

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SULFETO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

AUTORES:

Eveline Martins Mattiusi, Nice Mika Sakamoto Kaminari, Maria José Jerônimo de Santana Ponte, Haroldo de Araújo Ponte

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná, Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA), Curitiba, PR, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

APLICAÇÃO DA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE SULFETO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Abstract

The growing demand for energy inputs has led oil companies to process heavy oils with higher sulfur content. The effluent from condensing gas processing oil are composed of dissolved hydrogen sulfide (H_2S), a highly toxic and corrosive gas. Thus, the objective is study the application of electrochemical oxidation process for the neutralization of H_2S from industrial waste waters. However, in the tests we used a synthetic solution and the first step of the study was the voltammetry curves obtained from the registries of current versus potencial. Through this study, the current required to be applied in solution to occur the electrochemical oxidation of H_2S to sulfuric acid and/or elemental sulfur is determined. The voltammetric study, the main purpose of work, is fundamental to the development of future works using industrial reactors.

Introdução

O crescimento do consumo energético, devido o desenvolvimento industrial e crescimento populacional, tem levado grandes companhias petrolíferas a executarem ações para garantir o aumento da produção aliado à preservação ambiental. Combustíveis fósseis, incluindo sólidos, líquidos e gases atendem a maior parte dessa demanda.

Dentre os gases oriundos do processamento de combustíveis fósseis está o sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H_2S). O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, de cheiro desagradável e altamente corrosivo. Devido sua toxidez, o H_2S é capaz de atuar no sistema nervoso e respiratório podendo matar um ser humano em questão de minutos (Mainier e Viola, 2005).

O sulfeto de hidrogênio é encontrado no ambiente como sulfeto dissolvido em efluentes líquidos e como gás sulfídrico em efluentes gasosos (Dutta et al., 2008). A dissolução do sulfeto depende das condições do sistema, como por exemplo, o pH, que constitui fator determinante para a dissociação do H_2S em soluções aquosas.

O sulfeto de hidrogênio é uma das formas nas quais o enxofre pode ocorrer no petróleo. Dentre os outros compostos sulfurados estão os polissulfetos e enxofre elementar, muito raro. O enxofre, independente da forma que se apresenta, é o terceiro elemento mais abundante no petróleo, e sua concentração média é de 0,65% em peso, com uma faixa apresentando valores entre 0,02% e 4,00% (Thomas, 2004; Cardoso, 2005).

Os compostos de enxofre estão presentes em todos os tipos de petróleo, e em geral, quanto maior a densidade do petróleo maior será o seu teor de enxofre. Os compostos sulfurados são responsáveis pela corrosão de equipamentos nas refinarias, pela contaminação de catalisadores utilizados nos processos de transformação e determinam a cor e o cheiro dos produtos finais. São tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, gases altamente poluentes da atmosfera, os quais podem formar H_2SO_3 e H_2SO_4 (ácido sulfúrico) em meio aquoso (Thomas, 2004).

As refinarias de petróleo, assim como outras indústrias, tais como de papel e celulose, curtumes, abatedouros, indústrias de fertilizantes e até mesmo estações de tratamento de esgoto doméstico,

constituem fontes antrópicas de sulfeto de hidrogênio. Já o H_2S encontrado na natureza (fontes naturais) é resultado de atividades vulcânicas, da decomposição de matéria orgânica e ação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) a sulfeto em meios anaeróbios. Como exemplo de fontes naturais de sulfeto de hidrogênio, têm-se reservatórios de petróleo e gás natural e até mesmo fontes naturais de águas quentes.

Diante do número significativo de processos industriais que envolvem sulfeto de hidrogênio e dos danos à saúde, ao meio ambiente e a integridade dos equipamentos, sua remoção torna-se um procedimento indispensável, visando assim à adequação às leis ambientais, proteção dos trabalhadores e componentes industriais.

Uma técnica de remoção de H_2S de efluentes trata-se da oxidação eletroquímica. A maior vantagem da eletroquímica deve-se ao fato do seu principal reagente, o elétron, ser um reagente limpo (Jüttner et al., 2000). O sulfeto é um composto eletroativo que pode ser removido por oxidação eletroquímica, sendo o enxofre elementar o principal produto final na oxidação de soluções aquosas de sulfeto (Dutta et al., 2009). Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é analisar os resultados do estudo voltamétrico e determinar a melhor faixa de corrente para oxidação do H_2S .

Considerações Teóricas

O H_2S é um gás mais denso que o ar, extremamente inflamável, que se acumula em espaços confinados e forma mistura explosiva com o ar, nas condições normais de temperatura e pressão. Devido a sua pouca solubilidade e volatilidade elevada, o perigo oferecido pelo H_2S é da mesma ordem do gás cianídrico. A corrosão provocada pelo H_2S é o fator que mais contribui para a rápida degradação das tubulações e das instalações industriais.

Em diversos trabalhos foi utilizado o sulfeto de sódio (Na_2S) na obtenção de soluções sintéticas. Autores como Ateya e Al-Kharafi (2002), Mainier e Rocha (2003), Silva (2007) e Dutta et al. (2009) utilizaram Na_2S na obtenção de suas soluções. A justificativa para utilizar essa metodologia em laboratório deve-se à segurança operacional, evitando a utilização do H_2S gasoso, devido à sua alta toxicidade.

O sulfeto de hidrogênio, que é parcialmente solúvel em água, dissocia-se formando as espécies químicas HS^- (sulfeto ácido ou íon bissulfeto) e S^{2-} (sulfeto), sendo o HS^- a espécie efetivamente corrosiva do sistema. As Reações (1) e (2) representam a dissociação do sulfeto de hidrogênio com suas respectivas constantes de dissociação (Mahan, 1997 e Zhang et al., 2008):



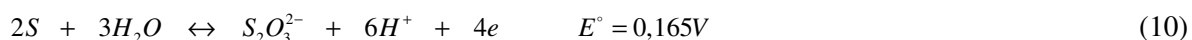
A dissociação está relacionada à temperatura e pH do meio. Em relação ao pH, são estabelecidas as seguintes relações representadas pelas Eq. (3) e (4):

$$pH < 7: H_2S \quad (3)$$

$$pH > 7: HS^- \quad (4)$$

Um aumento da concentração de íons H^+ favorece a formação do gás sulfídrico.

A seguir são apresentadas reações de oxidação dos íons bissulfeto (HS^-) e seus respectivos potenciais, medidos com eletrodo padrão de hidrogênio (Ateya e Al-Kharafi, 2002; Szpyrkowicz, 2005):



Uma reação eletroquímica é um processo químico heterogêneo (que envolve uma interface sólido/solução) onde se dá a transferência de cargas para ou de um eletrodo metálico ou semicondutor. Desse modo a purificação eletroquímica de gases como o sulfeto de hidrogênio, permite conversão eletroquímica em um ambiente aquoso, desde que os potenciais padrões das reações correspondentes estão todos dentro de uma faixa de estabilidade correspondente aos eletrólitos aquosos.

Nos processos de oxidação anódica muitos autores utilizam eletrodos de grafite, grafite modificado por deposição de filme de cobre (Zhang et al., 1995) e pentóxido de vanádio (Kudaish e Al-Hinai, 2006). A utilização da matriz de grafite justifica-se por sua alta porosidade, o que leva a uma maior área superficial. Verifica-se também o uso de eletrodos de *Pt* (Szynkarczuk et al., 1995), *Ti/Pt-Ir* (Szpyrkowicz et al., 2001), *Al* e aço (Feng et al., 2007). Em alguns casos o anodo é de grafite e o contra-eletrodo (catodo constituído de outro material, como por exemplo, a platina ou aço inoxidável). O produto principal obtido nas oxidações de sulfeto, é na sua maioria, como afirmado na literatura, enxofre elementar.

Nos últimos anos tem-se notado uma maior preocupação dos autores com relação à passivação dos eletrodos. A passivação é atribuída a um aumento da resistência de polarização na interface do eletrodo causada pela deposição de enxofre elementar. Dutta et al. (2009), propõe uma técnica de regeneração de eletrodos carregados durante a remoção de sulfeto de efluentes líquidos.

A maioria dos estudos é desenvolvida em células eletroquímicas com pequenos volumes de solução (aproximadamente 100 mL). Quando utilizados reatores, os volumes não ultrapassam os 3 L. Por esse motivo Zaman e Chakma (1995) defendem o aumento de escala e uma investigação dos efeitos das condições hidrodinâmicas nas taxas de transporte para maiores informações de projeto.

Metodologia

Neste item é apresentada a metodologia utilizada no estudo voltamétrico da oxidação eletroquímica de sulfeto de hidrogênio, definindo as condições experimentais e os materiais e métodos necessários. A metodologia para desenvolvimento do estudo propõe a utilização de sulfeto de hidrogênio dissolvido, que simule as condições dos processos industriais.

Neste ponto é importante deixar claro que o efluente a ser utilizado no laboratório não será proveniente da planta industrial. Para realização dos experimentos é utilizada uma solução sintética obtida a partir de sulfeto de sódio, para garantir segurança operacional no laboratório.

Materiais: de acordo com as propriedades do sulfeto de hidrogênio, condições de pH neutro ou básico para haver dissolução, baixa solubilidade em água e elevada toxicidade, para os voltamogramas é sugerida uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, composta por corpo de vidro com capacidade de 100 mL e uma tampa com 5 orifícios (Figura 1).

O eletrodo de trabalho, que pode ou não estar em rotação, trata-se do carbono vítreo, com uma área superficial de $0,126 \text{ cm}^2$. O eletrodo auxiliar é um espiral de platina e o eletrodo de referência é o $(\text{Ag} / \text{AgCl}) / \text{KCl}$ saturado, cujo potencial é de +0,199V em relação ao eletrodo normal de hidrogênio, na temperatura de 25°C.

Como eletrólito de trabalho foi utilizada solução aquosa de sulfeto de sódio (Na_2S) - preparadas a partir de sulfeto de sódio nona-hidratado ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e água deionizada. Como eletrólito suporte foi utilizado cloreto de sódio (NaCl) 0,1M. O pH inicial do eletrólito de trabalho é maior que 12, o qual segundo as reações (3) e (4), garante a dissolução do H_2S .

Durante todo o processo (obtenção de solução e realização de testes) é feita desaeração através de borbulhamento de gás nitrogênio (N_2), com a finalidade de evitar o contato da solução com o oxigênio do ar, o que poderia resultar em reações paralelas.

Para realização e aquisição das medidas eletroquímicas foi empregado um potenciostato MQPG-01 da microquímica. Lembrando que todos os testes foram realizados à temperatura ambiente.

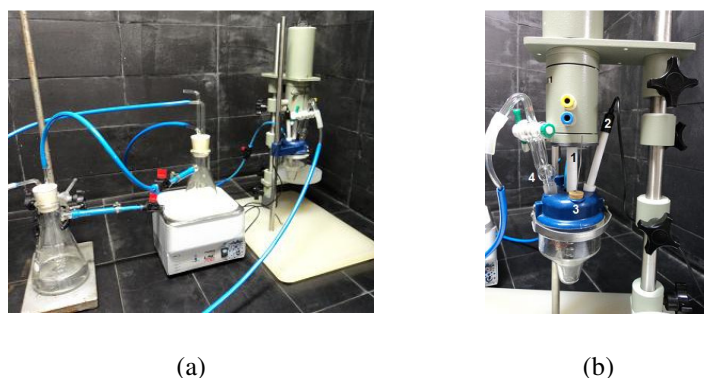


Figura 1. (a) Sistema de obtenção de solução e (b) Célula eletroquímica: (1) Eletrodo de trabalho; (2) Eletrodo de referência; (3) Eletrodo auxiliar e (4) Borbulhador de nitrogênio.

Métodos: o princípio básico da voltametria consiste em estudar a corrente em função do potencial aplicado. Ela é uma técnica sensível para a investigação da cinética química, pois a corrente contém informações quantitativas dos mecanismos e o procedimento do experimento é relativamente simples. A varredura de potencial é realizada entre os potenciais -1V e 1V , indicados para eletrodos de grafite em soluções 0,1 M de NaCl (Brett, 1996).

Resultados e Discussão

Na realização das voltametrias, limitou-se à varredura anódica, pois ela compreende a região de interesse. Nos voltamogramas da Fig. 2, são observados picos de corrente próximos ao potencial de 0,50V, indicando a oxidação do sulfeto presente na solução sintética. Análises de superfície e de concentração, como microscopia eletrônica de varredura e cromatografia iônica, devem ser realizadas no eletrodo de trabalho e na solução para comprovar essa hipótese e avaliar quais os compostos presentes antes e após os testes. A princípio, a faixa de potencial na qual ocorre a reação de interesse está compreendida entre 0V e 1V, o que corresponde as Reações (6), (7), (8) e (10).

No estudo voltamétrico, primeiro investigou-se qual a melhor taxa de varredura de potencial, ou seja, aquela que apresenta os maiores picos, mas ao mesmo tempo com o menor ruído. Na Figura 2 (a) a melhor condição ocorre em 15mV/s . Da Figura 2 (b) os maiores picos de corrente ocorreram quando o eletrodo de trabalho estava em repouso ou na rotação de 100rpm , o que demonstra que alterações na hidrodinâmica do sistema favorecem a transferência de massa, ou seja, íons sulfeto deixam o seio da solução para serem oxidados na superfície do eletrodo de trabalho. Uma discussão mais aprofundada, referente aos mecanismos de convecção e difusão no transporte de massa, pode justificar melhor se a condição de 100rpm é a mais adequada para a continuidade dos estudos.

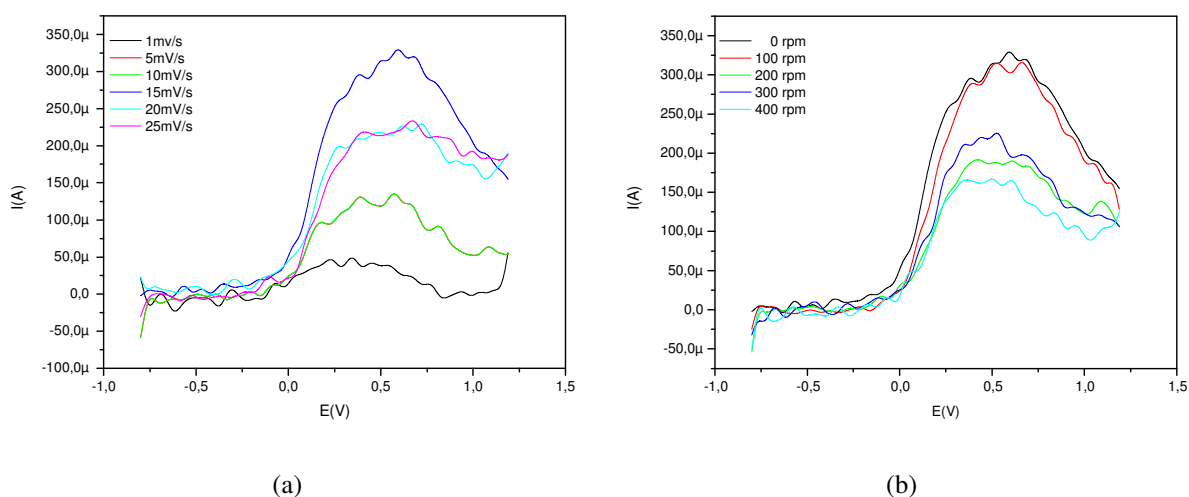


Figura 2. Voltamogramas da solução sintética $[Na_2S.9H_2O] = 0,044M$ e $[NaCl] = 0,100M$: (a) Corrente versus Potencial em diferentes taxas de varredura e (b) Corrente versus potencial a 15mV/s e em diferentes rotações do eletrodo de trabalho.

Nos próximos passos do estudo da oxidação eletroquímica de sulfeto de hidrogênio, a célula eletroquímica deverá ser colocada em fluxo, juntamente com um reservatório de solução com um volume 20 vezes maior que o volume da célula. O sistema célula-reservatório deverá ser modelado como um reator batelada e submetido a diferentes correntes e vazões de eletrólito (solução sintética). A queda de concentração de sulfeto, e consequente aumento da concentração de H_2SO_4 e /ou S , durante os ensaios será analisada com o objetivo de avaliar o desempenho do sistema e gerar uma correlação entre grupos adimensionais. Grupos estes, que representam o mecanismo de transporte de massa na oxidação eletroquímica do H_2S a H_2SO_4 e/ou S .

Conclusões

Com o processamento de óleos cada vez mais pesados e com maior teor de enxofre, a preocupação em remover H_2S nas plantas industriais torna-se ainda maior. Uma técnica a ser explorada, com o objetivo de realizar essa remoção, é a oxidação eletroquímica de H_2S para obtenção de produtos como o H_2SO_4 e S . No entanto, para iniciar o estudo da técnica em questão, o passo inicial é o estudo voltamétrico, do qual é determinada a corrente necessária para que ocorra a reação de interesse.

O presente estudo revelou picos de corrente próximos ao potencial de 0,5V, compreendendo uma faixa de 0V e 1V. Feito isso, o próximo passo é colocar a célula em fluxo e submetê-la a diferentes correntes correspondentes a faixa de potencial 0V e 1V.

O estudo voltamétrico é uma etapa fundamental para o desenvolvimento de trabalhos utilizando reatores eletroquímicos. Do estudo com células e reatores eletroquímicos de pequena escala é possível obter correlações entre grupos adimensionais, que auxiliam no projeto de reatores industriais, possibilitando o aumento de escala com semelhanças físicas e com vantagens econômicas e de tempo.

Agradecimentos



Referências Bibliográficas

- Ateya, B. G., Al-Kharafi, F. M., 2002. "Anodic Oxidation of Sulfide Ions from Chlorine Brines". *Electrochemical Communications*, vol. 4, pp. 231-238, 2002.
- Brett, A. M. O., Brett, C. M. A, 1996. "Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações". Coimbra: Livraria Almedina, Portugal.
- Cardoso, L. C, 2005. "Petróleo do Poço ao Posto". Editora Qualitymark, Rio de Janeiro, Brazil.
- Dutta, P. K., Rabaey, K., Yuan, Z., Keller, J., 2008. "Spontaneous Electrochemical Removal of Aqueous Sulfide". *Water Research*, vol. 42, pp. 4965-4975.
- Dutta, P. K., Rozendal, R. A., Yuan, Z., Rabaey, K., Keller, 2009. "Electrochemical Regeneration of Sulfur Loaded Electrodes". *Electrochemical Communications*, doi: 10.1016/j.elecom.2009.05.024.
- Feng, J., Sun, Y., Zheng, A., Zhang, J., Li, S., Tian, Y., 2007. "Treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation". *J. Environmental Science*, vol. 19, pp. 1409-1415.
- Jüttner, K., Galla, U., Schmieder, H., 2000. "Electrochemical Approaches to Environmental Problems in the Process Industry". *Electrochimica Acta*, vol. 45, pp. 2575 – 2594.
- Khudaish, E. A., Al-Hinai, A. T., 2006. "The Catalytic Activity of Vanadium Pentoxide Film Modified Electrode on the Electrochemical Oxidation of Hydrogen Sulfide in Alkaline Solutions". *J. Electroanalytical Chemistry*, vol. 587, pp.108-114.
- Mahan, B. M., Myers, R. J., 1997. "Química um Curso Universitário". Tradução da 4ª Edição Americana. Editora Edgard Blücher LTDA; São Paulo, Brazil

- Mainier, F. B.; Rocha, A. A., 2003. “ H_2S : Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre”. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro, Brazil.
- Mainier, F. B., Viola, E. D. M., 2005. “O sulfeto de Hidrogênio e o Meio Ambiente”. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT.
- Silva, P. R., 2007. “Estudo Laboratorial da Estabilidade de Filmes de Sulfeto de Ferro Visando o Monitoramento da Corrosão em Unidades de Craqueamento Catalítico Fluido”. DSc. thesis, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brazil.
- Szpyrkowicz, L., Kaul, S. N., Neti, R. N., Satyanarayan, S., 2005. “Influence of Anode Material on Electrochemical Oxidation for the Treatment of Tannery Wastewater”. *Water Research*, vol. 39, pp. 1601-1613.
- Szpyrkowicz, L., Kelsall, G. H., Kaul, S. N., De Faveri, M., 2001. “Performance of Electrochemical Reactor for Treatment of Tannery Wastewaters”. *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 1579-1586.
- Szynkarczuk, J., Komorowski, P. G., Donini, J. C., 1995. “Redox Reactions of Hydrosulphide Ions on the Platinum Electrode – II. An Impedance Spectroscopy Study and Identification of the Polysulphide Intermediates”. *Electrochimica Acta*, vol. 40, n°. 4, pp. 487 – 494.
- Thomas, J. E., 2004. “Fundamentos da Engenharia de Petróleo”. 2ª edição, Editora Interciência, Engenho Novo, Brazil.
- Zaman, J., Chakma, A., 1995. “Production of Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide”. *Fuel Process. Technol.*, vol. 41, pp. 159-198.
- Zhang, J., LEVER, A. B. P., PIETRO, W. J., 1995. “Surface Copper Immobilization by Chelation of Alizarin Complexone and Electrodeposition on Graphite Electrodes, and Related Hydrogen Sulfide Electrochemistry, Matrix Isolation of Atomic Copper and Molecular Copper Sulfides on a Graphite Electrode”. *J. Electrochem. Chem.*, vol. 385, pp. 191-200.
- Zhang, L., De Schryver, P., De Gusseme, B., De Muynck, W., Boon, N., Verstraete, W., 2008. “Chemical and Biological Technologies for Hydrogen Sulfide Emission Control Sewer Systems: A Review”. *Water Research*, vol. 42, pp. 1-12.