



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## H<sub>2</sub>S: NOVAS ROTAS DE REMOÇÃO QUÍMICA E RECUPERAÇÃO DE ENXOFRE

Fernando B. Mainier<sup>1</sup>, Arlindo de Almeida Rocha<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria nº156, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 24210-240, mainier@nitnet.com.br

<sup>2</sup> Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria nº156, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil, CEP 24210-240, arocha@engenharia.uff.br

**Resumo** – O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico que devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório podendo matar, de acordo com a concentração, um ser humano em questão de minutos. Ocorrências de H<sub>2</sub>S podem ser encontradas nas jazidas de petróleo e gás natural, na extração de sal (cloreto de sódio), nas águas subterrâneas, em esgotos sanitários, etc. Nos segmentos industriais o H<sub>2</sub>S é oriundo de processos de remoção de gases ácidos, de tratamento de efluentes, de fermentações, etc. Este trabalho visa estudar os processos de remoção de H<sub>2</sub>S presente em correntes gasosas transformando este gás em enxofre e/ou ácido sulfúrico baseado em alternativas e perspectivas que visem à criação de novas tecnologias baseadas na geração de oxidantes como o cloro, oxigênio, e peróxido de hidrogênio que podem ser obtidos em células eletroquímicas laboratoriais.

Palavras-Chave: sulfeto de hidrogênio, meio ambiente, oxidantes, enxofre.

**Abstract** – Occurrences of hydrogen sulfide gas (H<sub>2</sub>S) can be frequently found in petroleum and natural gas production, coal seams, salt (sodium chloride) production, in fermentation process, in gas purification process, in subterranean waters, in marsh water, sewers, cesspools, etc. The literature and the international media have been showing that leaks of this gas extremely poison results in deaths or they can cause irreparable lesions in the human beings and in the environment. This work seeks to study the processes of removal of H<sub>2</sub>S with transformation in sulfur and sulfuric acid based on alternatives and perspectives that seek to the creation of new based technologies in the generation of oxidizers as the chlorine, oxygen, and hydrogen peroxide obtained at laboratory.

Keywords: hydrogen sulfide, environment, oxidizers, sulfur

## 1. Introdução

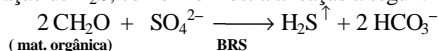
O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar. É bastante inflamável e sua temperatura de auto-ignição é de  $260^\circ C$ , enquanto o limite de baixa explosividade é da ordem de 4,3% no ar (em volume). É parcialmente solúvel em água formando as espécies químicas  $HS^-$  (sulfeto ácido) e  $S^{2-}$  (sulfeto) conforme mostram as reações a seguir:



O sulfeto de hidrogênio encontrado na natureza proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão ou de minérios sulfetados, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. A geração natural do  $H_2S$ , portanto, está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações.

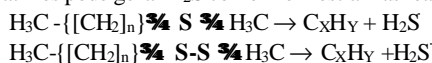
Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do  $H_2S$  nos campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. Os mecanismos de geração de  $H_2S$  necessitam de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel ( $SO_4^{2-}$ ) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ) ou sulfato de bário ( $BaSO_4$ ); um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de sub-superfície e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxidação-redução (Mainier & Rodriguez, 1994).

No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica ( $CH_2O$ ), salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são parâmetros fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de  $H_2S$ , conforme mostra a reação a seguir:

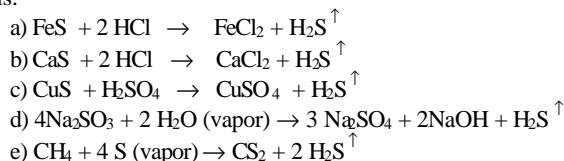


Os volumes gerados de  $H_2S$  por estes mecanismos dependem da disponibilidade da fonte e das condições geológicas reinantes. Isto vem indicar que as concentrações de sulfeto de hidrogênio encontradas na natureza são aleatórias e caso haja falha geológica, possivelmente, poderão ocorrer vazamentos, cujas conseqüências são indetermináveis. Este mecanismo pode gerar  $H_2S$  que pode variar desde 10 ppm a 100.000 ppm (parte por milhão).

A decomposição térmica de moléculas de sulfetos e dissulfetos orgânicos de alto peso molecular inseridas nas rochas matrizes pode gerar  $H_2S$  conforme mostram as reações a seguir:



Nos segmentos industriais a procedência do  $H_2S$  é conhecida, geralmente, é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc. As reações apresentadas a seguir representam alguns processos de geração de  $H_2S$  em diversos segmentos industriais:



Conforme referido, a geração de  $H_2S$  ocorre em diversos segmentos e sua ação tóxica nos seres humanos é conhecida desde o século XVIII, entretanto, passados tantos anos, ainda ocorrem casos de intoxicações inclusive com grande número de mortes. Por outro lado, a agressividade também é avaliada nos contatos com materiais e equipamentos industriais, resultando, na maioria das vezes, em deteriorações ou fraturas de materiais ferrosos com conseqüências catastróficas.

Sabedor destas particularidades e das características físico-químicas do  $H_2S$ , o trabalho procura, interdisciplinarmente, reunir todos os vetores que, direta ou indiretamente, estão relacionados com o  $H_2S$  e desta forma estabelecer uma gestão direcionada a transformar a ação tóxica e corrosiva deste gás ácido em uma matéria prima de alta pureza para ser novamente utilizável no sistema industrial.

## 2. Toxidez do sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar um ser humano em questão de minutos. Quando se respira, o  $H_2S$  penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o  $H_2S$ , transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Mas também pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, à medida que a

concentração de  $H_2S$  aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de  $H_2S$  age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando na paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa se asfixia e acaba morrendo.

A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada de baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, se é cumulativa ou não, e, se os efeitos são completamente reversíveis. A exposição aguda é usualmente rápida e completa e as seqüelas resultantes podem ser irreversíveis. Na ótica de Reiffenstien et al. (1992), alguns pesquisadores acreditam que a intoxicação por sulfeto de hidrogênio é cumulativa e nenhum nível está seguro.

Segundo Goodman & Gilman (1987), apesar do seu odor característico e desagradável, o  $H_2S$  em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função.

Considerando os aspectos tóxicos do  $H_2S$ , é importante que todo pessoal envolvido nos diversos segmentos industriais e as comunidades próximas às instalações industriais estejam suficientemente informadas sobre os riscos apresentados na Tabela 1, bem como estejam adequadamente treinadas para, em caso de emergência, prestar a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual como máscaras com filtros especiais para  $H_2S$  e/ou com suprimento portátil de ar (oxigênio) estejam prontamente disponíveis.

Tabela 1. Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos

Concentração $H_2S$ (ppm)	Tempo de Exposição	Efeito nos Seres Humanos
0,05 - 5	1 min	Deteção do odor característico.
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos.
50 - 100	30 min - 1h	Conjuntivite, dificuldades de respiração.
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato.
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos.
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão.
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios.
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte.

O Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (Occupational Safety and Health Administration) - registra, no período de 1984 a 1994, 1480 menções sobre contaminações diretas e indiretas com  $H_2S$ , ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho. Dessas mortes, 60 ocorreram em estabelecimentos comerciais de vários segmentos enquanto 18 mortes ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo.

No Brasil têm ocorrido vários acidentes com vazamentos de  $H_2S$  para o meio ambiente acarretando, conseqüentemente, intoxicações e mortes que nem sempre são registradas pela mídia e nem pelos Órgãos de Saúde Pública. O jornal Estado de S. Paulo (1996) informa que três operários morreram no Rio Grande de Sul ao entrar em um silo de estocagem de milho. A deterioração do milho gerou altos teores de  $H_2S$  ocasionando o envenenamento dos operários.

Noutro acidente, segundo Balbi (2001), ocorreu um vazamento de gás natural contaminado com sulfeto de hidrogênio na plataforma P-37 da Petrobrás, na Bacia de Campos, matando dois operários que trabalhavam para uma empreiteira que prestava serviços à Petrobrás.

A seguir, são apresentadas, na tabela 2, indicações de alguns vazamentos de  $H_2S$  ocorridos em unidades industriais em várias partes do mundo. Tais acidentes resultaram num elevado número de vítimas intoxicadas e fatais servindo para alertar a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos.

Tabela 2. Resumo com acidentes ocorridos com sulfeto de hidrogênio.

Local/data	Vazamentos de $H_2S$	Vítimas	
		Intoxicados	Mortes
Poza Rica, México, 1950	Remoção de $H_2S$ em gás natural	320	22
Texas, USA, 1969	Refinaria de petróleo	6	3
Maine, USA, 02/04/1971	Descarga de produtos químicos	---	6
Chicago, USA, 14/02/1978	Descarga de produtos químicos	6	3
Genova, Itália, 19/08/1978	Descarga de produtos químicos	29	8
Texas, USA, 1979	Refinaria de petróleo	10	2
Rajasthan, Índia, 28/10/1984	Usina de água pesada	3	1
Texas, USA, 20/02/1989	Parque de tanque de petróleo	30	---
Whitehall, USA, 29/06/1999	Descarga de produtos químicos	1	1
Memphis, USA, 26/10/1999	Refinaria de petróleo	11	---
Dalian, China, 29/12/1999	Fábrica de produtos químicos	11	4
Ufa, Rússia, 24/11/2000	Fábrica de ácido sulfúrico	9	3

### 3. Visão crítica da transformação do H<sub>2</sub>S em enxofre e/ou ácido sulfúrico

O H<sub>2</sub>S ocorrido em diversos segmentos industriais tem deixado um rastro de intoxicações, evacuações rápidas de bairros residenciais próximos as unidades industriais e também corrosão (figuras 1 e 2) e fraturas de equipamentos industriais, resultando em vazamentos de gases corrosivos, tóxicos, inflamáveis, explosões, incêndios e em última consequência, mortes de operários e de pessoas comuns alheias a toda conjuntura que envolve, direta ou indiretamente, o sulfeto de hidrogênio.

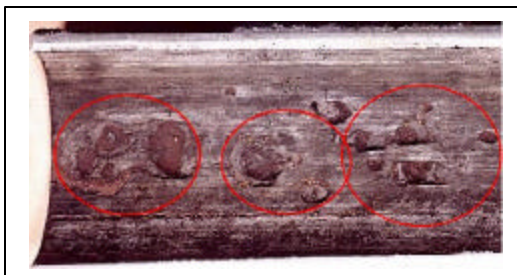


Figura 1- Corrosão por H<sub>2</sub>S em água de formação

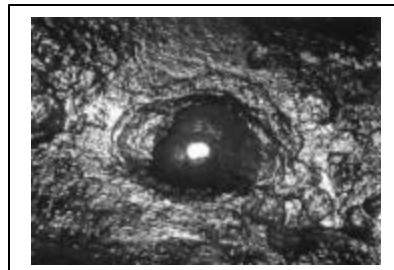
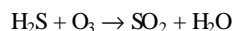


Figura 2- Corrosão microbiológica provocada por H<sub>2</sub>S

Os processos de remoção de H<sub>2</sub>S conhecidos comercialmente estão baseados nas seguintes tecnologias: a) absorção e regeneração com diversos tipos de aminas; b) absorção sem regeneração com soluções alcalinas; c) oxidação com agentes oxidantes como oxigênio, cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio; d) oxidação seletiva com catalisadores a base de vanádio e outros metais; e) absorção e regeneração em óxidos de ferro, manganês, etc. Entretanto, do ponto de vista econômico os diversos processos de conversão de H<sub>2</sub>S em produtos inócuos, como enxofre ou sulfatos de sódio ou de cálcio, disponíveis no mercado industrial só são considerados vantajosos quando a recuperação é econômica.

Na ótica de Nagl (1997), a seleção de um processo de remoção de H<sub>2</sub>S depende de vários fatores tais como: a composição e a variedade da corrente gasosa, do custo de energia envolvido no tratamento, do teor de H<sub>2</sub>S presente, da natureza dos contaminantes e da quantidade absoluta de H<sub>2</sub>S que pode ser efetivamente removida. Desta forma, com base na premissa econômica é comum o lançamento contínuo de baixos teores de H<sub>2</sub>S diretamente na atmosfera, que segundo trabalhos realizados por Cadle & Ledford (1966), acabam retornando ao ambiente sob forma de SO<sub>2</sub>, oxidado pelo ozônio presente na atmosfera, conforme as reações a seguir:



Uma “inocente” corrente contínua de gás expelido para o meio ambiente da ordem de 1m<sup>3</sup>/min contendo 1 ppm de H<sub>2</sub>S resulta no lançamento, respectivamente, de 43,2 kg/dia e 15,8 t/ano de H<sub>2</sub>S, que podem resultar, respectivamente, em 81,3 kg/dia e 29,7 t/ano de SO<sub>2</sub>. Por esse raciocínio, uma corrente de 10m<sup>3</sup>/min de uma corrente gasosa contendo “insignificantes 10 ppm de H<sub>2</sub>S ” resultarão numa massa 100 vezes maior de H<sub>2</sub>S e/ou de SO<sub>2</sub> lançadas no sistema ambiental. O lançamento desses contaminantes ácidos na atmosfera gera, ao longo dos anos, processos corrosivos e poluição ambiental. Tais indicações levam a proposta de uma revisão dos conceitos e das normas ambientais centradas nas concentrações limites e permissíveis em lançamentos atmosféricos.

É necessária, portanto, uma avaliação criteriosa da real massa de produto a ser removido, sem levar em consideração apenas às razões de interesses comerciais de aproveitamento ou não do produto. Daí a necessidade de uma gestão direcionada a recuperação de enxofre e/ou de ácido sulfúrico, baseada nos aspectos educacionais, ambientais e sócio-econômicos, que contemple os seguintes parâmetros sem uma ordem de priorização:

- Conhecimento das características físico-químico do H<sub>2</sub>S e suas inter-relações;
- Identificação de fontes de contaminação natural e/ou proveniente dos diversos segmentos industriais;
- Conhecimento dos processos de remoção de H<sub>2</sub>S incluindo equipamentos e sistemas de monitoramento de H<sub>2</sub>S;
- Conhecimento dos processos de corrosão e das técnicas anticorrosivas envolvendo o H<sub>2</sub>S;
- Conhecimento das Normas de Segurança Industrial relativas ao processamento de H<sub>2</sub>S que se impõe quanto às limitações relativas à segurança dos trabalhadores e da população que reside perto destas instalações industriais;
- Programa educacional visando ao esclarecimento das ações danosas do H<sub>2</sub>S ao homem e ao ambiente.

A recuperação do enxofre e/ou de ácido sulfúrico proveniente de contaminações por H<sub>2</sub>S é uma alternativa que deve ser avaliada, pois elimina de vez a ação agressiva deste gás transformando-o em produtos de uso diversificado e de alta pureza. Geralmente, a maioria dos processos tradicionais está direcionada ao abatimento de grandes quantidades de H<sub>2</sub>S e por esta ótica nem sempre as pequenas quantidades são levadas em consideração do ponto de vista econômico.

A idéia dos processos alternativos é criar condições operacionais que visem a transformar e eliminar a ação tóxica e agressiva do sulfeto de hidrogênio, pois até em teores baixos sua ação pode ser desastrosa. Portanto, o valor

econômico desta remoção não deve ser avaliado somente em termos de receita da matéria prima de alta qualidade obtida, mas sim nos ganhos sociais e de preservação do meio ambiente que são auferidos com esta tecnologia limpa.

Daí a importância de se chamar atenção sobre os riscos que, inadvertidamente, podem incorrer os projetos relacionados ou envolvidos com o H<sub>2</sub>S que não contemplem uma visão sistêmica do processo, pois o princípio ético interposto na responsabilidade final pode acabar violado pela falta do dado crítico.

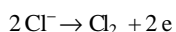
#### 4. Desenvolvimento de técnicas laboratoriais para remoção de H<sub>2</sub>S

Visando estudar e confrontar os processos tradicionais de remoção H<sub>2</sub>S presentes em correntes gasosas e ao mesmo tempo estimular o desenvolvimento de projetos educacionais com tecnologias alternativas para as disciplinas Processos Inorgânicos e Eletroquímica Industrial foram desenvolvidos experimentos laboratoriais baseados na geração eletrolítica de oxidantes como o cloro e o peróxido de hidrogênio.

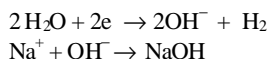
O experimento consta, essencialmente, de uma célula eletrolítica onde são gerados, *in situ*, os agentes oxidantes que entram em contato diretamente com o H<sub>2</sub>S transformando-o em enxofre ou em ácido sulfúrico conforme cada caso.

##### 4.1 Processo de remoção de sulfeto de hidrogênio utilizando cloro

No experimento da figura 3 e utilizado uma solução de cloreto de sódio, ao passar a corrente elétrica há o desprendimento de cloro (Cl<sub>2</sub>) no anodo, conforme a reação:



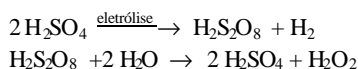
No catodo, há liberação do hidrogênio e se forma hidróxido de sódio, pois, à medida que os íons H<sup>+</sup> se descarregam, há formação dos íons OH<sup>-</sup>. Logo em seguida, os íons Na<sup>+</sup> migram para o catodo e se concentram em torno dele, neutralizando os íons OH<sup>-</sup>, conforme mostram as reações a seguir:



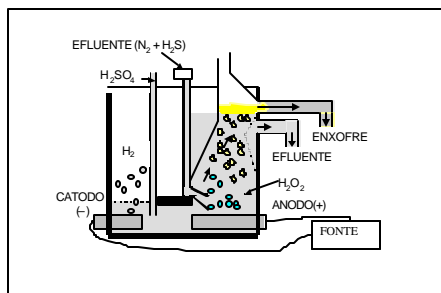
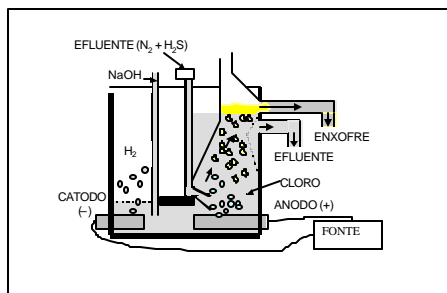
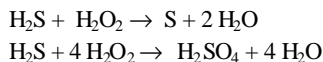
##### 4.2 Processo de remoção de sulfeto de hidrogênio utilizando peróxido de hidrogênio

O processo de remoção de sulfeto de hidrogênio com transformação em enxofre e/ou ácido sulfúrico é realizado através da geração *in situ* de peróxido de hidrogênio produzido na célula eletrolítica apresentada na figura 4.

O processo consta da oxidação anódica do ácido sulfúrico, em baixas temperaturas e em altas densidades de corrente, formando o intermediário peroxidissulfato, que, hidrolisado em água, entre 60 - 100°C, produz o peróxido de hidrogênio, conforme mostram as reações a seguir:



A transformação da corrente gasosa contendo sulfeto de hidrogênio e sua transformação em enxofre e ácido sulfúrico é realizada com base nas seguintes reações:



Figuras 3 e 4 – Células eletrolíticas usadas na remoção de sulfeto de hidrogênio

#### 4.4 Ensaios de laboratório

Os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de perda de massa foram confeccionados a partir de chapa de aço-carbono (ABNT 1020) nas dimensões 45 mm x 15 mm x 10mm, lixados e desengordurados com acetona e álcool. A seguir, foram pesados com aproximação de 0,0001g.

As soluções ensaiadas nas células eletrolíticas foram preparadas a partir de sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) nas concentrações de 100, 200 e 500 e 1000 mg/L referidas como sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ).

A tabela 3 apresenta os resultados referentes aos ensaios realizados com corpos-de-prova de aço carbono realizados nas soluções contendo sulfeto de sódio e nas mesmas concentrações após o tratamento realizado nas células eletrolíticas com geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tabela 3 – Resultados da taxa de corrosão de corpos de prova de aço carbono

Concentração de sulfeto (mg/L)	Taxa de corrosão (mm/ano)	
	Sem tratamento	Após a remoção
100	0,08	0,03
200	0,10	0,04
500	0,17	0,05
1000	0,21	0,06

A tabela 4 apresenta, a seguir, os bons resultados do desempenho de remoção de sulfetos obtido nas células eletrolíticas após o tratamento com geração *in situ* de cloro e de peróxido de hidrogênio.

Tabela 4 – Resultados do desempenho de remoção de sulfeto obtidos nas células eletrolíticas

Concentração de sulfeto (mg/L)	Desempenho de remoção (%)	
	Geração de $\text{H}_2\text{O}_2$	Geração de $\text{Cl}_2$
100	95,4	97,8
200	93,2	96,4
500	92,5	96,2
1000	92,5	96,0

## 5. Conclusões

Com base no exposto conclui-se que:

- Os oxidantes gerados na célula eletrolítica como o cloro e peróxido de hidrogênio obtiveram excelentes resultados na remoção de sulfeto nos efluentes ensaiados;
- A remoção dos sulfetos resultou na redução das taxas de corrosão nos corpos-de-prova de aço carbono;
- Necessidade de construir a consciência técnica crítica nos processos industriais de remoção de sulfeto de hidrogênio com base nos critérios de aproveitamento de produtos e na preservação ambiental;
- Despertar a necessidade do desenvolvimento e do esclarecimento da técnica eletroquímica direcionada a remoção de sulfeto de hidrogênio em efluentes gasosos;
- Conscientizar a sociedade e os órgãos de defesa civil no sentido de conhecer os efeitos danosos do sulfeto de hidrogênio e tomar as providências necessárias de esclarecimento, salvamento, evacuação e remoção das pessoas contaminadas.

## 6. Referências

- BALBI, Aloysio. Vazamento de gás mata dois operários em Campos, Rio de Janeiro: O Globo, 26/01/2001.
- CADLE, R. D. & LEDFORD, M. *Air and Water Poll. Inst. Journal*, 10, p.25-30, 1966.
- ESTADO DE SÃO PAULO, Gás intoxicante e mata 3 operários em RS, São Paulo: Estado de S. Paulo, p.10c, 14/03/1996.
- GOODMAN, L. S. & GILMAN, G. A. As bases farmacológicas da terapêutica. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1195p, 1987.
- MAINIER, F.B. & RODRIGUEZ, M.R.  $\text{H}_2\text{S}$ : um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza. *Anais*: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo, Instituto Brasileiro de Petróleo, 16 a 20 de outubro, Rio de Janeiro, 12p, 1994.
- NAGL, Gary, Controlling  $\text{H}_2\text{S}$  emissions. *Chemical Engineering*, March, p.125-131, 1997.
- REIFFENSTIEN, R.J. et al. Toxicology of  $\text{H}_2\text{S}$ : *Annu. Rev. Pharmacology Toxicology*, p.109-34, 1992.