

3

O Selênio

O selênio (Se) é um elemento raro quase nunca encontrado em seu estado nativo. É o 66º elemento em abundância entre os 88 elementos de ocorrência natural, participando com $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ em peso na crosta terrestre. O selênio ocorre associado aos minérios do grupo dos sulfetos e de outros elementos como Pb (PbSe), Hg (Hg₂Se), Cu (CuSe, Cu₂Se e Cu₃Se₂), Cu e Ag (CuAgSe) e Cu e Th (CuThSe), clausalita, naumanita, klockmanita, berzelianita e umangita, eucairita e crooksita, respectivamente. O elemento foi oficialmente isolado e caracterizado, em 1817, pelo químico sueco Jons Jakob Berzelius. Sob a forma elementar aparece como cristais hexagonais metálicos variando de cinza a preto. Todos os compostos de selênio são absorvidos pelo organismo humano e são eliminados pela respiração e pelo suor, na forma de compostos orgânicos e de mau cheiro (Lee, 1999; Tan, 2003; Fernandes, 2006).

3.1.

Propriedades físicas e químicas

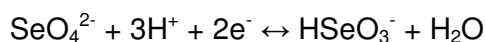
O selênio tem massa atômica de 78,96 unidades de massa atômica (u). Pertence ao grupo dos calcogênios, sendo 34 o número atômico. Seus compostos têm propriedades químicas entre o enxofre (S) e o telúrio (Te), assemelhando-se mais com os compostos de enxofre (Tan, 2003).

A química do selênio é bastante complexa pela existência de quatro estados de oxidação (+6, +4, 0, -2) e uma variedade de compostos (óxidos, sulfetos, organoselenios e seleneto) (Tan, 2003, Cutter, 1989). Alguns compostos de selênio que apresentam interesse na análise de especiação são listados na Tabela 1 (B'Hymer e Caruso, 2006).

Tabela 1 - Alguns compostos orgânicos e inorgânicos do selênio de interesse na análise de especiação.

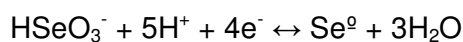
Composto	Fórmula molecular
Seleneto de hidrogênio	H_2Se (volátil)
Ácido selenoso (selenito)	$\text{SeO}_3\text{H}_2(\text{SeO}_3^{2-})$
Ácido selênico (selenato)	$\text{SeO}_4\text{H}_2(\text{SeO}_4^{2-})$
Selenocianato	HSeCN
Cátion Trimetilselênio	$(\text{CH}_3)_3\text{Se}^+$
Dimetilseleneto	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ (volátil)
Dimetildiseleneto	$(\text{CH}_3)_2\text{Se-Se}(\text{CH}_3)_2$ (volátil)
Sulfato de dimetilselênio	$(\text{CH}_3)_2\text{Se-S}(\text{CH}_3)_2$ (volátil)
Dióxido de dimetilselênio	$(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$ (volátil)
Propionato de dimetilselênio	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
Metilselenol	CH_3SeH
Ácido metilselenínico	$\text{CH}_3\text{Se}(\text{O})\text{OH}$
Ácido metilselênico	CH_3SeOH
Selenocisteína	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{-Se-H}$
Selenometil cisteína	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{-Se-CH}_3$
Selenocistina	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{-Se-Se-CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
Selenometionina	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Se-CH}_3$
Selenoetionina	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Se-CH}_2\text{CH}_3$
γ -Glutamyl-Se-metilselenocisteína	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-CO-NHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{-Se-CH}_3$
Selenocystathionine	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Se-CH}_2\text{CH}_3(\text{NH}_3)\text{COOH}$
Selenohomocisteína	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Se-H}$
Se-adenoxilselenohomocisteína	$\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Se-CH}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{NH}_2$
Açúcares de selênio	Várias estruturas de açúcares
Proteínas de selênio	Várias proteínas e enzimas (GPX, selenoproteínas P, TR)

Conforme descrito por Tan (2003), o íon selenato (Se VI) é isoestrutural com o sulfato. Ambos possuem estruturas, com os átomos de Se ou S centralizados, ligados com os quatro átomos de oxigênio, apresentando ângulos de ligação de 1,49 Å e 1,65 Å para S - O e Se - O, respectivamente. O potencial redox do selenato na presença de H⁺ pode ser expresso por:



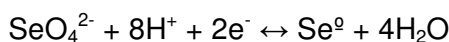
$$E = 1,075 - 0,0886 \text{ pH} + 0,295 \log [\text{SeO}_4^{2-}] / [\text{HSeO}_3^-]$$

Os íons selenito (Se IV) em seu estado protonado podem ser reduzidos de acordo com a reação:



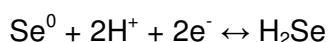
$$E = 0,778 - 0,0739 \text{ pH} + 0,148 \log [\text{HSeO}_3^-]$$

O uso da fotocatálise é reportado como um passo importante para a redução de Se (VI) para selênio elementar, podendo ser representada pelas equações:



$$E = 0,876 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0099 \log [\text{SeO}_4^{2-}]$$

Em pH baixo, a selênio elementar pode ser reduzido a seleneto de hidrogênio (H₂Se).



$$E = -0,369 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0295 \log p_{\text{H}_2\text{Se}}$$

O íon seleneto (Se⁻²) é um composto químico no qual o selênio serve como um ânion com número de oxidação -2 tais como o íon sulfeto. A química dos selenetos é paralela à química dos sulfetos: quando em solução aquosa, o íon seleneto prevalece somente em condições muito básicas. Em condições neutras, o íon HSe⁻, é mais comum. Em condições ácidas, seleneto de hidrogênio, H₂Se, é formado (<<http://en.wikipedia.org/wiki/selenide>>, acessado em 06/02/2007). Esta analogia com o enxofre e o íon sulfeto permite sugerir, que em soluções com altas concentrações de sulfeto, como é caso de diferentes amostras da refinaria de petróleo, possa existir polissulfetos complexos com selênio incorporado nas estruturas, ainda não descritos e identificados.

3.2. Toxicidade dos compostos de selênio

Todos os compostos de selênio são potencialmente tóxicos e devem ser manuseados com cuidado. Os derivados orgânicos e compostos voláteis como H_2Se são 100 vezes mais tóxicos que o HCN (Lee, 1999). Em várias ocasiões, intoxicações por selênio e patologias resultantes (selenose) foram reportadas na América do Norte, na década de 1930, na América Latina, na década de 1970, e na China, ocorridas em 1980 (Tan, 2003; Uden, 2004). A selenose afeta cabelos, unhas, dentes, pele e o sistema nervoso. Em situações extremas, danos permanentes ao sistema nervoso são observados (Tan, 2003).

Alguns autores consideram que uma concentração de 2 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Se em água já é altamente danosa à saúde e sobrevivência, de peixes e da vida selvagem como um todo. O selênio orgânico dissolvido ou sob suas formas aniônicas, Se (IV) e Se (VI), podem ser bioacumulados. Na forma orgânica, o selênio pode substituir o enxofre em aminoácidos e proteínas. Essas últimas são essenciais na transcrição genética, e alterações ocorridas aqui podem levar ao desenvolvimento de malformações ocasionadas por mutações genéticas (<<http://wrgis.wr.usgs.gov/wreg/env/faq.html>>, acessado em 13/02/2007; Tan, 2003; Lemly, 2004).

Em águas naturais, a concentração do elemento e de suas espécies é fortemente afetada pela atividade microbiana e pela redução química, resultando na formação de compostos orgânicos de Se, como mencionado por Zhang e Moore (1997). Uma vez no ambiente aquático, pode rapidamente alcançar níveis tóxicos a peixes e outros animais selvagens (Lemly, 2004).

A mobilidade e a toxicidade dos compostos de selênio estão associadas com as mudanças nos estados de oxidação, resultando em diferenças nas propriedades de suas várias formas (espécies) químicas. A existência de diferentes estados de oxidação em águas naturais complica a previsão da acumulação de selênio na cadeia alimentar, porque as diferentes formas têm atividades biológicas diferentes (Cutter e Cutter, 2004; Cutter e Doblin, 2001). A adsorção e a mobilidade do selenito e selenato têm sido estudadas extensivamente durante estes últimos anos. As condições favoráveis para a mobilidade do selênio, com respeito à adsorção, são pH alcalino e condições oxidantes. Sedimentos estudados por Masscheleyn (1990) mostraram, que em

baixos potenciais redox, o selênio elementar ou seleneto poderiam controlar a solubilidade do selênio. Acima de 200 mV, selenito foi lentamente oxidado a selenato. A remobilização do selênio pode ser esperada quando as espécies seleneto e selênio elementar são oxidados a formas mais solúveis, isto é, selenito e selenato (Peters, 1999).

3.3. Fontes de selênio

O selênio existe naturalmente em rochas, sedimentos e solos. Entretanto, atividades humanas como agricultura e a indústria têm aumentado a concentração de várias espécies de selênio em cursos de águas para níveis que podem ser prejudiciais para a sobrevivência de organismos. As fontes naturais de poluição incluem a erosão e o vulcanismo.

Os compostos de selênio são libertados para o ar e a água sob forma de gases e cinzas durante a combustão de carvão e petróleo, durante a fundição e do refino de metais como cobre, chumbo e zinco, o fabrico de cerâmica e vidro, e por incineradores de rejeito. Além disso, acumula-se nos resíduos de fabricação de ácido sulfúrico (<<http://www.npi.gov.au/database/substance-info/profiles/75.HTML>>, acessado em 22/03/2008).

Espécies químicas contendo selênio de natureza iônica, elementar ou orgânica, podem ser encontradas em ambientes aquáticos, no ar ou mesmo em solos e sedimentos (Fernandes, 2006). Em águas da chuva do Japão e da costa da Califórnia, selenito foi encontrado como espécie predominante; amostras de águas de chuva e de neve da Bélgica continham quantidades variáveis de selenito e selenato (Cutter e Church, 1986).

O selênio pode estar presente em efluentes gerados por diversos segmentos industriais como os descritos nas Tabelas 2 e 3 com suas respectivas concentrações. A Tabela 4 apresenta os compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos encontrados no petróleo. O contaminante típico de selênio em águas residuais contém uma mistura de selenato, selenito e selênio elementar. Em alguns efluentes de refinarias de petróleo é possível encontrar significativas concentrações de selenocianato, SeCN^- , geradas em ambientes redutores durante o processo de refino. Os contaminantes inorgânicos tóxicos presentes no petróleo incluem, entre outros, os elementos cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio e selênio

(<<http://www.ncseagrant.com/index.cfm?fuseaction=page&filename=ToxicC.html>>, acessado em 22/03/2008). Nas indústrias de mineração e de refino de metais nobres, é conhecida a formação de tiocianato (SCN^-). Acredita-se que reações análogas levam à formação da espécie selenocianato (SeCN^-). A formação deste composto é indicada toda vez que cianeto lixívia minérios contendo seleneto, sendo a proporção relativa dependente do estado de oxidação do elemento na matriz (Tirez, 2000; Wallschläger e Bloom, 2001).

Tabela 2- Exemplos de efluentes considerados como fonte de emissão de selênio para o meio ambiente e respectivas faixas típicas de concentração (adaptado de Fernandes, 2006).

Tipo de Efluente	Concentração de Se ($\mu\text{g L}^{-1}$)
<i><u>Efluentes de mineração</u></i>	
Água subterrânea em mineração de carvão	3 – 300
Águas subterrâneas e efluentes de mineração de ouro	200 – 33.000
Efluentes e/ou soluções de descarte de minas de urânio	1.600
<i><u>Efluentes de refinaria de petróleo</u></i>	
Águas residuárias	170 – 4.900
Águas de extração	1.000 – 5.000
<i><u>Plantas mínero-metalúrgicas</u></i>	
Água de lavagem contendo Pb	30
Transbordo do espessador	1.600
Processamento de metais preciosos	10.000

Tabela 3- Faixas típicas de concentração de selênio presente em óleo e seus subprodutos. Adaptado de Lemly, 2004.

Material ou resíduo	Concentração de Se ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Óleo cru	500 – 2.000
Óleos Refinados	5 – 258
Água residual originada do refino	15 – 75

Tabela 4 – Alguns compostos orgânicos e inorgânicos tóxicos presentes no petróleo
(Fonte: <<http://www.edf.org/article.cfm?ContentID=1542>>, acessado em 26/03/2008).

Compostos orgânicos	Compostos inorgânicos
Antraceno	Antimônio
Benzeno	Arsênio
Ciclohexano	Cromo
Etilbenzeno	Cobalto
Fenol	Cobre
HPA's	Chumbo
Tolueno	Mercúrio
Xileno (todos os isômeros)	Níquel
	Selênio

É citada a remoção de selenito de efluentes industriais através de resinas de troca iônica, onde ao final do processo o selênio elementar é recuperado e a resina é regenerada com uma solução de ácido clorídrico (<<http://www.freepatentsonline.com/4915928.html>>, acessado em 26/03/2008). Outros processos incluem o tratamento do efluente com compostos de amina quaternária, através de um filtro que pode incluir argila, celulose, amido, carvão ativado (<<http://www.freepatentsonline.com/7282152.html>>, acessado em 26/03/2008). Sobral e colaboradores (2005) apontam a possibilidade de remoção do Se de efluentes petrolíferos através de processos oxidativos. Em um estudo conduzido pelos referidos autores, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaHSO}_3$, removeu o Se de efluentes petrolíferos mais eficientemente, 73,08%.

As concentrações máximas permissíveis (CMP) de Se em efluentes industriais liberadas para o meio ambiente, estabelecidas pela Comissão Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), são de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA 357, 2005). A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental a Serviço do Meio Ambiente (CETESB) estabelece que efluentes de qualquer natureza, a serem lançados em áreas costeiras e interiores, devem apresentar concentração máxima de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.