de forma a se obter, em solução, uma concentração celular da ordem de 10^9 células/mL. Os testes foram conduzidos em escala de bancada empregando-se 2,1L do efluente a ser tratado (adicionado de 5g/L de peptona), sendo mantido sob agitação a 25° C. Durante os ensaios foram introduzidos, na solução, N_2 (40 cm^3/min) e ar (10 cm^3/min), sendo esse último responsável pela manutenção da concentração de oxigênio dissolvido na ordem de 2 mg/L. Ao final do ensaio foi anotado que a concentração de selênio residual nos três efluentes atingiu valores variando entre 160 a 1000 $\mu g/L$.

2.3 | Processos anaeróbios em escala bancada e piloto

É sabido que o processo de mineralização da matéria orgânica em ambientes anóxicos e/ou anaeróbios ocorre através da redução de aceptores finais de elétrons como nitrato (denitrificação), sulfato (redução de sulfato) e bicarbonato (metanogênese), apresentando como principais conseqüências a remoção de nitrogênio e a produção de sulfetos e de metano. Devido à relativa abundância de espécies oxidantes e de sedimentos nos efluentes, os processos de redução acima mencionados já foram bastante estudados.

No entanto, é aceito que oxianions de elementos de menor abundância também podem ser utilizados como aceptores finais de elétrons na respiração anaeróbica de bactérias presentes em ambientes anóxicos e/ou anaeróbios.

Um exemplo desses oxianions é o ânion selenato (SeO_4^{2-}) que se assemelha, quimicamente, ao ânion sulfato (sulfato – SO_4^{2-}).

Assim, é de se esperar que a redução dissimilativa desse oxianion promova a remoção das espécies tóxicas de selênio (selenato e indiretamente do selenito) dos efluentes, transformando-as na forma não tóxica e insolúvel – selênio elementar ($\text{Se}(0)$), ou ainda em outras formas voláteis e, portanto, passíveis de eliminação natural, como o dimetil seleneto (DMSe).

Com base nesta premissa, vários estudos têm sido realizados, visando a aplicação do processo anaeróbio, o qual tem sido amplamente empregado na remoção de espécies de sulfato de efluentes, para a remoção de selênio.

Kauffman *et al.* (1986) investigaram a aplicação de um tratamento biológico ao efluente de uma mina de urânio contendo, selênio, urânio, molibdênio e sulfato, em concentração acima dos limites de descarte estabelecidos na legislação ambiental americana (0,05, 5,0, 1,0 e 600 mg/L, respectivamente).

Embora o tratamento clássico de troca iônica já tivesse sido testado pelos mesmos autores e se mostrar eficiente para a remoção de urânio, não resultou em uma redução significativa da concentração de selênio, sulfato e molibdênio.

Entretanto, os mesmos autores citam que a percolação da mesma água de mina através de uma coluna, contendo solo proveniente de região selenífera do Novo México, mostrou ser um método efetivo para a redução da concentração dos poluentes citados. O foco principal deste estudo consistiu na remoção de selênio do efluente, que se apresentava na forma de selenato (80 – 95%) e selenito, tendo em vista que as espécies de selênio IV e VI não foram removidas, efetivamente, usando as técnicas tradicionais de tratamento químico e/ou físico.

Após os ensaios de percolação do efluente pela coluna contendo o solo daquela região, a concentração de selênio, em particular, diminuiu de cerca de 1,6 mg/L para teores inferiores a 0,05 mg/L, mediante a redução das espécies solúveis de selenato (Se(VI)) e de selenito (Se(IV)) a selênio elementar.

Os autores referem que esta reação de redução foi, em grande parte, resultante do metabolismo de bactérias do gênero *Clostridium*, dentre outras, as quais foram encontradas no solo empregado como recheio da coluna.

Paralelamente ao processo de redução de selênio, a presença no solo de bactérias redutoras de sulfato, como as do gênero *Desulfovibrio*, foi considerada como sendo responsável pela redução do sulfato a sulfeto. A formação de sulfeto no seio da solução ocasionou a sua reação com as formas iônicas de urânio e molibdênio, formando compostos insolúveis, passíveis assim de remoção do meio. Ao final do ensaio, as concentrações de sulfato, urânio e molibdênio foram inferiores aos limites aceitos para descarte pela legislação. Não foi detectada uma queda da eficiên-

cia do processo de remoção biológica durante toda a operação contínua do sistema por 7 meses.

Os autores, ainda, comprovaram por análises de microscopia eletrônica de varredura a presença de selênio elementar no solo que serviu de recheio da coluna, sendo, possível, a visualização de um precipitado vermelho que é característico da presença de selênio elementar amorfo.

Resultados semelhantes àqueles obtidos em escala laboratorial foram verificados pelos autores (Kauffman *et al.*, 1986), em escala piloto, tendo sido destacados como principais fatores que afetam a eficiência do processo de remoção do selênio; a temperatura do efluente, a vazão e a concentração de nutrientes.

Ergas *et al.* (1990), por sua vez, demonstraram em escala laboratorial o sucesso da utilização de um biorreator anaeróbio para a remoção de selênio de um efluente agrícola por meio da redução do íon selenato a selênio elementar.

Dando continuidade a esse trabalho, Owens *et al.* (1991) realizaram testes, em escala piloto, empregando dois biorreatores com capacidade de 50 galões (189,3 litros). Cada um dos biorreatores foi alimentado com o mesmo efluente, porém, usando duas diferentes fontes de substrato orgânico: acetato ou metanol.

Os autores referiram que a redução dos íons selenato ocorria em duas etapas: primeiramente, o selenato era reduzido a selenito, sendo em seguida reduzido a selênio elementar. A concentração inicial de selênio no efluente, que foi de 453 $\mu\text{g/L}$ atingiu, após 24 horas de operação do biorreatores, valores médios da ordem de 280 $\mu\text{g/L}$ para o reator alimentado com acetato, enquanto que de 265 $\mu\text{g/L}$ para o reator alimentado com metanol. Entretanto, após filtrar os efluentes, usando membranas com diâmetro de poros de 0,22 μm , para a separação das células, os autores detectaram a concentração de 45 $\mu\text{g/L}$ de selênio no reator alimentado com

acetato e de 65 $\mu\text{g/L}$ de selênio no reator alimentado com metanol. Segundo os autores este fato indica que uma significativa parcela do selênio residual resultante do tratamento encontrava-se bioacumulado em células microbianas. Os resultados informados pelos autores apontam para a remoção completa de nitrato dos efluentes.

Em um outro trabalho, Cantafio *et al.* (1996) descrevem um método testado em escala piloto de biorremediação de um efluente agrícola (contendo tanto selenato/selenito quanto nitrato) no qual foi empregado um biorreator recheado com material polimérico (Jaeger Tri-Packs, Jaeger Products Inc., Houston, Texas). O reator foi inoculado com a bactéria *Thauera selenatis*, reconhecida como sendo uma bactéria redutora de selênio. Os autores adicionaram como fonte de carbono na alimentação do reator, o íon acetato na concentração 5 mM. Nessas condições, cerca de 98% do selênio presente no efluente foi removido, atingindo-se concentrações residuais entre 12 a 5 $\mu\text{g/L}$. Análises complementares indicaram que 91 a 96% do selênio removido da solução foi convertido a selênio elementar.

2.4 | Estudos em escala ampliada

2.4.1 | Fitorremediação

A fitorremediação pode ser considerada como uma tecnologia inovadora, que utiliza a propriedade natural de bioacumulação de metais pelas plantas, em sistemas controlados, resultando na remediação de locais contaminados.

É reconhecido que nesses sistemas, ocorre a transferência dos poluentes e o seu acúmulo na biomassa. É sabido que as plantas atuam como hospedeiras para microrganismos aeróbios e/ou anaeróbios, da mesma forma que as raízes das plantas são responsáveis por um aumento da atividade microbiana ao seu redor,

pois fornecem uma área superficial colonizável adicional, aumentando a disponibilidade de substratos orgânicos facilmente biodegradáveis. Encontra-se na literatura (Carvalho *et al.*, 2004), pelo menos, cinco mecanismos pelos quais as plantas removem, degradam ou estabilizam os contaminantes (orgânicos e/ou inorgânicos), a saber: fitoacumulação, fitovolatilização, fitodegradação, fitoestabilização e rizodegradação (Banuelos *et al.*, 1997a).

Ainda vários autores citam como vantajoso, em comparação aos métodos físico-químicos, o emprego do processo de fitorremediação para a remoção de selênio de solos contaminados (Banuelos *et al.*, 1997a; Banuelos *et al.*, 1997b; Banuelos *et al.*, 1998; De Souza *et al.*, 1998; Pilom-Smits *et al.*, 1999).

No entanto, quando se trata não de solos, mas sim de efluentes contaminados por metais, o emprego das *wetlands* construídas (ou seja áreas alagadas construídas) se configura, ainda, mais adequado, de tal forma que esta tecnologia de tratamento será discutida a seguir.

2.4.2 | Tecnologia de remediação usando áreas alagadas (*wetlands*)

Segundo Tinner (1999) *apud* Anjos (2003), o termo *wetland* é utilizado para definir um universo de habitats úmidos, que são conhecidos sob diversas denominações como, por exemplo; banhados, pântanos, brejos, zonas alagadiças, manguezais e áreas similares. Em geral esses ambientes estão sujeitos a inundações periódicas ou permanentes, que mantêm o solo suficientemente saturado para o pleno estabelecimento de plantas macrófitas¹,

¹ Que germinam na água ou no solo e estão sujeitas periodicamente à condições anaeróbicas devido ao excesso de umidade.

bem como para o desenvolvimento de solos hidromórficos². Estas condições influenciam no controle de toda a biota (plantas, animais e microrganismos), estando aliadas às especificidades dos diferentes regimes hidrológicos, de clima e de geomorfologia local.

Algumas *wetlands* estão entre os maiores sistemas naturais produtivos da terra, sendo, pois, de vital importância para a conservação da biodiversidade. Entre as áreas mais conhecidas no Brasil podemos destacar os manguezais, que ocupam uma grande faixa do litoral, os igarapés do rio Amazonas e o Pantanal Matogrossense (Anjos, 2003).

As *wetlands* constituem um ecossistema complexo no qual componentes biológicos e físicos continuamente interagem, formando um “filtro” mecânico e biogeoquímico, o qual é reconhecido como sendo capaz de remover diferentes tipos de contaminantes presentes em efluentes de solução (Cole, 1998; Hansen *et al.*, 1998; Zayed *et al.*, 1998; Shardendu *et al.*, 2003; Anjos, 2003). Em função dessas características e propriedades as *wetlands* vêm sendo utilizadas para o tratamento de efluentes domésticos e/ou industriais. Nesse cenário, vêm sendo empregadas não só as *wetlands* naturais mas, principalmente, as *wetlands* construídas.

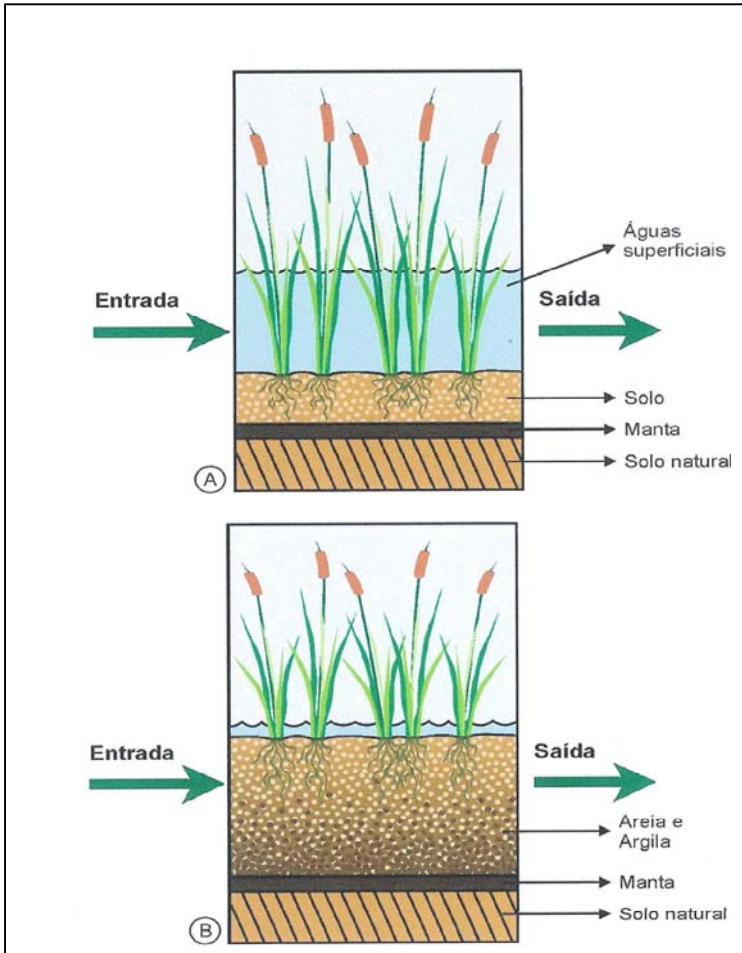
A tecnologia de construção de *wetlands* teve seu início a partir da década de 70 apresentando como objetivo principal, a produção de *habitats* e o desenvolvimento de uma técnica de baixo custo para o controle da qualidade da água (Kadlec e Knight, 1996 *apud* Anjos, 2003). A partir de então, a construção das *wetlands*, na condição de ecossistemas artificiais, utilizando os princípios

² Solos saturados, freqüentemente próximos à superfície, o que cria condições para o desenvolvimento da redução anaeróbica, que afeta o crescimento de plantas e promove a fixação de hidrófitas.

básicos oriundos das zonas úmidas, tem sido empregada como tecnologia alternativa no controle da poluição das águas.

Segundo a USEPA (1990) *apud* Anjos (2003), as *wetlands* construídas apresentam as mesmas características positivas das naturais. Além disso, em função de se poder controlar os efeitos negativos de sua instalação, se tornam uma alternativa efetiva e de baixo custo para o controle e descarte de efluentes. Assim, as construções de *wetlands*, objetivando o tratamento de efluentes líquidos devem contemplar, obrigatoriamente, um projeto de controle hidráulico que leve em conta as limitações geográficas e as propriedades das espécies vegetais.

A Figura 1 mostra, simplificada, duas possibilidades de configuração para o projeto e construção de *wetlands*.



Fonte: Anjos, 2003.

Figura 1. Tipos de wetlands construídas usadas para o tratamento de efluentes: A) Fluxo superficial; B) Fluxo subsuperficial

A Figura 1A acima mostra um sistema de *wetland* construída operando com fluxo superficial, indicando, ainda, os materiais

utilizados na sua construção, enquanto que a Figura 1B mostra um sistema de fluxo subsuperficial.

O sistema de fluxo superficial é, geralmente, pouco efetivo na remoção dos poluentes, enquanto que o sistema de fluxo subsuperficial tem sido usado mais eficientemente para o tratamento de efluentes líquidos domésticos e/ou industriais (Anjos, 2003).

Contribui, adicionalmente, para a tendência de incremento de uso desta tecnologia, o fato de que este tipo de sistema apresenta custos de implantação e operação bem menores que os sistemas convencionais de tratamento de efluentes. No entanto, o total conhecimento/entendimento do mecanismo complexo de detoxificação que ocorre nas *wetlands* ainda não foi totalmente estabelecido.

A despeito dessa aparente incerteza quanto aos mecanismos que descrevem a remoção de contaminantes, é fato que as *wetlands* que vêm sendo estudadas/aplicadas em várias situações por diferentes autores (Hansen *et al.*, 1998; Lemly e Ohlendorf, 2002; Anjos, 2003; Shardendu *et al.*, 2003; Ye *et al.*, 2003; Thompson *et al.*, 2003; Trindade e Soares, 2004). Em especial, estas aplicações visam o tratamento de efluentes contaminados com metais e metalóides, inclusive selênio, provenientes de atividades agrícolas e indústrias, tendo mostrado, em sua maioria, resultados muito positivos no que tange à remoção dos poluentes.

A indústria de petróleo, em particular, vem utilizando esse tipo de sistema biológico para o tratamento de várias correntes de despejo de efluentes tanto em refinarias quanto em área de estocagem de combustíveis (Hansen *et al.*, 1998).

A primeira indicação de que uma *wetland* poderia ser utilizada, eficientemente, para a remoção de selênio de efluente de refinaria de petróleo resultou de um projeto realizado em uma área de

36 hectares adjacentes à Baía de São Francisco, Califórnia, pertencente à refinaria da empresa Chevron (Azaizeh *et al.*, 1997).

Esses resultados vieram ao conhecimento geral no início da década de 80, quando foi detectado um aumento considerável da concentração de selênio na Baía de São Francisco, como uma consequência do aumento freqüente da descarga de efluentes, fora da especificação ambiental, provenientes de seis refinarias localizadas no entorno da Baía. Muito freqüentemente os efluentes apresentavam concentrações acima dos limites de descarte estabelecidos na legislação ambiental estadual e/ou federal americana (Hansen *et al.*, 1998).

Assim sendo, a empresa Chevron investiu na complementação do seu sistema de tratamento biológico de efluentes até então instalado, o qual era constituído de sistema de lodo ativado e decantador secundário, com tempo de retenção hidráulico variando entre 3 a 7 dias ou 2 a 3 semanas, dependendo da carga volumétrica gerada pela refinaria. A este sistema se incorporou a construção de uma *wetland* para uma etapa de polimento do efluente, resultando, pois, na remoção de selênio até os limites aceitos pela legislação.

O controle analítico efetuado no fluxo de entrada e de saída da *wetland* indicou a remoção consistente de, no mínimo, 70% do selênio alimentado ao sistema de tratamento (Hansen *et al.*, 1998). O tratamento reduziu, sistematicamente, a concentração de selênio, que inicialmente variava entre 20 a 30 $\mu\text{g/L}$ no efluente alimentado ao sistema, para valores inferiores a 5 $\mu\text{g/L}$ na saída.

Após a instalação da *wetland*, o efluente tratado biologicamente era, ainda, encaminhado para um filtro de carvão ativado para que ocorresse a remoção final de turbidez, de hidrocarbonetos residuais, bem como para que fosse reduzida a sua toxicidade

aquática. Em seguida o efluente era, então, finalmente, encaminhado para a Baía de São Francisco.

Hansen *et al.* (1998) comprovaram, ainda, através de uma avaliação detalhada do comportamento desse sistema que cerca de 10 a 30% do selênio removido do efluente pela *wetland* é volatilizado. A explicação para esse fato resulta de que tanto algumas plantas como microrganismos são reconhecidamente capazes de metabolizar as formas solúveis de selênio (selenato e/ou selenito), transformando-as em formas voláteis como; o dimetil seleneto (DMSe). Esse processo que é reconhecido como sendo um processo de “volatilização biológica” pode ser considerado um atrativo para a remoção deste poluente, pois que, assim, minimizaria a possibilidade de incorporação de selênio na cadeia alimentar.

Adicionalmente, um outro fator que contribui positivamente para estimular a volatilização biológica, reside no fato de que a maioria das formas voláteis de selênio são relativamente atóxicas. Os auto-res citam que a parcela do selênio que é volatilizada pode, ainda, ser aumentada através de ajustes operacionais na *wetland*.

2.4.3 | Tecnologia ABMet™

Uma das tecnologias de tratamento de efluentes contendo selênio, que é reconhecidamente eficiente, está associada a um processo biológico resultante do desenvolvimento da empresa Applied Biosciences Corporation, localizada em Salt Lake City, que recebe a demoninação comercial de sistema ABMet™, (www.applied-biosciences.com/).

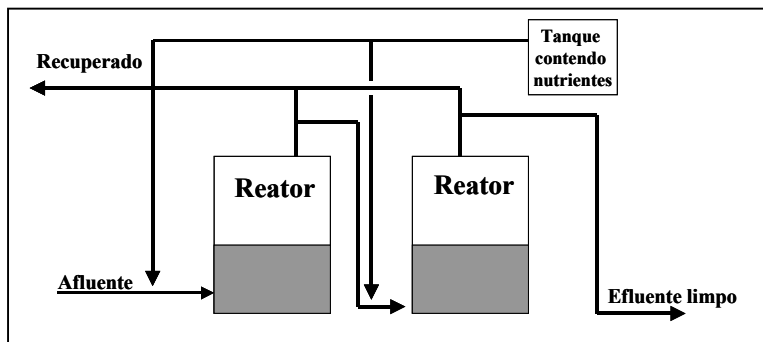
O processo consiste, simplificadaamente, no emprego de biorreatores anaeróbios, os quais são recheados com carvão ativado granular (GAC). O carvão ativado, devido a sua elevada área superficial, serve como suporte para o crescimento de um biofilme formado por microrganismos heterotróficos anaeróbios especifi-

cos (segredo industrial), os quais são capazes de reduzir selenato e/ou selenito a selênio elementar (insolúvel).

Ao longo do processo de tratamento essa forma de selênio, em sua maioria, vai sendo incorporada ao biofilme, como resultado de uma bioconversão no interior do reator, favorecida por uma condição altamente redutora no seio da solução.

Os biorreatores do sistema ABMet™ são projetados de forma que sejam operados, continuamente, com tempo de retenção hidráulica (TRH) que pode variar entre 2 a 12 horas, dependendo da complexidade da corrente de efluente a ser tratada. O biofilme é mantido vivo e ativo através da alimentação do sistema com uma “mistura de nutrientes” (*biodegradable nutrient blend*), contendo melação como fonte de substrato orgânico (Figura 2).

A Figura 2 ilustra esquematicamente o sistema ABMet™.



Fonte: www.applied-biosciences.com

Figura 2. Esquema simplificado da tecnologia ABMet™

O sistema funciona de tal forma que, periodicamente (semanas ou meses), os reatores são esvaziados para a remoção do suporte contendo o biofilme e selênio elementar. O material a ser recuperado, que consiste numa polpa, é desaguado de modo que os

sólidos, contendo elevada concentração de selênio, estarão sendo destinados para uma disposição final.

Esse processo biológico que foi estudado exaustivamente em escala piloto, usando tanto efluentes de indústrias minero-metalúrgicas, quanto efluentes de refinarias de petróleo, resultou sempre em experiências de sucesso. Em decorrência apresentou um desdobramento tal que, atualmente, já existem algumas plantas industriais em fase de operação (Figura 3), sendo que, na grande maioria de suas aplicações, o sistema ABMet™ tem demonstrado atingir constantemente concentrações de selênio inferiores a 2 µg/L no efluente final.

Adicionalmente à elevada eficiência do processo, a Applied Biosciences Corporation afirma que o custo do tratamento é bastante atrativo (US\$ 0,07 a 0,31/L) quando comparado ao tratamento clássico com “ferrihidrita” (US\$3,44/L), bem como com o tratamento baseado no uso de *wetlands* (US\$ 0,52/L) (www.applied-biosciences.com).



Fonte: www.applied-biosciences.com

Figura 3. Planta industrial do sistema ABMet™ em fase final de implantação

3 | PATENTES

Devido aos problemas ambientais causados pela disponibilização de selênio, em decorrência, principalmente, dos efluentes da indústria de petróleo, muitas patentes foram desenvolvidas, visando definir um processo rápido, economicamente viável e eficaz para sua remoção dos efluentes daquele segmento.

Muitos desses métodos baseiam-se na utilização de microrganismos capazes de reduzir o selenato (SeO_4^{2-}) à selênio elementar. Entretanto, pode-se observar que nas patentes mais antigas, há citações quanto a algumas limitações de seu emprego, tendo sido estas limitações corrigidas ao longo dos anos. A seguir serão apresentadas algumas das principais patentes concedidas nos últimos 20 anos.

Kauffman *et al.*, US Pat. Nº 4519912 (1985), descreveram um processo microbiológico para remoção de selênio utilizando a bactéria *Desulfovibrio* e outros microrganismos tipicamente conhecidos como sendo bactérias redutores de sulfato (BRS).

De acordo com Ougushi *et al.*, Pat. Nº 5976 376 (1999), este processo não pode ser utilizado na presença de elevadas concentrações de selenato, pois essas seriam tóxicas inibindo, assim, a ação das BRS.

Downing *et al.*, US Pat. Nº 4725357 (1988), registraram um processo microbiológico para remoção do selênio de soluções contendo íon sulfato, sugerindo, no entanto, que devesse ocorrer a remoção do íon nitrato das soluções até níveis inferiores a 5 mg/L, antes do tratamento efetivo da água residuária, já que o íon nitrato inibiria o processo de redução do selenato pelas BRS.

Entretanto, segundo Oremland, Pat. Nº 5009786 (1991) e Pat. Nº 5271831 (1993) afirmou que o processo de remoção de selênio empregando BRS, tal como proposto por Kauffman (1985) não se aplicaria a soluções contendo nitrato ainda que em concentração

muito baixa, já que este ânion inibiria, definitivamente, a remoção de selênio.

Os autores, então, propuseram um método para remover selênio de águas residuárias que inclui uma etapa de remoção de nitrato, pois a presença deste composto, até mesmo em baixas concentrações (~1mM na água residuária), inibiria a remoção de selênio.

Esta etapa objetiva, especificamente, diminuir da concentração de nitrato, utilizando organismos capazes de se desenvolverem na água residual sem que seja necessário a adição de nutrientes. Após esta primeira etapa, o efluente produzido era bombeado diretamente para a segunda etapa, ou então passava por uma fase de evaporação da água, que visava, tão e somente, o aumento da concentração de selênio na solução. Esta fase de evaporação, que era monitorada para que a concentração residual de nitrato não atingisse níveis que fossem inibitórios para a redução/remoção do selênio. Neste processo, o crescimento dos microrganismos era favorecido nas condições de altas concentrações de íon selenato, havendo, dessa forma, uma inibição do crescimento de microrganismos que metabolizam sulfato (BRS). Espera-se, assim, que seja observado um aumento da população de microrganismos capazes de reduzir, preferencialmente, o íon selenato. Entretanto, na condição de baixa concentração de íons selenato, que não eram capazes de inibir o crescimento das BRS, eram utilizados microrganismos capazes de produzir H_2S . Desta forma, o H_2S produzido era circulado na segunda etapa do tratamento, podendo ser utilizado para reduzir o selênio residual a selênio elementar.

Ougushi *et al.*, Pat. Nº 5976 376 (1991), estabeleceram um processo para tratar efluentes, usando lodo de esgoto, com baixo custo de operação, que possibilitava a remoção do íon selenato. Neste processo, a remoção do selênio era realizada mediante a redução do íon selenato para selenito e/ou selênio elementar,

formando uma fase sólida que era então separada por meio da adição de um agente químico. Neste tratamento o esgoto passou, inicialmente, por um processo de dessulfurização através de uma torre de absorção, o qual produziu um líquido A, chamado de água de descarte da etapa da dessulfurização (ADED). Em seguida, a ADED foi introduzida na etapa de tratamento do esgoto, sendo que uma água de descarte B era produzida após passar por várias etapas de processamento tais como; uma etapa de agregação e precipitação; uma etapa de redução da DQO e um pós-tratamento microbiológico seqüencial, que consistia num tratamento aeróbio e outro anaeróbio.

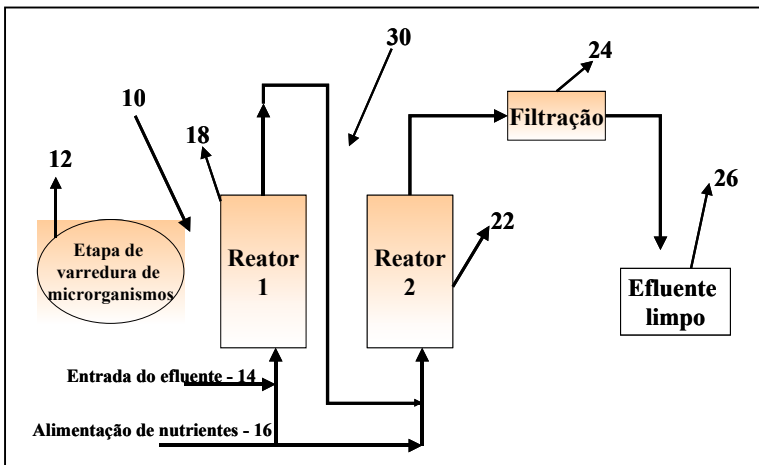
Observe-se que este processo poderia ser considerado como finalizado nestas etapas. Alternativamente, poderia ser continuado com a inclusão de outras etapas de agregação e precipitação, de modo a tratar as partículas mais sólidas finas que não puderam ser separadas durante a fase da separação sólido-líquido, resultante daquela etapa de dessulfurização, bem como com a inclusão de outras etapas de separação e eluição, utilizando a adição de um agente modificador ao tanque de mistura capaz de separar ou eluir o íon selenito.

Yano *et al.*, Pat. Nº 6033572 (2000) relataram a remoção do selênio através da associação de um processo biológico e um processo químico. No processo biológico, o efluente bruto era submetido a um tratamento anaeróbico para reduzir os ânions selanato e/ou selenito (formas solúveis do selênio), presentes no efluente, para selênio elementar. Durante o processo químico, era adicionado um sal (propriedade redutora) que reagia com o selênio solúvel que permanecia após o tratamento biológico de modo a formar selênio elementar insolúvel. Em seguida, um processo de separação, empregando uma etapa de filtração, era realizado para remover o selênio insolúvel obtido após o tratamento químico. Desta forma, o selênio solúvel pode ser removido em grande quantidade sem que esteja associado a um alto custo de

tratamento, já que a maior parte do selênio era removido pelo processo biológico (de menor custo) antes de passar pelo processo químico (maior custo).

Adams e Picket, US Pat. nº 61836444B1 (2001), descreveram um processo para remover o selênio de um efluente, utilizando microrganismos que foram isolados do próprio efluente ou que poderiam ser isolados, alternativamente, de um outro efluente contaminado com selênio. Segundo os autores, o efluente passa através de um reator contendo microrganismos, com quantidades pré-definidas de nutrientes.

A Figura 4 mostra o processo proposto por Adams e Picket.



Fonte: Adams e Picket, US Pat. nº 61836444B1, 2001.

Figura 4. Fluxograma esquemático do processo biológico em dois estágios para remoção de selênio

A Figura 4 mostra um esquema simplificado do fluxograma do processo proposto por Adams e Picket, baseado no uso de biorreatores anaeróbios (10), que pode apresentar um tempo total de retenção de 18 a 24h.

Os testes efetuados em escala de campo, bem como em laboratório, usando soluções de selênio de concentração, variando entre 0,05 a 33,0 mg/L, resultaram na obtenção de um efluente final contendo baixos teores de selênio (10 µg/L).

Faz-se necessário ressaltar que em função dos efluentes contaminados com selênio serem muito diferentes e complexos em termos de sua composição química, mas também da concentração total de selênio foi necessário incorporar um processo de seleção dos microrganismos (12), de modo a permitir que estes fossem empregados em qualquer dos efluentes que contivessem selênio. Os microrganismos passaram por esse processo de seleção, visando minimizar as interferências negativas introduzidas por espécies aniônicas, em especial, nitrato e sulfato, bem como de modo a maximizar a cinética de remoção do selênio.

Dentre os microrganismos selecionados destacam-se várias espécies de *Pseudomonas sp.*, *A. xilosoxydans*, *E. coli* e, ainda, algumas cepas de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Em seguida ao processo de seleção, a população de microrganismos foi transferida e fixada em suportes, por meio da formação de biofilme, no interior dos biorreatores (18), (22). O efluente passava, então, pelos biorreatores (etapa 30), os quais eram alimentados com nutrientes (16).

Os autores apontam que a etapa específica à remoção depende, fundamentalmente, do tipo de efluente e dos microrganismos selecionados. Esses mesmos autores, ainda, afirmam que dependendo do tempo de retenção aplicado ao processo, a qualidade do efluente tratado (26), eventualmente, poderá atender aos critérios de potabilidade ou a outros critérios adotados para descarte final.

De maneira geral, os autores afirmam que este processo como tal concebido e operado, pode ser aplicado de tal modo que:

- remove 97% do selênio de efluentes contendo altas concentrações (acima de 100 ppb) de selênio, usando um tempo de retenção hidráulica que varia entre 4 a 8 h e;
- remove selênio até um nível aceito para água potável usando um tempo de retenção hidráulica mais prolongado, entre 12 a 24h.

4 | COMENTÁRIOS FINAIS

Com base nas referências mais relevantes acerca do tema principal desta publicação e, entendendo que a complexidade do tema não se esgota nesta abordagem, que é, eminentemente, compatível com a de uma revisão crítica de literatura, julgamos ser mais coerente apresentar um conjunto de considerações finais, as quais pretendem remeter os leitores à uma avaliação mais sucinta quanto ao emprego dos processos biológicos na remoção de selênio de efluentes industriais.

Assim é que buscamos sumarizar o que foi apresentado e discutido anteriormente conforme a seguir.

4.1 | Quanto aos distintos processos

A busca de patentes registradas no Brasil, desde meados da década de 80, nos mostra que há uma tendência ao emprego dos processos anaeróbios isoladamente ou associados a processos químicos, mas, também, aos físico-químicos, para garantir a efetividade de remoção de selênio de efluentes industriais; quer sejam oriundos de refinarias de petróleo, de indústrias minero-metalúrgicas ou, ainda, de águas residuárias de atividades da agroindústria.

Dentre as várias possibilidades de emprego de processos biológicos, aqueles que premiam o emprego de bioreatores em série, mas também utilizam cepas adaptadas, quer de bactérias reductoras de sulfato e/ou, especificamente, reductoras de selênio, mostraram ser eficientes, oferecendo resultados mais reprodutivos, ainda, que a concentração inicial de selênio tivesse sido elevada (da ordem de 10 a 100 ppm) em relação ao limite aceito para descarte (da ordem de 10 ppb).

A maioria dos autores refere que a influência negativa decorrente da competição dos íons nitrato e sulfato na remoção das espécies

aniônicas selenato e selenito deve ser levada em consideração, para que os resultados não sejam decepcionantes.

Portanto, é fundamental que as espécies aniônicas de sulfato e nitrato, sendo estas as mais críticas para o sucesso do processo, sejam eliminadas ou minimizadas antes das etapas dedicadas à remoção de selênio propriamente dita.

Quanto ao emprego de carvão ativado e outros processos de adsorção existe um consenso de que o uso de carvão ativado e dos demais materiais testados, quando aplicados aos efluentes de refinaria de petróleo não mostraram resultados positivos, no que toca a garantia de descarte em níveis aceitos pela legislação.

Por outro lado, os registros de maior sucesso estão associados ao emprego de sistemas relativamente simples, de baixo custo de operação e de baixo custo de investimento, os quais consistem no emprego de biorreatores que operam em série, recheados com carvão ativado granulado, para favorecer a formação de um biofilme, os quais são inoculados com cepas específicas redutoras de selênio (*Thaurea selenatis*) e/ou com um consórcio de cepas desta natureza e outras, tais como; *Pseudomonas sp.*, *A. xilosoxydans*, *E. coli* e/ou outras BRS.

Ressalte-se, entretanto, que estes processos não podem prescindir do aporte constante de nutrientes e que neste caso este item de custo, bem como a sua correta dosagem e especificação deve merecer especial consideração.

Por outro lado, as experiências com processos aeróbios não resultaram em êxitos consistentes, fazendo com que o seu emprego se restringisse, somente, a estudos de bancada e em escala piloto, porém, sem referências de uso semi-industrial ou mesmo industrial.

Em contrapartida, a tecnologia de *wetlands* pode ser considerada como a precursora no que toca ao emprego dos processos biológicos com êxito, na busca da garantia da qualidade de efluentes industriais, em especial, aqueles de refinaria de petróleo.

Ressalte-se, entretanto, que o emprego de qualquer um dos processos biológicos que visam remover selênio de efluentes deve ser entendido como uma etapa de polimento, portanto, não substituem os tratamentos tradicionais físico-químicos primários e/ou secundários, mas os complementam.

Comparativamente entre as tecnologias de *wetlands* construídas e as de biorreatores, entendemos que os fatores climáticos e/ou de espaço físico deverão prevalecer na escolha entre um e outro processo.

Em termos de versatilidade operacional e de modulação dos sistemas, entendemos que há uma aparente vantagem no uso da tecnologia que emprega biorreatores. É reconhecido que esse processo exige um menor espaço físico para tratar um determinado volume de efluente, se comparado com as *wetlands*. Outro ponto a destacar seria o fato da operação em reatores e tanques confinados, nos permitir sempre um melhor controle operacional dos processos, sendo, inclusive, possível em condições de interrupções momentâneas de fluxos, a introdução de linhas de *bypass*, o que nas tecnologias de *wetlands* construídas poderia ser uma limitação em termos de espaço físico para estas instalações e a área disponível na empresa.

4.2 | Quanto às perspectivas de uso no Brasil

Em função dos constantes relatos de êxito verificados no cenário internacional e o número de patentes que tratam do tema pode-se antever pelo menos dois segmentos que são potenciais demandantes do emprego dos processos biológicos de polimento de

selênio, quais sejam; o das refinarias de petróleo e o das indústrias minero-metalúrgicas.

Ao nosso entendimento e segundo as referências analisadas já existem tecnologias comprovadamente eficientes, e suficientemente testadas em escala industrial, a saber: a de *wetlands* construídas e a dos biorreatores em série, as quais asseguram o bom desempenho dos sistemas, independentemente da origem do efluente.

Ainda destaque-se o fato de que estudos anteriores executadas pelo EPA mostram que os custos do emprego das tecnologias de biotratamento são, consideravelmente, mais baixos do que os de outros processos químicos e/ou físicos-químicos.

Alie-se aos pontos anteriormente citados, o fato de que os processos químicos empregam, via de regra, cargas volumosas de reagentes, em função das grandes cargas de poluentes dos efluentes, quer seja para adequação de condições de pH, de adequação de turbidez, de condições de decantação/floculação e de redução das espécies de selênio, agregando, assim, outras espécies iônicas ao efluente que será descartado.

Portanto, é de se prever que as empresas que atuam no segmento de exploração e refino de petróleo sejam potenciais candidatas ao emprego dos processos biológicos de polimento, visando à redução de selênio e de outras espécies de metalóides, bem como de metais de seus efluentes, de modo a garantir que seu descarte esteja dentro dos limites aceitos pela legislação.

Assim, um dos maiores desafios das refinarias de petróleo no mundo consiste na eliminação e/ou a minimização da concentração de selênio nos seus efluentes, pois a mobilidade das espécies de selênio é bastante distinta, já que o selênio pode estar presente nos efluentes das refinarias sob diferentes formas químicas, e estados de oxidação.

As refinarias que processam óleo cru, com elevado teor de enxofre, geralmente, são as mais sensíveis ao problema da presença de compostos de selênio no efluente final.

Esta previsão se baseia, não somente, nos aspectos técnicos e na economicidade do processo, mas, fundamentalmente, no aspecto de que sendo empresas de classe *premium*, com uma atuação transcontinental, devem, também, atender aos princípios mais atuais de uma atuação responsável e cidadã, além de representar uma garantia para a manutenção de sua atividade e da manutenção de sua boa imagem, mas também de sua competitividade.

Esta consideração aplica-se, da mesma forma, às empresas da classe *premium* do setor minero-metalúrgicos, em especial, àquelas que exploram minérios sulfetados de cobre, aos quais o selênio ocorre, via de regra associado, considerando não somente os aspectos econômicos e ambientais, mas os de responsabilidade social.

Para encerrar devemos dizer que o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução Nº 020, de 18/06/1986, Art. 21, estabelece em 50 µg/L a concentração máxima permissível (CMP) para selênio total nos efluentes industriais.

Entretanto estudos feitos pela *Fish and Wildlife Service* sugeriram que o estabelecimento de padrões como esse são inadequados, particularmente, com respeito à proteção dos peixes, baleias e outras espécies aquáticas. Vários questionamentos têm surgido, pois alguns estudos laboratoriais e de campo indicam que mesmo em uma água contendo selênio em concentrações baixas, como, por exemplo, 2,0 µg/L, pode haver o bioacúmulo do elemento na complexa cadeia alimentar aquática em níveis considerados como muito tóxicos (www.fws.gov).

BIBLIOGRAFIA

- Adams, D.J.; Pickett, T.M. (2001). Method of selenium removal (US Patent 6183644).
- Adams, D.J.; Pickett, T.M. e Montgomery, J. (1996). Biotechnologies for metal and toxic inorganic removal from mining process and waste solution. *In: Randol Gold Forum'96*, 143-146.
- Altringer, P.; Larsen, D. e Gardner, K.(1989). Bench-scale process development os Se removal from wastewater using facultative bacteria. *In: Biohydrometallurgy 1989, CANMET, Montreal, Can.* 643-657.
- Altringer, P.; Lien, R. e Gardner, K.(1991). Biological and chemical Se removal from precious metals solution. *In: Environmental Management for the 1990's. SME-AIME, Littleton, CO*, 135-142.
- Anjos, J. A. S. A. (2003). Avaliação da eficiência de uma zona alagada (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso Plumbum em Santo Amaro da Purificação, BA. Tese (doutorado), 328 p, Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Minas e de petróleo, São Paulo.
- Azaizeh. H. A.; Gowthaman, S. e Terry, N. (1997). Microbial selenium volatilization in rhizosphere and bulk soils from a constructed "wetland". *J. Environ. Qual.*, 26(3), 666 – 672.
- Banuelos, G. S.; Ajwa, H. A.; Mackey, B.; Wu, L.; Cook, C.; Akohoue, S. e Zambrzuski, S. (1997a). Evaluation of different plant-species used in phytoremediation of high soil selenium. *J. Environ. Qual.* 26(3), 639-646.
- Banuelos, G. S., Ajwa, H. A., Wu, L. e Zambrzuski, S. (1998). Selenium accumulation by Brassica napus grow in Se-laden soil from different depths of Kesterson Reservoir. *J. Soil Contam.*, 7 (4), 481-496.
- Banuelos, G. S., Ajwa, H. A., Terry, N. e Zayed, A. (1997b). Phytoremediation of selenium laden soils: a new technology. *J. Environ. Qual.*, 52(6), 426-430.
- Cantafio, A. W.; Hagen, K. D.; Lewis, G. E.; Bledsoe, T. L.; Nunam, K. M. e Macy. J. M. (1996). Pilot-scale selenium bioremediation of San Joaquin Drainage water with *Thauera selenatis*. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(9), 3298-3303.

- Carvalho, K. M.; Gallardo, M. T.; McGettigan, M. J. e Martin, D. F. (2004). Remediation of selenium contamination by plants and microbes: an annotated bibliography. (www.cas.usf.edu/chemistry/info_research_resources/ies/bioem_selenium.htm; site acessado em 10/10/2004)
- Cole, S. (1998). The emergence of treatment "wetlands". *Environ. Sci. Technol*, 32 (9), 218-223.
- De Souza, M. P.; Pilom-Smiths, E. A. H.; Lytle, C. M.; Hwang, S.; Tai, J.; Honma, T. S. U.; Yeh, L. e Terry, N. (1998). Rate-limiting steps in selenium assimilation and volatilization by Indian mustard. *Plant Physiol.*, 117(4), 1487-1494.
- Downing, A. L.; Brian, W.; Hoyle, G.; Squires, R.C.; James, A.N. (1988). Removing selenium from water (US Patent 4725357).
- Eccles, H. (1995). Removal of heavy metals from effluent streams - Why select a biological process? *Intern. Biodeter. Biodegrad*, v. 44, n. 5, pp. 5-16.
- Ergas, S.; Lawver, R.; Pfeiffer, W. E Schoederl, E. (1990). Removal of Se from agricultural drainage water. U. California at Davis, Report to U.S. Bureau of Reclamation, Contract 9-FC-20-07720, July, 1990.
- Gadd, G.M. (1992). Biosorption. *J. Chem. Technol. Biotech.*, v. 55, n.3, pp. 302-304.
- Hansen, D.; Duda, P. J.; Zayed, A. E Ferry, N. (1998). Selenium removal by constructed "wetland"s: role of biological volatilization. *Environ. Sci. Technol.*, 32(5), 591-597.
- Kauffman, J. W.; Laughlin, W. C e Baldwin, R. A. (1986). Microbiological treatment of uranium mine waters. *Environ. Sci. Technol.*, 20(3), 243-248.
- Kauffman, J. W.; Laughlin, W. C e Baldwin, R. A.(1985). Process for the removal of sulfate and metals from aqueous solutions. (US Patent 4519912).
- Koren, D.; Gould, W. E Lortie, L. (1992). Se removal from waste water. In: *Waste Processing and Recycling in Min. and Met. Industries*. CIM, Edmonton, Alberta, Can.
- Lemly, A. D. e Ohlendorf, H. M. (2002). Regulatory implications of using constructed "wetland"s to treat selenium-laden

- wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 52, 46-56.
- Macaskkie, L. E. e Dean, A. C.R. (1990). *Biosorption of Heavy Metals*, ed. B. Volesky. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Niu, H. e Volesky, B. (2002). Biosorption of anionic metal complexes. (www.mcgill.ca/biosorption/biosorption.htm; site consultado em 10/2004).
- Niu, H. e Volesky, B. (2004). Biosorption of anionic metal complexes. (www.mcgill.ca/biosorption/biosorption.htm; site acessado em 07/2004).
- Oremland, R. S.; Hollibaugh, J. T.; Maest, A. S.; Presser, T. S.; Miller, L. G. e Culbertson, C. W. (1989). Selenate reduction to elemental selenium by anaerobic bacteria in sediments and culture: biogeochemical significance of a novel, sulfate-independent respiration. *Applied and Environmental Microbiology*, 55(9), 2333-2343.
- Oremland, R. S.; Steinberg, N. A.; Maest, A. S.; Miller, L. G. e Hollibaugh, J. T. (1990). Measurement of in situ rates of selenate removal by dissimilatory bacterial reduction in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 24(8), 1157-1164.
- Oremland, R.S. (1991). Selenate Removal from waste water. (U.S. Patent 5,009,786),
- Oremland, R.S. (1993). Selenate Removal from waste water. (U.S. Patent 5271831).
- Ougushi, Y.; Kaneko, M.; Ukawa, N.; Okino, S.; Hino, M.; Haruki, T.; Shimizu, T.; Okazoe, M.; Yoshimi, M. (1999). Sewage treatment process. (US Patent 596376).
- Owens, L.; Johnson, K. e Sabharwal, K.. (1991). Pilot-scale anaerobic biological removal of Se from agricultural drainage water using sequential batch reactors. *Environmental Engineering*, 445-450.
- Pilom-Smits, E. A. H.; De Souza, M. P.; Hong, G.; Amini, A.; Bravo, R. C.; Payabyab, S. T. e Terry, N. (1999). Selenium volatilization and accumulation by twenty aquatic plant species. *J. Environ. Qual.*, 28, 1011-1018.
- Shardendu; Salhani, N.; Booulyga, S. F e Stendel, E. (2003). Phytoremediation of selenium by two helophyte species in

subsurface flow constructed "wetland". *Chemosphere*, 50, 967-973.

Thompson, A., Parker, D. R. e Amrhein, C. (2003), Selenate partitioning in field-situated constructed wetland mesocosms. *Ecological Engineering*, 20, 17-30.

Trindade, R. E. e Soares, P. S. M. (2004). Tecnologia de sistemas passivos para o tratamento de drenagem ácida de mina. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 52p (Série de Tecnologia Ambiental, 30).

Twidwell, L.; McCloskey, J.; Miranda, P. e Gale, M. Potential technologies for removing selenium from process and mine wastewater. (www.mtech.edu/twidwell/selenium; site acessado em 07/2004)

White, C.; Wilkinson, S. C. e Gadd, G. M. (1995). The role of microorganisms in biosorption of toxic metals and radionuclides. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 17-40.

www.applied-biosciences.com (site consultado em 18/10/2004)

www.fws.gov (site consultado em 18/10/2004)

www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Se.htm (site consultado em 18/10/2004)

www.medicinacomplementar.com.br/biblioteca_cancer_selenio.asp (site consultado em 18/10/2004)

www.tratamentodeagua.com.br/pesquisastrabalhos/fernanda/com_portamento.php (site consultado em 18/10/2004)

Yano, R.; Nishizawa, H. (2000). Method and apparatus for treating selenium-containing waste water (US Patent. 6033572)

Ye, Z. H., Lin, Z. -Q., Whiting, S. N., de Souza, M. P. e Terry, N. (2003). Possible use of constructed wetland to remove selenocyanate, arsenic, and boron from electric utility wastewater. *Chemosphere*, 52, 1571-1579.

Zayed, A.; Gowthaman, S. e Terry, N. (1998). Phytoaccumulation of trace elements by "wetland" plants:I. Duckweed. *J. Environ. Qual.*, 27, 715-721.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2006, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, cerca de 200 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

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

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-41 - **Metalurgia do silício: processos de obtenção e impactos ambientais.** Vânia Mori, Ronaldo Luiz Correa dos Santos e Luiz Gonzaga Santos Sobral, 2007.

STA-40 - **Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais.** André Luiz Ventura Fernandes, Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos e Luis Gonzaga Santos Sobral, 2006.

STA-39 - **Fitorremediação: o estado da arte.** Débora Monteiro de Oliveira, Diego Crescente Cara, Priscila Gonçalves Xavier, Luis Gonzaga dos Santos Sobral, Renata de Barros Lima e Alexandre Loureiro, 2006.

STA-38 - **Recuperação de metais preciosos a partir de lamas anódicas de processos de eletrorefino de cobre, prata e ouro.** Gabrielle Nogueira Bard, Luis Gonzaga Santos Sobral e Renata de Barros Lima, 2006.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21) 3867-7222
Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233
Telefax: (21) 2260-2837
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

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

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.