

RECUPERACION DE SELENIO A PARTIR DEL OLEUM DE DESECHO

*Beatríz E. Dussán,
Mariela M. Niño,
Germania Micolta,
Departamento de Química,
Universidad del Valle.*

*Héctor Cipriano González
Química Básica Colombiana,
Caloto, Cauca.*

RESUMEN

La recuperación del selenio se obtiene después del estudio de variables como temperatura, agentes reductores, dilución, velocidad de flujo con un porcentaje que alcanza el 55.54%, a nivel de laboratorio, lo cual permite pensar en su recuperación a escala piloto.

Introducción

El selenio es el elemento 34 de la tabla periódica perteneciente al grupo 16 y en unión con el Azufre y el Teluro conforman una triada presentándose juntos en la naturaleza. El selenio fue aislado después de 35 años del descubrimiento del Teluro y su nombre se deriva del griego Selene que significa

luna. Fue descubierto en 1817, por J.J. Berzelius y J.G. Gaha, quienes observaron un depósito café-rojizo después de la quema del azufre^{1,2}.

En el mundo, como selenio elemental no se encuentra disponible para su explotación en grandes yacimientos minerales. Su obtención se logra de la ganga de los depósitos de cobre, especialmente en Estados Unidos, Chile y Perú. Los reportes de producción mundial alcanzan aproximadamente 1.500 ton. anuales, siendo los productores en su orden el Japón, Canadá y Estados Unidos.

El selenio también se encuentra haciendo parte del mineral de azufre, dado que sus tamaños son similares ($r_{s_2^-} = 1.98\text{Å}$ y $r_{s_2} = 184\text{Å}$). Esto le permite reemplazar al azufre en muchos sulfuros y se lo encuentra como ácido y dióxido de selenio, acompañando al azufre en los gases volcánicos por su volatilidad.

El interés por la recuperación de selenio se encuentra cifrada en:

1. Posee un rol bioquímico esencial, dado que se han caracterizado 4 enzimas que lo contienen: Glutathiona peroxidasa, glicina reductosa, formiato deshidrogenasa y una proteína muscular aún en estudio³.

Su proceso de absorción se cree similar al del azufre siendo distinguido cada elemento en alguna parte del mecanismo enzimático. El selenio aparece involucrado en diversos mecanismos de defensa y desintoxicación en especial en las intoxicaciones de metales pesados como mercurio, cadmio y plata. Además de tener un marcado efecto anticancerígeno el cual está siendo investigado en la actualidad⁴.

Su papel bioquímico lo lleva a tener importancia en la nutrición y la agricultura, campos donde actualmente se investiga el metabolismo del selenio inorgánico y el orgánico en rumiantes y no rumiantes⁵.

2. A nivel industrial tiene importancia en:

- (a) El campo de los dispositivos fotoeléctricos, aplicaciones prácticas en electrónica: fotoreceptores y semiconductores.
- (b) El metalurgia produciendo aceros con propiedades especiales.
- (c) En la fabricación de vidrio: como decolorizador de vidrio (0.01 - 0,15 Kg/ton) concentraciones más altas (1-2 Kg/ton) produce una coloración rosado suave al vidrio.

- (d) Como pigmento: uno de los compuestos, más utilizado, es el sulfoselenuro de Cd, pigmento de alta estabilidad usado en plástico, cerámica, pinturas, tintas y esmaltes.
- (e) Como catalizador y en síntesis orgánica^{6,7}.

En el Cauca, durante el proceso de fabricación de ácido sulfúrico, se ha encontrado el problema de contaminación con selenio, proveniente del azufre mineral usado como materia prima, de ahí que la planta posea una torre barredora de selenio con el propósito de acumularlo, alcanzando concentraciones, del 3 al 5% en peso del elemento, evaluado mediante el método bien establecido de la 3,3 diamino bencidina⁸.

El país importa actualmente el selenio que consume la industria del vidrio, y MERCK de Colombia, son los mayores importadores según registros del DANE. Por este motivo se realizó el estudio para recuperar el selenio de la planta de ácido sulfúrico en Química Básica.

Parte experimental y discusión

La reducción del selenio se puede lograr utilizando diversos agentes^{1,2}:

- Sulfito de sodio sólido y en solución



- Dióxido de azufre gaseoso



- Acido iohídrico



- Acido sulfhídrico



Se realizaron ensayos con sulfito de sodio anhidro y dióxido de azufre al 10% y 98% en concentración, a fin de conseguir la mayor recuperación de selenio, de alta pureza y disminuir los residuos.

Después de observar la respuesta de variables como temperatura, dilución, *pH*, exceso de agente reductor, velocidad de flujo, se desarrolló¹⁰ un diseño experimental del tipo 2ⁿ factorial de un sólo bloque⁹, donde cada marcha experimental se realiza con una muestra de 200 ml de óleum de la torre barredora siguiendo las etapas que se muestran en la Figura 1 y se corren estimando el efecto principal de la interacción.

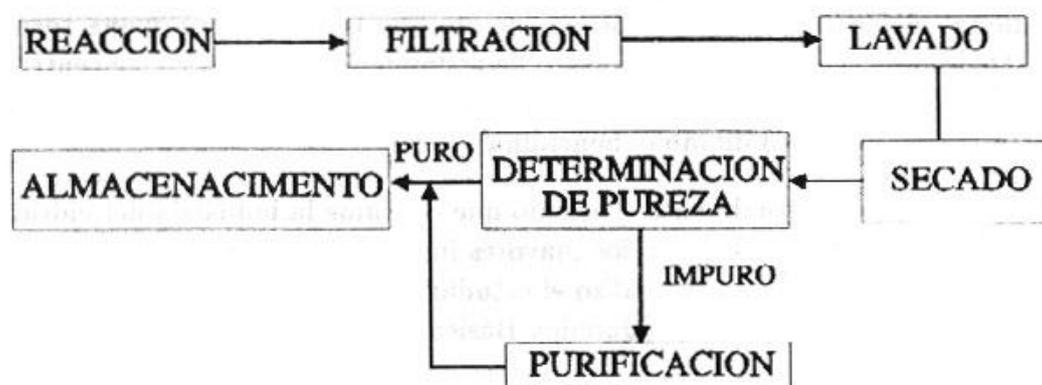


Figura 1. Etapas básicas del proceso de recuperación de Selenio de ácido sulfúrico fumante

De los resultados obtenidos con el sulfito de sodio, aunque se obtiene una recuperación buena, se descarta como agente precipitante, ya que el sodio se convierte en un contaminante, obteniéndose un ácido sulfúrico que no puede ser retornado al proceso, creando un problema de contaminación ambiental y un selenio de grado de pureza bajo, lo cual disminuye sus propiedades eléctricas.

A partir de los resultados obtenidos con los ensayos con dióxido de azufre al 10%, cambios de temperatura, velocidad de flujo, exceso de agente reductor, se realizó un diseño experimental aleatorio con dióxido de azufre al 98% cuyos resultados se observan en la Tabla 1.

El análisis de los efectos se realizó por el método de Yates⁹, que estudia los efectos principales e interacciones causadas por unas variables factor en una variable respuesta, se realizan combinaciones de los niveles o rangos de experimentación que aparecen en la primera columna de la Tabla 2 hasta obtener una interacción total; el error se obtiene restando a la suma cuadrática total la suma cuadrática de los efectos principales y de las interacciones donde los grados de libertad de los efectos será 1. El valor de

F se calcula para cada efecto dividiendo el cuadrado medio individual por el error.

Se observa que la F calculada es menor que la F tabulada por lo tanto el efecto estudiado no es significativo, es decir, su variación dentro del rango de experimentación no afecta el comportamiento del sistema.

En este caso, puesto que puede usarse cualquier valor en el rango estudiado, es adecuado escoger valores que permitan un mejor control de variables y el empleo de materiales cuyo costo y facilidad de consecución haga viable el proyecto.

Es así como se decide trabajar a temperaturas bajas, evitar el exceso de agente reductor, porque ocasiona un problema de contaminación al descargarse a la atmósfera; mantener baja la temperatura contribuye además a la seguridad industrial y la reducción de costos de aislamiento térmico.

El flujo debe mantenerse en un nivel bajo, con el objeto de conservar un régimen laminar, y permitir la precipitación del selenio, sin la formación de una suspensión; así una vez se completa la reacción, puede removerse parte del sobrenadante, reduciendo la cantidad de material a filtrar, lo cual favorece en costos, la capacidad del equipo de filtración requerido así como el tiempo de dicha operación.

Un flujo menor, permite una mayor interacción entre el gas y el líquido, reduciendo los requerimientos de agente reaccionante. Aunque la dilución del ácido sulfúrico favorece la precipitación del selenio, ésta debe controlarse, pues los equipos requeridos serían de un volumen difícil de manejar, por otro lado se observó que las curvas de la solubilidad del dióxido de azufre en ácido sulfúrico si se disminuye la temperatura y se cambia la concentración del ácido la solubilidad se aumenta; así para 50% y 50°C la solubilidad es la misma que para 80% y 30°C produciéndose por transferencia de masa una mayor recuperación de selenio.

Por otra parte, la temperatura de dilución del ácido no debe exceder los 100°C, pues a esta temperatura ocurre una evaporación espontánea del dióxido de selenio, haciendo que su recuperación sea menor y crearía problemas de seguridad industrial.

Conclusión

Es posible recuperar el selenio de la torre barredora del ácido sulfúrico, utilizando como método su reducción con dióxido de azufre, producido en la misma planta y que no produce contaminación en el óleum, el cual puede retornar nuevamente al proceso. Se recomienda no llevar la dilución del ácido a los rangos máximos por los problemas de solubilidad del dióxido de azufre en el mismo ácido que permite trabajar a menores temperaturas con mejores resultados, por otro lado, la reacción es tan exotérmica que ocasionaría la eliminación del selenio del reactor, causando problemas de envenenamiento, además, se haría un gasto adicional de dinero el mantener las temperaturas bajas para eliminar este problema.

Aunque la dilución favorece la precipitación donde se observa un porcentaje de recuperación de hasta el 55.54% como máximo, éste podría elevarse, si se tienen estudios cinéticos de la reacción y del fenómeno de transferencia de masa con los cuales se evaluaría quien gobierna el proceso de precipitación.

Agradecimientos

A la Empresa Química Básica, por el apoyo económico para la realización de este trabajo.

Bibliografía

1. Greenwood, N.N., and Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
2. Moeller, T. *Química Inorgánica*, Reverté, Barcelona, 1956.
3. Baran, J.R. . *Química Bioinorgánica*, Faba, 1985, Argentina, p. 99.
4. Dillard, C.J. and Tappel, L.A.,J . *Inorg. Biochem.*, **1986**, 28-13.
5. Ryssen, B.J., Deage, J.T., Beilstein, M.A., and Whager, P.D. *J. Agric. Food Chem.*, **1989**, 37, 1358.
6. Gardener, J.R., *The Bulletin of Selenium Tellurium*, 1991, Sept.
7. Hoyne, E., *The Bulletin of Selenium Tellurium*, 1992, Sept.

8. Cheng, K.L. , Anal. Chem. 1956, 28, 1738.
9. Murphy, T., Chem. Eng., 1977, 84.
10. Dussan, B., Niño, M. , *Recuperación de Selenio de Oleum de Desecho*, 1992. Tesis Facultad de Ing. Química. Univalle.

TABLA 1. Diseño Experimental Aleatorio con Dióxido de Azufre al 98%.

Exp. N°	Flujo Agen. redu. Ft^3/H	Exc. Agen. redu. (%)	Conc. Acido (% P/P)	Temp. Reacc. (°C)	Cant. Sele. Recup. (g)	Recup. (%)
1	0.1	0	50.34	50	7.6417	53.98
2	0.3	0	49.52	50	7.8378	55.36
3	0.1	20	51.90	50	7.7911	55.03
4	0.3	20	51.44	50	7.6293	63.89
5	0.1	0	78.94	50	7.2161	50.97
6	0.3	0	81.28	50	7.4375	52.54
7	0.1	20	83.90	50	7.6817	54.26
8	0.3	20	83.33	50	7.1000	50.15
9	0.1	0	50.53	110	7.5810	53.55
10	0.3	0	51.68	110	7.3875	52.17
11	0.1	20	50.20	110	7.7931	55.05
12	0.3	20	50.68	110	7.8628	55.54
13	0.1	0	80.28	110	7.8488	55.44
14	0.3	0	83.07	110	4.0050	28.29
15	0.1	20	83.00	110	7.8078	55.15
16	0.3	20	83.02	110	7.3826	52.15
EF	-0.59	0.51	-0.63	-0.33		

La base del cálculo: 200 ml. de óleum de densidad 1.934 g/ml. Concentración de Selenio en el óleum 3.66% p/p.

EF: Efectos.

TABLA 2. Análisis de Efectos por el Método de Yates.

Fuente Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Cuadrado Medio	F calculado
Efec. Ppal				
A	1.3917	1	1.3917	2.7532
B	1.0470	1	1.0470	2.0714
C	1.5906	1	1.5906	3.1468
D	0.4444	1	0.4444	0.8792
Int.doble				
AB	0.3972	1	0.3972	0.7857
AC	1.2881	1	1.2881	2.5483
AD	1.0337	1	1.0337	2.0449
BC	0.5028	1	0.5028	0.9947
BD	0.9776	1	0.9776	1.9341
CD	0.2797	1	0.2797	0.5534
Int.Triple				
ABC	0.4591	1	0.4591	0.9082
ABD	1.4658	1	1.4658	2.8998
ACD	0.8792	1	0.8792	1.7393
BCD	0.3788	1	0.3788	0.7495
Int. Total				
ABCD	0.8103	1	0.8103	1.6030
Error	2.5247	5	0.5055	
Total	15.4735	20		