

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

OXIDAÇÃO DE SULFETOS POR  $K_2FeO_4$  EM MEIO AQUOSO

Mariza Fernanda Power Reis

Curso de Pós-Graduação em  
Recursos Hídricos e Saneamento

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, RS, dezembro de 1989

OXIDAÇÃO DE SULFETOS POR  $K_2FeO_4$  EM MEIO AQUOSO

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL

AUTOR: Mariza Fernanda Power Reis

ORIENTADOR: Prof. Sérgio João De Luca

Para meu esposo Mauro e meu  
filho Marcelo.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor orientador Sérgio João De Luca e professora Maria Augusta De Luca, por proporcionar a oportunidade da realização deste trabalho.

Ao professor do Instituto de Química Arino Romeu Hoefel, pela colaboração.

Aos bolsistas de iniciação científica do Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, pelo incentivo e colaboração nos trabalhos experimentais.

Aos colegas do Instituto de Pesquisas Hidráulicas em especial aos técnicos e professores do Setor de Saneamento Ambiental pelo auxílio e incentivo.

Aos meus familiares e amigos, pelo apoio e compreensão.

A Secretaria do Curso de Pós-Graduação pelo auxílio e apoio.

Ao IPH, CAPES, CNPq e PROPESP, pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

	página
Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xi
1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Características e propriedades do sulfeto de hidrogênio .....	5
2.1.1. Química aquosa do sulfeto	5
2.1.2. Propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio.....	8
2.1.3. Formas de sulfetos em esgotos.....	8
2.1.4. Problema ambiental do sulfeto de hidrogênio..	9
2.1.5. Odor e toxidez do sulfeto de hidrogênio.....	
2.1.6. Ocorrência e efeitos do sulfeto de hidrogênio	11
2.1.7. Padrões de emissão .....	14
2.1.8. Métodos analíticos para sulfetos.....	19
2.2. Principais processos de remoção de sulfetos.....	20
2.2.1. Remoção de sulfetos por oxigenação catalítica em meio alcalino.....	21
2.2.2. Oxidação do sulfeto de hidrogênio pelo peróxido de hidrogênio.....	22
2.2.3. Oxidação do sulfeto de hidrogênio pelo permanganato de potássio.....	24
2.2.4. Oxidação do sulfeto de hidrogênio pelo uso da cloração.....	25
2.2.5. Oxidação de sulfetos pelo ozônio.....	25
2.2.6. Precipitação do sulfeto de hidrogênio com metais.....	26

2.2.7. Oxidação do H <sub>2</sub> S por via seca.....	26
2.2.8. Oxidação do H <sub>2</sub> S por via úmida.....	28
2.2.8.1. Processo Ferrox.....	29
2.2.8.2. Processo Giammarco Verrocoke.....	30
2.2.8.3. Processo Perox.....	31
2.2.8.4. Processo Lo-Cat.....	32
2.2.8.5. Processo Stretford.....	32
2.2.8.6. Processo Takana x .....	34
2.2.8.7. Processos com soluções de Permanganato e Dicromato.....	34
2.2.8.8. Processo KONOX.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1. Desenvolvimento do trabalho experimental....	43
3.2. Descrição dos materiais.....	43
3.2.1. Características da solução de sulfeto.....	43
3.2.2. Características do Ferrato(VI) de potássio....	44
3.2.3. Aparelhos e técnicas de medição.....	44
3.3. Metodologia.....	45
3.3.1. Ensaios para avaliação da eficiência de oxidação.....	45
3.3.2. Ensaios da cinética de reação.....	47
3.3.3. Identificação e quantificação dos produtos da reação do Ferrato(VI) com o sulfeto.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1. Avaliação da eficiência de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) de potássio.....	50
4.2. Testes de cinética de reação.....	52
4.3. Identificação e quantificação dos produtos da reação do Ferrato(VI) de potássio com o sulfeto.....	54
4.4. Discussão dos resultados dos testes de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI).....	56
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	58
5.1. Conclusões.....	59
5.2. Recomendações.....	60

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61
7. APÊNDICE.....	68
7.1. Resultados dos testes de cinética.....	69
7.2. Resultados dos testes de identificação dos sub-produtos da reação.....	70
7.3. Lista de abreviaturas.....	71

## RESUMO

O lançamento de efluentes contendo sulfetos pode causar vários problemas ao meio ambiente devido ao seu odor, toxidez e corrosividade.

Os processos convencionais de tratamento como aeração/oxigenação possuem baixa taxa de reação e levam a reações indesejáveis.

O objetivo deste trabalho foi testar a eficiência da utilização do Ferrato(VI) de potássio na remoção de sulfetos, com a possibilidade de recuperação do enxofre (Processo KONOX). Este processo foi testado no Japão com grande sucesso, sendo mais econômico que outros processos convencionais na lavagem e recuperação de enxofre de efluentes gasosos.

Testes em batelada foram utilizados para verificar a eficiência de oxidação do sulfeto (em meio líquido) para concentrações de Ferrato(VI) de 600, 1300 e 2000 mg/l e concentrações de sulfeto de 200, 400 e 600 mg/l. Para avaliar a velocidade de reação utilizou-se concentrações de Ferrato(VI) de 150, 600 e 800 mg/l e concentração de sulfeto de 200 mg/l. Para verificar a recuperação do enxofre foram realizados testes de identificação de enxofre e análises quantitativa de sulfato. Para este teste utilizou-se concentração de Ferrato(VI) de 1300 mg/l e concentração de sulfeto de 200 mg/l.

Os resultados dos testes mostram que é possível adaptar e desenvolver esta tecnologia para aplicação na indústria nacional em condições de alta eficiência de oxidação de sulfetos e de recuperação de enxofre.

## ABSTRACT

The discharge of a sulphide - containing effluents may cause various environmental problems due to odor, toxicity and corrosiveness.

Conventional treatment processes such as aeration/oxygenation, present low reaction rates and lead to undesirable reactions.

The purpose of this study was to test the effectiveness of using potassium ferrate(VI) in removing sulphides, with the possibility of recovering sulphur. (Konox process). This process was tested most successfully in Japan, and is cheaper than other conventional processes in washing and recovering sulphur from gaseous effluents.

Batch tests were performed to check on the effectiveness of sulphide oxidation (in liquid media) for ferrate(VI) concentrations of 600, 1300 and 2000 mg/l and sulphide concentrations of 200, 400 and 600 mg/l. Ferrate(VI) concentrations of 150, 600 and 800 mg/l and sulphide concentrations of 200 mg/l were used to evaluate the speed of reaction. Sulphur identification tests and the quantitative analysis of sulphate were used to observe sulphur recovery. For this test a concentration of ferrate(VI) of 1300 mg/l and sulphide concentration of 200 mg/l were used.

The results of the tests show that it is possible to adapt and develop this technology for application in the Brazilian industry with highly effective sulphide oxidation and sulphur recovery.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Efeitos fisiológicos do $H_2S$ sobre o ser humano.....	10
Figura 2.2. Visualização esquemática da geração de sulfeto e sua conversão a ácido sulfúrico em um conduto de esgotos.....	15
Figura 2.3. Visualização diagramática do processo corrosivo em um conduto de esgotos.....	16
Figura 2.4. Proporção de $H_2S$ , $HS^-$ e $S^{-2}$ versus pH..	18
Figura 2.5. Capacidade de absorção de sulfeto de hidrogênio de alguns processos de oxidação por via úmida.....	36
Figura 2.6. Taxa de absorção para diversas concentrações de ferro total na solução KONOX a 40% e pH=9,5.....	36
Figura 4.1. Curva de produção de sulfato versus pH.	55
Figura 7.1. Efeito do tempo e concentração de Ferro(VI) na oxidação de 200mg/l de sulfeto.....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Relação da concentração de $H_2S$ com o pH e com concentrações de $Na_2S$ na indústria de curtimento.....	6
Tabela 2.2. Propriedades Físico-químicas do sulfeto de hidrogênio.....	9
Tabela 2.3. Tratamento de sulfeto em curtumes por aeração + catalizador.....	22
Tabela 2.4. Resultados de testes em estação piloto no processo KONOX.....	39
Tabela 2.5. Potenciais de redução padrões.....	40
Tabela 2.6. Características operacionais dos processos de oxidação de hidrogênio.....	41
Tabela 4.1. Resultados dos testes de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) na oxidação de 200mg/l de sulfeto.....	51
Tabela 4.2. Efeito do tempo e concentração de Ferrato(VI) na oxidação de 200mg/l de sulfeto.....	53
Tabela 7.1. Resultados dos testes de análise de sulfato.....	70

CAPÍTULO I

---

INTRODUÇÃO

---

A recuperação de compostos de enxofre de gases industriais, de processos de gaseificação do carvão e de efluentes líquidos é um método de preservação do meio ambiente. Os sulfetos contidos nos efluentes produzem efeitos de grande importância como o odor, a toxidez e sua corrosividade, gerando interesse de órgãos ambientais e industriais na sua remoção do meio ambiente.

O sulfeto pode estar presente nas águas superficiais, em águas de poços e lagos. Origina-se sob condições anaeróbias de sedimentos como resultado de processos biogeoquímicos.

Efluentes contendo sulfetos podem provir de curtumes, indústrias de polpa e papel, indústria têxtil (viscose rayon), processos de gaseificação do carvão e refinarias de petróleo (BRAILE, 1979).

A remoção de sulfetos do meio aquoso pode ser realizada por oxidação biológica, precipitação com metais pesados, oxidação química incluindo oxigenação com ar ou oxigênio ou reações com oxidantes como ozônio, dicromato de potássio, dióxido de cloro e outros.

A utilização de um agente forte, o Ferrato(VI) de potássio ( $\epsilon^0 = 0,72 \pm 0,03V$ ) em meio alcalino (WOOD, 1958) para oxidação de sulfetos é uma alternativa aos tratamentos

convencionais como aeração/oxigenação que apresentam baixa taxa de reação, exigem controle de temperatura e adição de catalizadores, podendo ainda apresentar reações secundárias indesejáveis.

Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência da utilização do Ferrato(VI) de potássio na oxidação de sulfetos em meio aquoso. A cinética de reação e a possível recuperação de enxofre pela produção de enxofre elementar também foram avaliadas.

CAPÍTULO II

---

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

## 2.1. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

### 2.1.1. Problema ambiental do sulfeto de hidrogênio

Os sulfetos são poluentes ambientais de grande importância devido ao seu odor, efeito tóxico e sua corrosividade. O sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), que pode ser sentido à concentrações menores que 0,0005 ppm (FAITH e ATKINSSON, 1972), é um composto altamente tóxico e dependendo da concentração pode ser letal ao ser humano. É rapidamente oxidado causando problemas respiratórios, irritação ocular, atuação no sistema nervoso, pulmonar e gastro-intestinal. O seu efeito corrosivo é associado à sua oxidação a ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ).

O sulfeto de hidrogênio resulta naturalmente de processos biogeoquímicos e de áreas de atividades geotérmicas (vulcões). Atividades humanas como exploração do gás natural ou depósitos de óleo cru podem gerar sulfeto.

O óleo cru possui em média 5% de enxofre e depósitos de gás natural tem aproximadamente 42% de sulfeto de hidrogênio (WORLD, 1981). Pode ser encontrado em águas de poços, lagoas, em águas superficiais ou no próprio sistema de coleta de esgotos, geralmente, como resultado da decomposição da matéria orgânica por via anaeróbia. A formação de  $H_2S$  ocorre primariamente pela redução do sulfato por bactérias em zonas anaeróbias e secundariamente através da putrefação de aminoácidos que contêm enxofre. O genero **Desulfobrio** e **Desulfotomeculum** aceleram a redução do sulfato (DOHNALEK e PATRICK, 1983).

Efluentes industriais contendo sulfetos podem provir de refinarias de petróleo, cujos despejos possuem em média 24 mg/l de sulfetos (como  $H_2S$ ) (BRAILE, 1979). Os demais efluentes a considerar provêm do processo de gaseificação do carvão, indústria têxtil (viscose rayon) e também despejos do caleiro dos curtumes (à base de  $Na_2S$ ) que possuem cerca 5g/l de sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) (tabela 2.1).

TABELA 2.1 - Relação da concentração de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) na atmosfera, com o pH, e com concentrações de soluções de sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) na indústria de curtimento de couro.

Concentração de $H_2S$ na atmosfera (ppm)	Concentração da solução de $Na_2S$ (mg/l)				
	pH 6,0	pH 7,0	pH 8,0	pH 9,0	pH 10
33	0,14	0,27	1,54	13,70	12,3
100	0,42	0,83	4,70	41,50	374
1000	4,20	8,30	47,0	415	3740

(BRAILE, 1979)

Segundo BRAILE (1980) um dos efeitos ecológicos decorrentes do uso do carvão no Brasil é a emissão de sulfeto de hidrogênio em alguns processos, devido ao alto teor de enxofre contido no carvão brasileiro. Na produção do coque por exemplo durante o enforamento, os vazamentos em torno das portas e das tampas mal vedadas dos fornos de coqueificação, são os maiores pontos de emissão gasosa. O enxofre está presente nos gases de coqueificação na forma de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e dissulfeto de carbono ( $CS_2$ ). Se o gás não for dessulfurizado, a combustão deste gás emitirá  $SO_2$  que conseqüentemente causará um aumento da acidez das chuvas pela formação final de ácido sulfuroso e sulfúrico.

Nos processos de gaseificação do carvão, independentemente do produto ser gás de baixo, médio ou alto poder calorífico, os tipos de poluentes do ar produzidos são amplamente determinados pelo método usado para contato do meio de gaseificação com o carvão. O enxofre aparece no produto como  $H_2S$ , sendo removido do gás e da solução de lavagem. Normalmente a corrente de  $H_2S$  é tratada numa unidade Claus, que produz enxofre elementar, porém os gases de cauda("tail") desta planta contêm até 5% do enxofre em forma de óxidos que devem ser removidos por outro tipo de processo. Logo para produzir gases de médio e alto poder calorífico, seria necessária aplicação de processos para remoção dos óxidos de enxofre. Uma alternativa seria produzir gás de baixo poder calorífico para ser usado em caldeiras e o sulfeto de hidrogênio poderia então ser removido com outros gases da gaseificação, antes de ser queimado.

Em alguns processos industriais os efluentes contendo sulfeto de hidrogênio são incinerados e este composto é convertido à dióxido de enxofre( $SO_2$ ) e emitido ao ar como tal (STERN, 1976).

FAITH e ATKINSSON(1972) apregoam que a recuperação do sulfeto de hidrogênio do petróleo, gases naturais e processos de gaseificação do carvão é uma necessidade econômica e também pode ser considerado um método de controle de poluição do ar.

Cita-se ainda os efeitos da capacidade corrosiva do sulfeto de hidrogênio que atua diretamente sobre certos metais, escurecendo-os e corroendo-os, podendo ainda danificar pinturas. O sulfeto de hidrogênio apresenta o potencial explosivo na faixa de 4,30 à 46,0% por volume de ar. Ele também apresenta efeitos negativos sobre as estações de tratamento de esgotos, tais como: desprendimento de odores, reação adversa ao processo de lodos ativados(devido ao estímulo ao crescimento de organismos filamentosos, como a

espécie Thiobrix), tornando o lodo de difícil sedimentação, inibição de nitrificação no processo de lodos ativados e inibição parcial do processo de digestão anaeróbia do lodo excedente do tratamento, quando da ocorrência de elevadas concentrações de sulfeto nos esgotos.

A descarga de efluentes contendo sulfeto nos cursos d'água prejudica o meio devido a diminuição do oxigênio pelo fato do sulfeto ser muito redutor.

### 2.1.2. Formas de Sulfeto em esgotos

O termo sulfeto refere-se ao composto de enxofre inorgânico no estado mais reduzido, isto é, onde o número de oxidação do enxofre é -2. Em esgotos o sulfeto é uma mistura de sulfetos metálicos insolúveis (sulfetos de ferro, zinco, cobre e outros) e sulfeto dissolvido, constituído de uma mistura de íon sulfeto ( $S^{-2}$ ), íon hidrossulfeto ( $HS^{-}$ ) e sulfeto de hidrogênio molecular ( $H_2S$ ). Há também no esgoto compostos de enxofre orgânico os quais são arbitrariamente assumidos com número de oxidação de -2, podendo ser chamados de sulfetos orgânicos. Eles não respondem à testes analíticos usados para medir os sulfetos inorgânicos e não tem a mesma importância e não tem a mesma importância. No entanto, nos esgotos, os compostos de enxofre orgânico voláteis são importantes devido ao seu problema de odor e eles são principalmente os tiois (mercaptanos, grupo  $SH^{-}$ ), os tioésteres (onde dois radicais orgânicos estão ligados a um enxofre: R-S-R) e os dissulfetos (onde dois radicais orgânicos estão ligados a um par de enxofres: R-S-S-R). Há também os compostos de enxofre orgânico não voláteis que não causam problema direto de odor, a menos que por ação biológica, seja produzido o sulfeto inorgânico.

### 2.1.3. Propriedades Físico-químicas do sulfeto de hidrogênio

São apresentadas na tabela 2.2 as principais características físicas e químicas do sulfeto de hidrogênio.

TABELA 2.2. Propriedades Físico-químicas do sulfeto de hidrogênio (VON SPERLING, 1983)

Cor	incolor
Densidade	1,19 (densidade em relação ao ar)
Peso molecular	34,08
Densidade crítica	0,31
Temperatura liquefação	-62°C (à pressão atmosférica)
Temperatura de solidificação	-83°C (à pressão atmosférica)
Solubilidade do gás puro em água pura à 20°C	3600mg/l (decrecente entre 2,5 a 3,0% para cada grau de aumento da temperatura)
Potencial explosivo	4,3 - 46,0% por volume no ar

#### 2.1.4. Odor e toxidez do sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio ocorre naturalmente no ciclo de enxofre e pode provir do decaimento da matéria orgânica, com odor característico, indesejável e bem conhecido, de ovo podre.

O sulfeto de hidrogênio é um gás altamente tóxico e causa muitos efeitos fisiológicos ao homem (fig. 2.1). Comparações indiretas entre a toxidade do H<sub>2</sub>S e do HCN (áci-

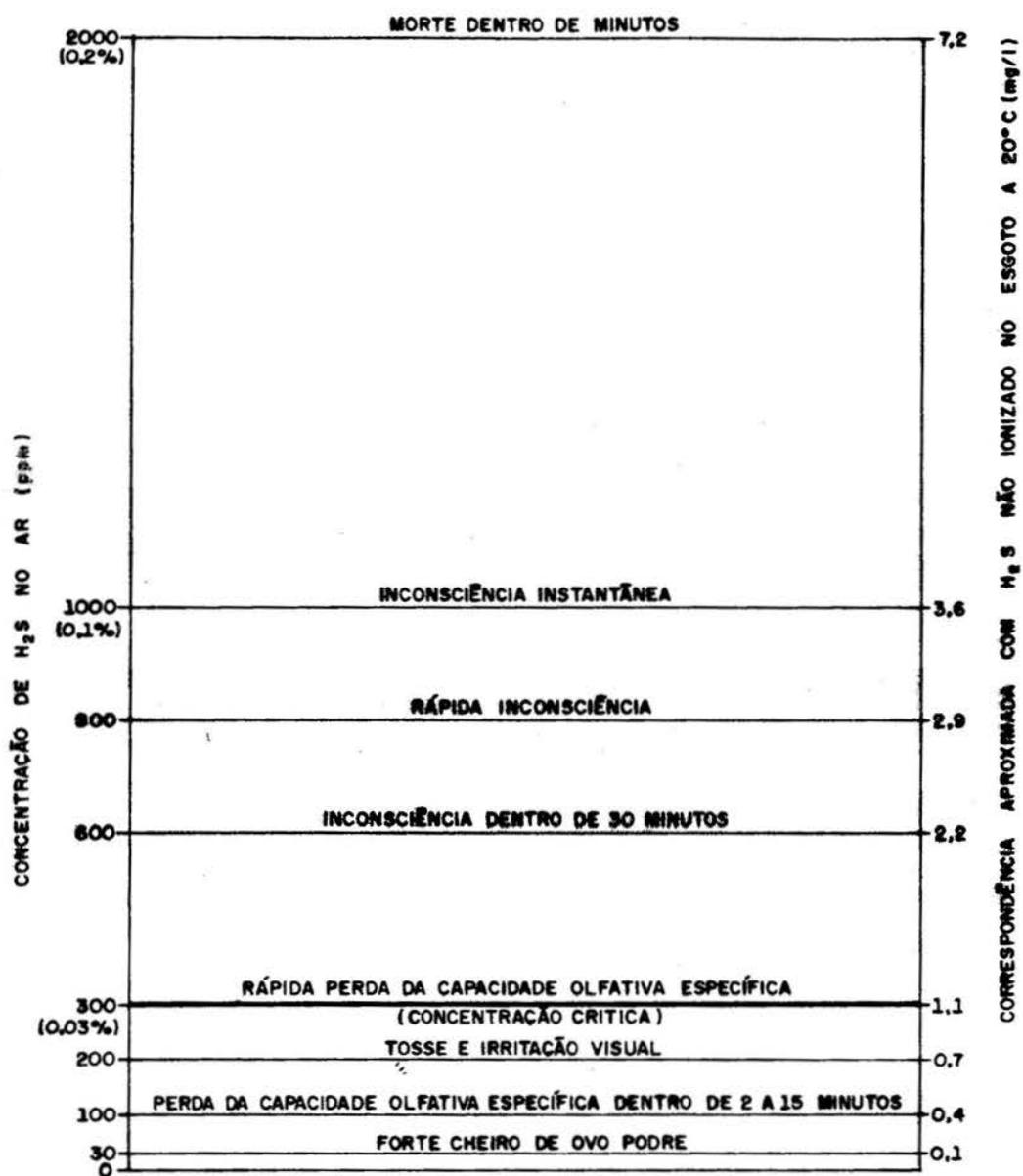


Figura:2.1— Efeitos fisiológicos do  $H_2S$  sobre o ser humano.  
(VON SPERLING, 1983)

do cianídrico) tem sido feitas, mas não são certamente da mesma ordem de magnitude.

Concentrações de 0,03% de H<sub>2</sub>S no ar são letais ao ser humano. O H<sub>2</sub>S é perigoso e sua exposição durante algum tempo provoca a perda sensitiva, isto é, se a pessoa ignora a presença do gás permanecendo no local, após algum tempo não sentirá mais odor e isto pode levar a morte. Já foram constatadas mortes de trabalhadores em redes de esgotos que continham sulfeto de hidrogênio (EPA, 1974).

Resultados de experimentos com animais mostraram que concentrações de 100-150ppm no ar para canários, gatos e outros animais causaram irritação nos olhos e garganta depois de algumas horas de exposição. (WORLD, 1981).

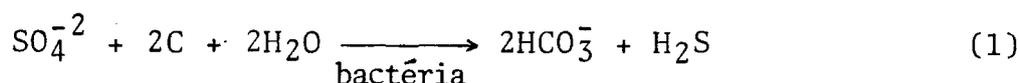
Um dos efeitos do sulfeto de hidrogênio no homem, é irritação nos olhos quando em exposição por várias horas à concentrações de 16-32mg/m<sup>3</sup> (10,5-21,0ppm). Quando inalado, o gás exerce uma ação irritante através do trato respiratório. A intoxicação crônica é caracterizada por fadiga como consequência de exposições intermitentes a concentrações de 75-150mg/m<sup>3</sup> (50-100ppm). A intoxicação sub-aguda é decorrente de exposições por várias horas à concentrações de 150-1500 mg/m<sup>3</sup> (100-1000ppm). A maior complicação é o edema pulmonar. A intoxicação aguda ocorre a altas concentrações de sulfeto de hidrogênio (1000-2000ppm) em exposição por pouco tempo causando efeito paralisante no centro respiratório e morte por asfixia.

#### 2.1.5. Ocorrência e efeitos do sulfeto de hidrogênio em condutos de esgoto.

O sulfeto está presente nas tubulações de esgotos domésticos e industriais, principalmente devido a atividade biológica que leva a decomposição da matéria orgânica que contém enxofre, particularmente proteínas albuminóides. Em

esgotos domésticos, a maior quantidade de sulfeto de hidrogênio provém da redução de compostos de enxofre inorgânico, principalmente os sulfatos dissolvidos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ).

Quando a matéria orgânica está presente e o oxigênio ausente, as bactérias irão reduzir o sulfato à sulfeto usando o oxigênio do sulfato para oxidar a matéria orgânica:



Sendo C uma representação virtual da matéria orgânica.

Sulfito, tiosulfato, enxofre elementar e outros compostos de enxofre inorgânico similarmente podem ser reduzidos à sulfeto.

A ausência de oxigênio pode ocorrer nos esgotos, devido à presença de inúmeras espécies de bactérias que rapidamente o consomem. Entretanto, em um conduto funcionando parcialmente cheio, o oxigênio permanece mesmo em diminutas concentrações e portanto a redução do sulfato não ocorre na massa líquida. Assim sendo, a redução ocorre no limo aderido às paredes submersas do conduto onde as condições são anaeróbias. Esta fina camada congrega uma população de micróbios filamentosos e material gelatinoso (zooglêia), em que se abrigam bactérias menores cuja ação biológica é intensa e as condições anaeróbias são alcançadas.

O sulfeto gerado tende então a escapar da zona anaeróbia, sendo parte oxidado a tiosulfato na zona aeróbia. Se esta zona contém bastante oxigênio, o sulfeto é então totalmente oxidado, caso contrário o sulfeto de hidrogênio tem condições de atravessar a zona aeróbia e penetrar na atmosfera da tubulação, dando início à corrosão (VON SPERLING; 1983).

Tubulações de concreto são ideais para construção de condutos de esgotos e outras estruturas, porém o cimento

apresenta suscetibilidade à presença de sulfeto de hidrogênio. A destruição do concreto dos condutos não é um problema novo. Desde 1880, engenheiros e pesquisadores descobriram que gases gerados nos esgotos causavam efeitos corrosivos. (HAWTHORN, 1970).

O processo de corrosão começa com a emissão do  $H_2S$  da massa líquida e o próximo estágio é a fixação na região das paredes do  $H_2S$  e finalmente a sua conversão a ácido sulfúrico. O  $H_2S$  é convertido a ácido sulfúrico por ação bacteriana estudada por PARKER (appud VON SPERLING, 1983). O pH inicial das paredes de concreto está entre 11 e 12, quando expostas ao  $H_2S$  ocorre uma mudança química. Uma carbonatação reduz o pH para 8,4 (ponto de equilíbrio do carbonato-bicarbonato-dióxido de carbono), e a subsequente fixação do  $H_2S$  como ácidos tiosulfúrico e politiônicos torna a reduzi-lo para 7,5.

Quando o pH cai abaixo de 9,0 um grupo de bactérias denominadas *Thiobacillus X* multiplica-se e a oxidação do tiosulfato e politionato a enxofre e ácido sulfúrico resulta em uma rápida queda do pH. Quando o pH atinge valores inferiores a 5,0 entra em ação a bactéria da espécie *Thiobacillus concretivorus*, responsável por uma elevada produção de ácido sulfúrico e ainda uma maior queda do pH, chegando até 1,0.

O estágio final do processo de corrosão de condutos de concreto é a reação do ácido sulfúrico, formado através da oxidação bacteriológica do  $H_2S$ , com os constituintes do cimento, proporcionando, portanto, a sua desintegração estrutural.

A corrosão inicia-se em determinados pontos que apresentam maior vulnerabilidade, alastrando-se em seguida concentricamente até formar uma faixa maior de área corroída. À medida em que a corrosão se processa, progressivamente vão sendo atingidas zonas cada vez mais profundas da parede de concreto, o qual se transforma então em uma massa amorfa,

completamente destituída de função estrutural. O produto corroído tem a aparência de uma crosta com a coloração cinza-escuro, devido às impurezas orgânicas, atrás da qual encontra-se uma massa pastosa bastante ácida. Os constituintes do cimento apresentam-se então na forma de sulfatos de cálcio, ferro e alumínio, além da sílica. A armadura de aço, ao ser exposta ao meio agressivo, também sofre corrosão.

As figuras 2.2 e 2.3 apresentam uma visualização esquemática da geração de sulfeto e do processo de corrosão das tubulações de concreto, respectivamente.

#### 2.1.6. Química Aquosa do Sulfeto

Em água, o íon sulfeto ( $S^{-2}$ ), íon hidrossulfeto ( $HS^{-}$ ) e sulfeto de hidrogênio molecular ( $H_2S$ ) estão em equilíbrio, e suas concentrações relativas são controladas pelo pH da solução. Este equilíbrio pode ser representado por:



O equilíbrio das reações pode ser expresso através das constantes de ionização representadas sob a forma logarítmica:

$$\log \frac{[HS^-]}{[H_2S]} = pH - pK_1' \quad \text{ou} \quad \log \frac{[S^{-2}]}{[HS^-]} = pH - pK_2'$$

onde  $pK'$  é o logaritmo negativo da constante de ionização.

As constantes de ionização são expressas por:

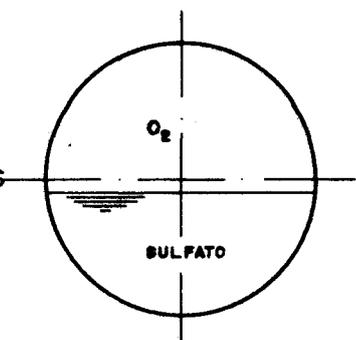
$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \text{e} \quad K_2 = \frac{[H^+][S^{-2}]}{[HS^-]}$$

## 1) SULFATOS DISPONÍVEIS

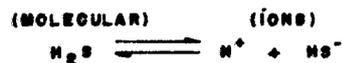
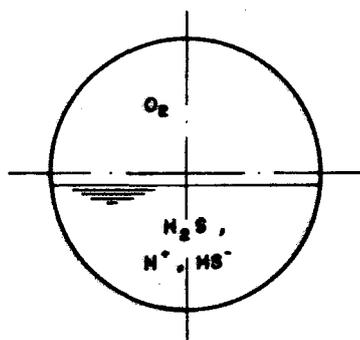


REQUISITO PARA A FORMAÇÃO DE SULFETO:  
PRESEÇA DE SULFATO E MATÉRIA ORGÂNICA

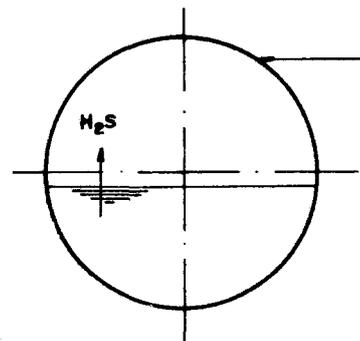
## 2) FORMAÇÃO DE SULFETOS



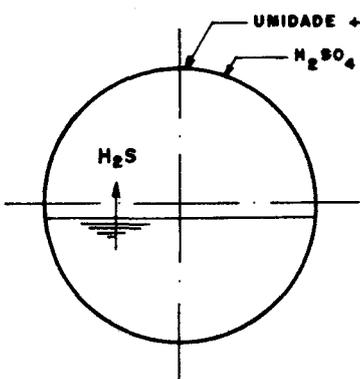
AS BACTÉRIAS ANAERÓBIAS EXISTENTES NAS CAMADAS DE LIMO, NA AUSÊNCIA DE OXIGÊNIO, REDUZEM OS COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE E OS SULFATOS A SULFETOS.

3) H<sub>2</sub>S NO ESGOTO

O SULFETO QUE ESCAPA DO LIMO É PARCIALMENTE IONIZADO NO ESGOTO, SENDO O BALANCEAMENTO FUNÇÃO DO pH. QUANDO DA OCORRÊNCIA DE OXIGÊNIO EM QUANTIDADE SUFICIENTE NO ESGOTO, O SULFETO É OXIDADO NA SUPERFÍCIE DO LIMO.

4) EMISSÃO DE H<sub>2</sub>S

O pH DAS PAREDES DE CONDUTOS NOVOS É REDUZIDO PELO CO<sub>2</sub>, INICIANDO-SE O CRESCIMENTO DAS BACTÉRIAS OXIDANTES DE SULFETO. A MAIOR PARTE DO H<sub>2</sub>S EMITIDO DO ESGOTO É ABSORVIDA PELA SUPERFÍCIE ÚMIDA DAS PAREDES, SENDO UMA PEQUENA PARTE REMOVIDA PELA VENTILAÇÃO NATURAL.

5) PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

AS BACTÉRIAS AUTOTRÓFICAS DO GÊNERO THIOBACILLUS, CUJO CRESCIMENTO SE PROCESSA ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE COMPOSTOS INORGÂNICOS, PODENDO SOBREVIVER ATÉ EM CONDIÇÕES DE pH INFERIOR A 1, OXIDAM O H<sub>2</sub>S A ENXOFRE E DEPOIS A H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Figura: 2.2 – Visualização esquemática da geração de sulfeto e sua conversão a ácido sulfúrico em um conduto de esgotos (VON SPERLING, 1983)

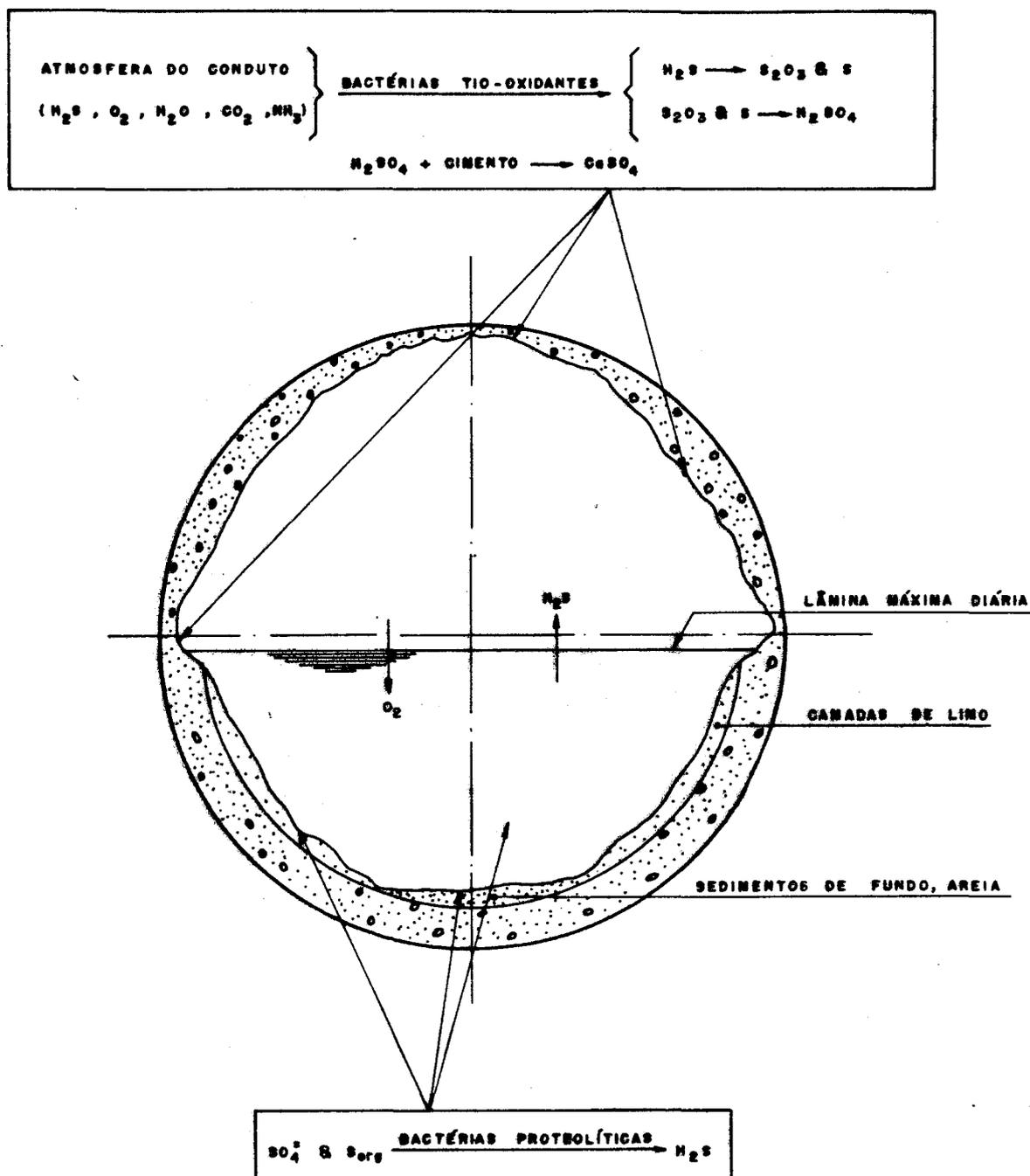
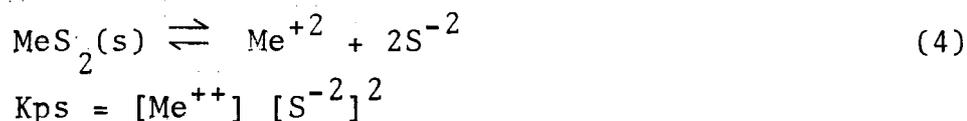


Figura: 2.3— Visualização diagramática do processo corrosivo em um conduto de esgotos (VON SPERLING, 1983)

onde  $K_1$  e  $K_2$  tem valores em torno de  $1.0 \cdot 10^{-7} M$  e  $3.0 \cdot 10^{-13} M$ , respectivamente (MARTIN e RUBIN, 1978).

No meio aquoso, o pH é uma variável de controle da oxidação do sulfeto de hidrogênio, pois ele é um ácido diprótico fraco. Abaixo de pH 6, o sulfeto de hidrogênio molecular ( $H_2S$ ) é a espécie de enxofre predominante. À pH 7, as espécies de enxofre estão divididas igualmente entre sulfeto de hidrogênio dissolvido ( $H_2S(aq)$ ) e íon hidrossulfeto ( $HS^-$ ), o qual é a espécie predominante de pH 8 à 11. A concentração do íon sulfeto ( $S^{2-}$ ) é significativa somente em soluções extremamente alcalinas. (fig. 2.4)

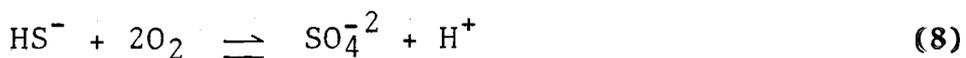
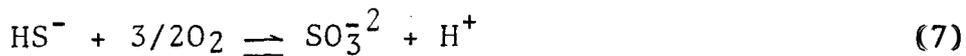
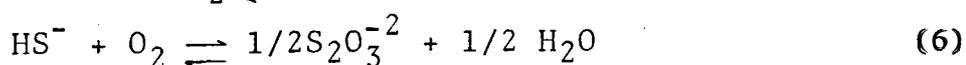
Os sulfetos podem reagir com metais pesados (Me) e formar precipitados insolúveis. A solubilidade pode ser representada por:



As constantes dos produtos de solubilidade típicos para os metais comumente encontrados em meio aquoso estão entre  $10^{-15}$  e  $10^{-45}$  (MARTIN e RUBIN, 1978).

A química de oxidação do sulfeto pelo oxigênio é muito complexa e a estequiometria de reação frequentemente varia com o tempo. A taxa de reação e produtos formados dependem do pH, concentração inicial de sulfeto e oxigênio, tipos e concentração de catalizadores.

As reações prováveis com o oxigênio são:



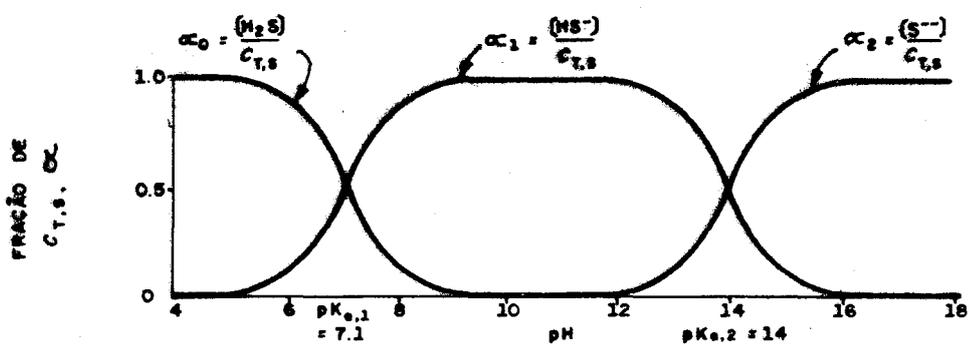


Figura : 2.4 — Proporção de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), íon hidrosulfeto ( $\text{HS}^-$ ) e íon sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) versus pH.  
( SNOEYINK , 1981 )

Com estas reações pode-se observar que a formação de enxofre elementar resulta num incremento de pH enquanto a produção de tiosulfato não causa nenhuma alteração. A formação de espécies mais oxidadas causam o decréscimo do pH.

O íon hidrossulfeto é a espécie mais reativa em solução, por isso as reações são ilustradas com este íon.

Devido à alta solubilidade do  $H_2S$  em água, processos simples de aeração não volatilizam eficazmente o gás da solução. não volatilizam eficazmente o gás da solução.

#### 2.1.7. Padrões de emissão

A legislação federal através da Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986, do Conselho Nacional de Meio Ambiente, estabeleceu que efluentes somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos cursos d'água, em valores máximos de até 1,0mg/l de sulfetos. (como  $H_2S$ ).

Além do padrão de emissão, as concentrações de sulfetos (como  $H_2S$  para várias classes devem apresentar as seguintes concentrações máximas:

Águas de classe I: 0,002mg/l (doces)  
Águas de classe II: 0,002mg/l (doces)  
Águas de classe III: 0,3mg/l (doces)  
Águas de classe V: 0,002mg/l (salinas)  
Águas de classe VII: 0,002mg/l (salobras)

#### 2.1.8. Métodos analíticos de determinação de sulfetos

Analiticamente, o sulfeto total e sulfeto dissolvido devem ser distinguidos.

A análise do sulfeto total é geralmente utilizada

em determinações de sulfetos em esgotos.

O método mais comum é o método colorimétrico com Azul de Metileno, onde os sulfetos metálicos são dissolvidos em ácidos(exceto  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

Sendo a análise do sulfeto dissolvido de maior interesse, podem ser usados os seguintes métodos (STANDARD,1985):

1. Azul de Metileno;
2. Iodométrico (titulométrico)(SAWYER & MACCARTY, 1967);
3. Potenciométrico (potenciometria direta ou titulação potenciométrica com perclorato de chumbo ou nitrato de chumbo(HSEU & RECHNITZ, 1968).
4. Cromatografia iônica.

Há outros métodos menos comuns como titulador de inferência (oxímetro, medição da temperatura e determinação de odor) (DOTREPPE, 1972).

A potenciometria direta é bastante eficiente para soluções puras. Não é aconselhada onde há em solução precipitados que afetam a leitura do potencial, como por exemplo o enxofre elementar e outros sais (BOCK and PUFF, 1968).

A titulação potenciométrica é o método mais adequado por potenciometria, pois proporciona resultados mais precisos e imediatos (BAUMANN, 1968).

## 2.2. Principais processos de remoção de sulfetos.

A remoção de sulfetos pode ser realizada através de vários métodos incluindo oxidação biológica, troca iônica, precipitação com metais pesados, volatilização do gás sulfídrico e oxidação química, incluindo oxigenação com ar ou oxigênio puro. Oxidação química com dióxido de cloro, dicromato de potássio, ozônio e outros oxidantes similares tem custo

elevadíssimo. Em contraste, a aeração tem o custo relativamente baixo para remoção de sulfetos, porém em condições normais a taxa de reação é muito baixa e conduz a produtos indesejáveis como tiosulfato e sulfato.

### 2.2.1. Remoção de sulfetos por oxigenação catalítica em meio alcalino

Devido a aeração ter uma baixa taxa de reação e produzir compostos indesejáveis, a presença de certos catalizadores, incluindo metais de transição (Fe, Mn e outros) provocam um aumento da taxa de reação.

A taxa de reação e tipo de produtos formados dependem do pH, concentração do sulfeto, concentração de oxigênio, tipo de catalizador e outros parâmetros. (MILLERO et alii, 1987).

AVRAHAMI and GOLDING(1968) investigaram a oxigenação do sulfeto em soluções alcalinas para concentrações de sulfeto de  $10^{-4}$  e  $10^{-3}$  M (3,2 e 32mg/l) e temperaturas de 20 a 55°C. Eles demonstraram que o tiosulfato é a maior espécie intermediária de oxidação do sulfeto à sulfato. O produto final de oxidação em meio alcalino depois de um longo período de tempo de aeração é o íon sulfato.

Também evidenciaram a formação de enxofre elementar(coloidal) quando 30% do sulfeto foi oxidado à sulfato e 40% à tiosulfato em 5 horas.

Em um estudo similar feito por CHEN e MORRIS (1972, 1972b) foi observado que tampões de fosfato catalizam a reação de oxigenação.

Efeitos inibitórios e catalíticos na oxigenação de sulfetos tem sido mostrados em muitas pesquisas na literatura.

CHEN e MORRIS (appud MARTIN e RUBIN, 1978) também estudaram estes aspectos em soluções neutras a levemente alcalinas, resultando na seguinte ordem decrescente de eficiência, de vários catalizadores metálicos bivalentes: Ni > Co > Mn > Cu > Fe > Ca ou Mg.

O principal produto da oxidação de sulfeto através de aeração com catalizador é o tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) sendo formada uma pequena quantidade de sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).

A oxidação do sulfeto em pH elevado é usado para eliminação do sulfeto de sódio ( $Na_2S$ ) dos despejos do calceiro em curtumes (tabela 2.3).

TABELA 2.3 - Tratamento de sulfeto em curtumes por aeração + catalizador (BRAILE, 1979).

Tratamento empregado	Concentração inicial de $H_2S$ (mg/l)	Concentração final de $H_2S$ (mg/l)	Tempo de contato (min)
$KMnO_4 + ar$	100	0	5
$MnSO_4 + ar$	100	0	30
$Cr^{+3} + ar$	100	82,5	65
$Fe^{+2} + ar$	100	84	30

Obs.: Concentração dos reagentes: 100 mg/l

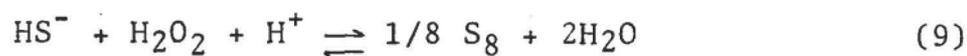
Em experimentos realizados por MARTIN e RUBIN (1978) para oxidação do sulfeto, os catalizadores mais eficientes foram: sulfato de Níquel ( $NiSO_4$ ), sulfato de Manganês ( $MnSO_4$ ) e Permanganato de Potássio ( $KMnO_4$ ).

### 2.2.2. Oxidação do sulfeto de hidrogênio pelo peróxido de Hidrogênio

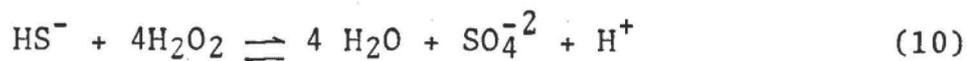
O peróxido de hidrogênio é um poderoso oxidante e a estequiometria de oxidação do sulfeto é dependente do pH

da solução. Em solução neutra ou ácida, enxofre elementar é o principal produto e em solução básica é formado o sulfato.

Para  $\text{pH} < 8$ ,



enquanto que  $\text{pH} > 8$ ,



Logo, em determinadas condições o peróxido de hidrogênio parece ser um reagente efetivo para o controle de sulfeto de hidrogênio e seu odor no sistema aquoso. Porém um sistema o qual irá maximizar a produção de enxofre elementar é mais desejável, já que neste caso,  $\text{H}_2\text{S}$  reage com uma razão molar de 1:1. Quando sulfato é produzido, uma alta razão molar de peróxido para sulfeto é necessária.

HOFFMANN (1977) estudou a cinética de oxidação do sulfeto de hidrogênio e íon hidrossulfeto à enxofre e sulfato em solução aquosa pelo peróxido de hidrogênio.

Em pH 3-8 a equação da taxa de oxidação do sulfeto de hidrogênio é:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}_2] + \frac{k_2 k_{a1}[\text{H}_2\text{S}][\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} \quad (11)$$

onde:

$k_{a1}$  = constante de dissociação ácida do  $\text{H}_2\text{S}$

$k_2 = 29,0 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$

$k_1 = 0,5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Portanto, quando a fração de  $\text{HS}^-$  diminui, a taxa de reação também diminui, apontando num pH ótimo perto de 7. Excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  irá incrementar a taxa de reação, mas também produzirá uma alta percentagem de sulfato.

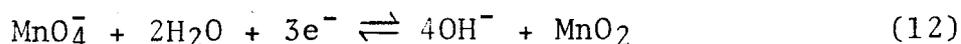
O peróxido de hidrogênio tem sido utilizado em sistemas de esgotos industriais e municipais, principalmente para remoção de odor (ADEWUYL, 1987). A dosagem ótima de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para efetivo controle do odor é aparentemente duas vezes a concentração de sulfeto medido. Este excesso estequiométrico é necessário para compensar reações laterais.

As vantagens do uso de peróxido de hidrogênio sobre outros oxidantes são as seguintes: a) Os produtos de sua decomposição são apenas oxigênio e água, não comprometendo o efluente; b) É competitivo economicamente com outros reagentes.

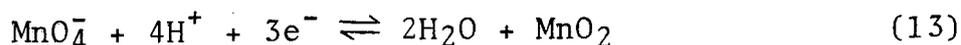
### 2.2.3. Oxidação do Sulfeto de Hidrogênio pelo Permanganato de Potássio

O permanganato de potássio também é um oxidante efetivo do H<sub>2</sub>S em meio aquoso (WYLEY et alli, 1964). É geralmente utilizado para remoção de gosto e odor de compostos orgânicos na água. As reações são fortemente influenciadas pelo pH. Na água com pH de 6 à 10, a redução do permanganato procede-se por transferência de 3 elétrons com formação de MnO<sub>2</sub> como produto.

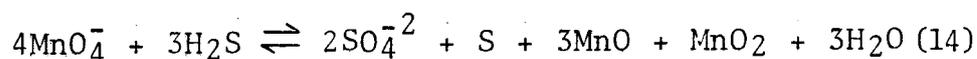
A reação em solução básica é:



E para solução fracamente ácida ou neutra é:



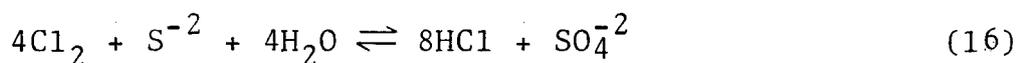
Segundo STEWART (appud DOHNALEK e PATRICK, 1983) os resultados mostram que dois terços do sulfeto são oxidados à sulfato. A estequiometria é:



#### 2.2.4. Oxidação do Sulfeto de Hidrogênio pelo uso da cloração

O cloro é o desinfetante mais comum utilizado em tratamento de água e pode remover sulfetos, convertendo-os à enxofre elementar e sulfato. Para uma remoção mais eficiente fatores como pH, temperatura e dosagem devem ser otimizados. O pH ótimo de reação é de 6,8-8,5.

A estequiometria de reação é dada por:



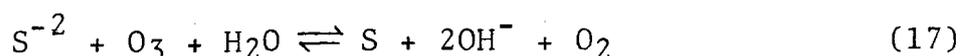
A reação requer 8,87 partes por peso de cloro para cada parte de sulfeto.

A desvantagem do uso do cloro é a sua reação com outros constituintes da água podendo formar compostos mutagênicos e cancerígenos como os cloroorgânicos.

#### 2.2.5. Utilização do ozônio na oxidação do Sulfeto de Hidrogênio

O ozônio é usado primariamente para esterilização da água, embora seja efetivo na remoção de cor, sabor e odor. Oxida rapidamente o sulfeto à enxofre elementar e sulfato.

CHEN (appud DOHNALEK e PATRICK, 1983) hipotetizou a reação na seguinte equação:



Há algumas desvantagens do uso de ozônio devido a sua instabilidade, pois decompõe-se rapidamente em oxigênio molecular, sendo necessário a sua produção in situ, requerendo ainda alto custo para sua produção.

### 2.2.6. Precipitação do Sulfeto de hidrogênio com metais

Vários metais reagem com o sulfeto dissolvido e formam precipitados insolúveis. Para este tipo de processo é necessário que o metal utilizado forme precipitados altamente insolúveis. Um metal utilizado é o ferro bivalente, o qual reage com o sulfeto de acordo com a equação:



O  $K_{ps}$  para a reação é  $3.7.10^{-19}$  à  $18^{\circ}\text{C}$  o qual indica o alto grau de insolubilidade do sulfeto de ferro.

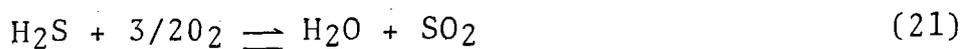
Outros sulfetos metálicos podem ser formados: pirrotita, variando a composição de  $\text{FeS}$  a  $\text{Fe}_4\text{S}_5$ ; sulfeto fêrrico,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ ; pirita e marcasita, ambos tendo fórmula  $\text{FeS}_2$ . (EPA,1974).

A combinação de uma pequena quantidade de oxigênio dissolvido com um sal ferroso também reduz o sulfeto dissolvido à baixos níveis. Enquanto o oxigênio promove a precipitação do sulfeto, o ferro atua como um catalizador para a oxidação do sulfeto.

Outros sulfetos metálicos de zinco, prata e cobre são extremamente insolúveis, mas sua aplicação para controle de sulfeto em tratamento de água tem custo muito alto.

### 2.2.7. Oxidação por via seca do $\text{H}_2\text{S}$

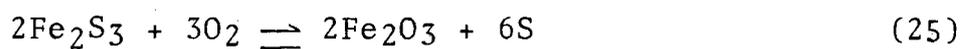
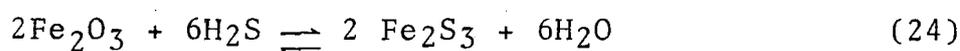
Quimicamente a oxidação de compostos de enxofre é muito simples e pode ser simplificada da seguinte maneira:





As taxas destas reações são muito baixas à temperaturas normais para serem usadas em processos de dessulfurização. Altas taxas são obtidas com elevação de temperatura, presença de catalizadores ou excesso de oxigênio que reage rapidamente com os compostos de enxofre.

O processo óxido de ferro é um dos métodos mais comuns, embora tenha menos vantagens que os processos por via úmida. Foi usado em larga escala para tratamento de gases de carvão. As equações básicas do processo são:



A equação global fica:



O enxofre produzido pode ser queimado à dióxido de enxofre para fabricação de ácido sulfúrico.

As reações acima dependem de condições de operação e seus mecanismos dependem da temperatura, constituição do gás, etc.

O processo de oxidação com carvão ativado tem a vantagem da ação catalítica do carvão em promover a oxidação do sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) a enxofre elementar ( $\text{S}$ ) à temperaturas normais.

O enxofre depositado no carvão ativado é recuperado por extração com um solvente apropriado e o carvão é reutilizado. Este processo tem algumas limitações e não é usado em larga escala comercial (KOHL, 1985).

O processo Claus recupera enxofre a partir de fon

tes de sulfeto de hidrogênio puro ou de fluxos de gases contendo altas concentrações de sulfeto de hidrogênio. Devido ao controle de poluição do ar e limitações do processo Claus, foram necessários complementações ao processo para remover enxofre residual dos gases provenientes deste processo. Hoje vários processos se baseiam nos conceitos do processo Claus descoberto em 1883 que diferem em arranjo e projeto de equipamentos para aumentar a eficiência na recuperação de enxofre e minimizar as emissões de poluentes para a atmosfera.

As reações químicas básicas do processo Claus são representadas pelas equações gerais de oxidação de compostos de enxofre (20), (21) e (23) dadas anteriormente.

O efluente gasoso do processo Claus sofre incineração para conversão dos compostos de enxofre à dióxido de enxofre.

#### 2.2.8. Oxidação por via úmida do $H_2S$

A absorção é uma técnica importante de purificação de gases, comum em um grande número de processos. Envolve a transferência de uma ou mais substâncias da fase gasosa para a fase líquida através da interface gás-líquido. O material absorvido pode dissolver-se fisicamente no líquido ou reagir quimicamente com ele. A volatilização representa um caso especial da mesma operação no qual o material passa da fase líquida para a fase gasosa.

Entre os absorvedores utilizados para purificação de gases estão: torres recheadas, torres de pratos e torres de spray.

Em geral, torres recheadas são preferidas para pequenas instalações, serviços corrosivos, líquidos que formam espumas, em casos de vazão líquido/gás elevada e aplicações onde uma baixa queda de pressão é desejada. As formas mais

comuns de recheios são anéis, selas e grades. Os recheios normais em absorção de gases são os anéis de Raschig, selas de Berl e até mesmo grades de madeira (PERRY,1980).

As colunas de pratos são frequentemente mais econômicas devido às grandes velocidades de gases serem toleradas e portanto requerem uma coluna de menor diâmetro. Elas são aceitáveis para grandes instalações, líquidos claros não corrosivos e não espumantes de baixa taxa de fluxo líquido. As bandejas perfuradas são as mais usadas devido a sua simplicidade e baixo custo.

Contactores de spray (borrifo ou lavadores de jato) são importantes onde partículas sólidas estão presentes no gás. Como exemplo tem-se o lavador venturi e injetor.

A eficiência de remoção depende da superfície de contato, do tempo de contato, da concentração do meio absorvente e da velocidade de reação entre absorvente e os gases.

As vantagens dos processos por via úmida para remoção de sulfeto de hidrogênio e processos por via seca referem-se a redução dos espaços requeridos para as instalações e redução de custos de laboratório. Na maioria dos processos por via úmida a regeneração dos reagentes é possível.

Os mecanismos químicos são baseados nos mesmos dos processos de oxidação por via seca.

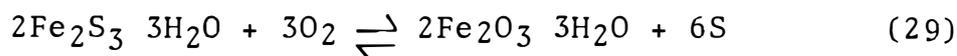
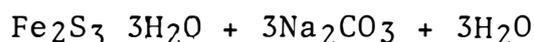
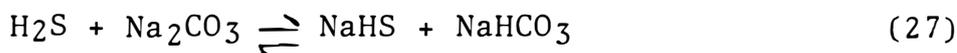
Os compostos mais comuns utilizados em processos por via úmida são: os politionatos, óxidos de ferro, tlioarsenatos, complexos de cianeto de ferro, compostos orgânicos, dióxido de enxofre, permanganato de potássio e dicromato de sódio ou potássio.

#### 2.2.8.1. Processo Ferrox

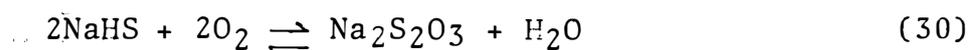
É um dos processos que utiliza suspensão alcalina

de óxido de ferro para oxidar o sulfeto de hidrogênio. Há outros processos semelhantes a este como o processo Glud e processo Manchester (KOHL, 1985).

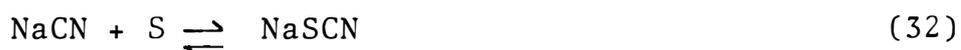
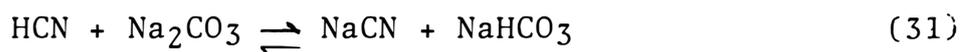
As reações químicas desejadas são as seguintes:



Dependendo das condições de operação e composição do gás a ser tratado reações indesejáveis podem acontecer neste tipo de processo como a conversão de sulfeto de hidrogênio à tiosulfato, de acordo com a seguinte equação:



Ou ainda, devido à presença de cianeto de hidrogênio pode produzir cianeto de sódio que reage com enxofre elementar formando tiocianato de sódio, segundo as equações abaixo:

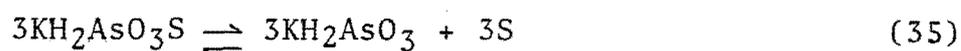
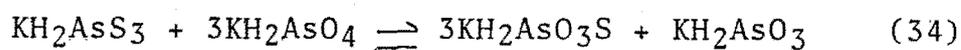
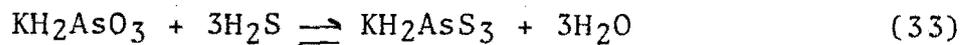


Neste processo o sulfeto de hidrogênio pode ser reduzido à concentrações menores que 1 mg/m<sup>3</sup>, porém somente 79% do enxofre é produzido (MEYER, 1977).

#### 2.2.8.2. Processo Giammarco Vetrocoke (KOHL, 1985)

Este é um dos processos que utiliza soluções aquosas de carbonato de sódio ou potássio contendo compostos arsênicos para absorção de sulfeto de hidrogênio. É um processo utilizado para dessulfurização de gases de fornos de carvão e também em instalações de remoção seletiva de pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio de gases naturais.

A química do processo é complexa, mas o mecanismo global do ciclo de absorção-regeneração pode ser representado por:



Reação global:



O primeiro passo é a absorção do sulfeto de hidrogênio (equação 33) que é rápida e a taxa de absorção é favorecida por um excesso de arsenito. No segundo passo tioarsenito reage com arsenato formando monotioarsenato (equação 34) e este é o passo mais crítico requerendo um excesso de arsenato e incremento de temperatura. No terceiro passo monotioarsenato é decomposto à arsenito e enxofre elementar (equação 35). O último passo é a reoxidação do arsênio trivalente para arsênio pentavalente, usualmente por contato com o ar. A taxa de reação é muito baixa e pode ser incrementada por adição de certos catalizadores.

O processo pode reduzir o sulfeto de hidrogênio a concentrações menores que 1 ppm mesmo quando operado à temperaturas elevadas e com presença de concentrações substanciais de dióxido de carbono.

#### 2.2.8.3. Processo Perox (KOHL, 1985)

Foi estudado o uso de compostos orgânicos para purificação de gases e o processo Perox utiliza soluções aquosas alcalinas contendo sais solúveis de compostos tipo quinona que são capazes de reduzir-se e de converter rapidamente íon hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ) à enxofre elementar.

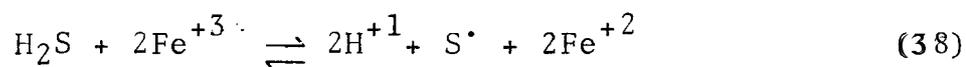
Este processo consiste na absorção de sulfeto de hidrogênio em uma solução aquosa de amônia, contendo 0,3 g/l de um catalizador orgânico normalmente hidroquinona, seguido por oxidação de hidrossulfeto de amônia para enxofre elementar por contato com o ar.

A solução Perox foi utilizada para remover sulfeto de hidrogênio, cianeto de hidrogênio e amônia, removendo quase todo o sulfeto e cianeto de hidrogênio e grande parte de amônia de um fluxo de gases. A solução remanescente é regenerada por contato com ar comprimido para retornar ao processo.

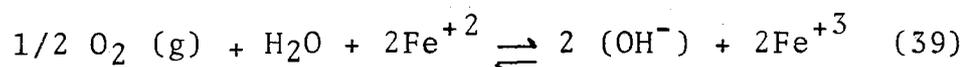
#### 2.2.8.4. Processo Lo-Cat (HARDISON,1985)

No processo Lo-Cat o sulfeto de hidrogênio é capturado de fluxos de gás natural e é convertido diretamente à enxofre. É muito eficiente para recuperação de enxofre e prevenir o problema de poluição do ar. O agente ativo é um catalizador organometálico solúvel em água designado ARI-300, cujos constituintes apresentam segurança e não são tóxicos.

O reagente serve como catalizador para a reação global de sulfeto de hidrogênio com oxigênio, conforme a equação básica (19) de oxidação de compostos de enxofre. A reação global de absorção:



A reação global de regeneração:



Aplicações comerciais foram feitas nos Estados Unidos em processos de gás natural, refino do óleo, produção de combustíveis gasosos sintéticos, tratamento de esgotos e limpeza de gás carbônico(CO<sub>2</sub>) para uso em bebidas e outros.

#### 2.2.8.5. Processo Stretford (KOHL,1985)

O propósito inicial deste processo foi a remoção

de sulfeto de hidrogênio de gases de carvão. No entanto, ele foi aplicado a uma grande variedade de processos de dessulfurização como em gases de refinarias, gases naturais e outros.

O processo utiliza uma solução aquosa contendo carbonato de sódio e bicarbonato na proporção de 1:3 (resultando num pH de 8,5 a 9,5) e sais de sódio de isômeros de ácido dissulfônico de antraquinona (ADA).

Supõe-se os seguintes passos para o mecanismo:

1. Absorção de sulfeto de hidrogênio em álcali.
2. Redução da ADA por adição do íon hidrosulfeto para o grupo carbonila.
3. Liberação de enxofre elementar da ADA reduzido por interação com oxigênio dissolvido na solução.
4. Reoxidação de ADA reduzido por ar.
5. Reoxigenação da solução alcalina para prover oxigênio dissolvido para o passo 3.

Este processo requer altas taxas de circulação de líquido e considerável consumo de energia. A presença de dióxido de carbono no fluxo de gás prejudica a reação formando bicarbonato e conseqüentemente baixando o pH.

Para efeitos de economia foram testados um grande número de compostos como possíveis aditivos com o principal propósito de aumentar a capacidade de absorção de sulfeto de hidrogênio e a taxa de conversão do íon hidrosulfeto ( $\text{HS}^-$ ) para enxofre elementar.

Outras reações podem ocorrer como formação de tiosulfato, reações com cianeto de hidrogênio e até o metilmarcaptano é largamente removido devido controle de operação ou constituintes do fluxo de gás.

#### 2.2.8.6. Processo Takanax (KOHL,1985)

Este processo utiliza compostos de naftoquinona como carregadores de oxigênio. As soluções preferidas contêm sais de 1,4 naftoquinona 2-ácido sulfônico dissolvido em meio aquoso alcalino à pH de 8 a 9.

Este processo foi testado para dessulfurização de gases do carvão contendo dióxido de carbono e promoveu uma boa remoção. Entre os subprodutos deste processo estão: tiosulfato, sulfato e tiocianato que são convertidos à dióxido de enxofre, por incineração.

O enxofre elementar produzido é recirculado até relativa quantidade de sólidos e retirado por filtro prensa.

#### 2.2.8.7. Processos com soluções de Permanganato e Dicromato (KOHL, 1985)

Soluções padrões de permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) e permanganato de sódio ( $NaMnO_4$ ) ou dicromato de potássio podem ser usadas para remover completamente traços de sulfeto de hidrogênio de gases industriais. Porém, estes processos não são econômicos e as soluções não são regenerativas.

Estas soluções são usadas somente quando pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio estão presentes no gás, como a purificação de dióxido de carbono na fábrica de gelo seco.

#### 2.2.8.8. Processo Konox

Este processo foi desenvolvido no Japão (KASAI, 1975) e baseia-se na reação de um complexo de ferro ( $Na_2FeO_4$ ) presente como Ferrato(VI), o qual é reduzido por reação com sulfeto de hidrogênio para  $NaFeO_2$  formando enxofre elementar. O composto reduzido pode ser reoxidado com ar para o

estado de Ferrato(VI).

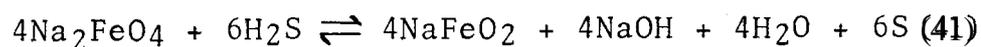
A reação de absorção é baseada no uso de um forte oxidante, o qual é mais forte que o permanganato de potássio. Esta força oxidante pode ser explicada pelo fato do Ferrato (VI) ter um potencial redox  $\epsilon^{\circ} = 2,20 \pm 0,03$  V para a semi-reação:  $\text{FeO}_4^{--} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$  em meio ácido e, um potencial  $\epsilon^{\circ} = 0,72 \pm 0,03$  V para a semi-reação:  $\text{FeO}_4 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5(\text{OH}^-)$  em meio alcalino (WOOD, 1958). O Ferrato (VI) é um poderoso oxidante de compostos orgânicos e inorgânicos (AUDETTE, 1972); (COTTON e WILKINSON, 1980).

Um estudo feito por DOHNALEK e PATRICK (1983) mostrou que a adição de Ferrato(VI) em concentração de  $5 \times 10^{-4}$  M na água a ser tratada na cidade de Elgin (Estados Unidos), reduziu a concentração de sulfeto abaixo dos padrões estabelecidos para água potável, ao final do processo de sedimentação. Os produtos obtidos foram sulfato (82%) e enxofre (17%).

Experimentos mostraram que a adição de 2-5 ppm de Ferrato(VI) para purificar a água removeu completamente os odores típicos de enxofre, pois a reação deste composto é muito rápida com o íon sulfeto ( $\text{S}^{-2}$ ) e o íon hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ) (MURMANN e ROBINSON, 1974).

O Ferrato(VI) tem uma reação quase instantânea com o sulfeto de hidrogênio. Desta reação o enxofre elementar é formado em partículas variando de 1 a 4 microns de tamanho.

A reação é a seguinte:



A figura 2.5 mostra uma comparação da absorção do sulfeto de hidrogênio do processo Konox e outros convencionais.

A concentração da solução é um fator importante

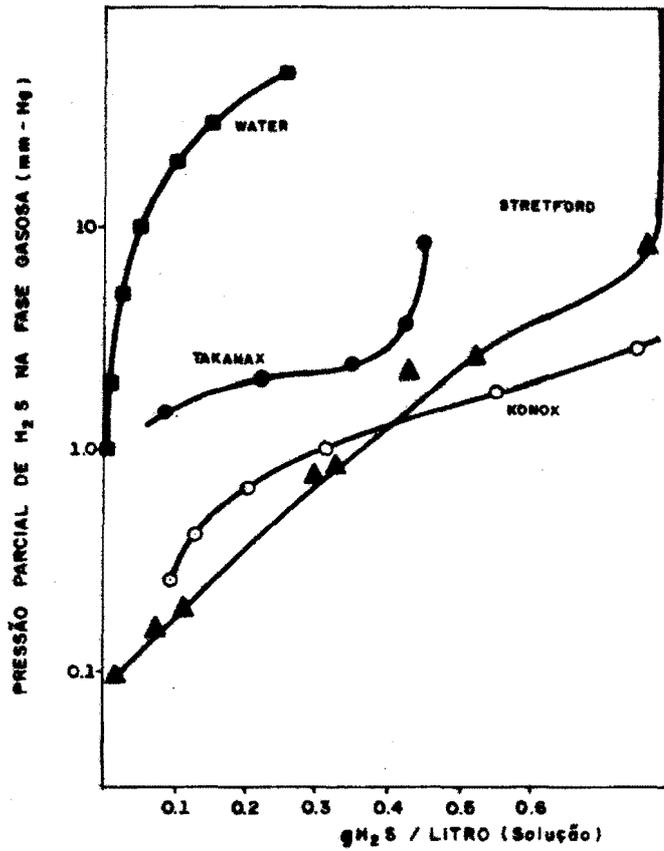


Figura:2.5 — Capacidade de absorção de sulfeto de hidrogênio de alguns processos de oxidação por via úmida. (KASAI, 1975)

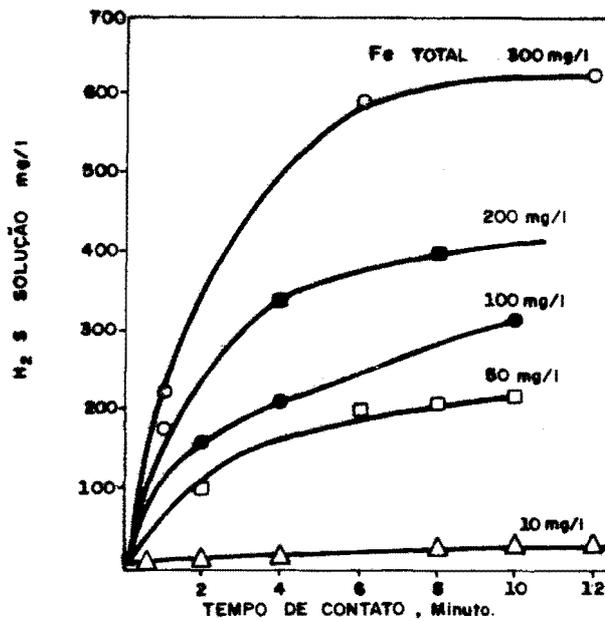
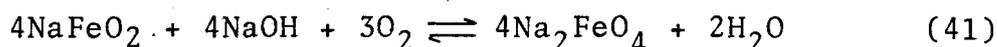


Figura:2.6 — Taxa de absorção para diversas concentrações de ferro total na solução konox a 40°C e pH = 9,5. (KASAI, 1975)

para controle de operação do processo de oxidação.

O tempo de reação é praticamente instantâneo pois o sulfeto de hidrogênio é totalmente oxidado em apenas 12 minutos de reação. Além disso a concentração de ferro total na solução afeta significativamente o tempo de reação. (fig. 2.6).

A regeneração do composto reduzido é feita por aeração segundo a seguinte equação:



Entre as vantagens deste processo estão:

- A pressão de vapor do sulfeto de hidrogênio é baixa durante a reação quando comparada com outros processos, pois o íon hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ) é rapidamente oxidado pelo reagente não permitindo assim a reação deste íon com a água e formar sulfeto de hidrogênio conforme a reação:



Além disso, quando a proporção do íon hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ) é pequena, pois a maior parte é oxidada pelo reagente, a formação de tiosulfato e sulfato é mínima, do contrário resultaria em maior adição de reagente.

- O  $K_G$  (coeficiente global de transferência de massa através do filme gasoso) deste processo é em torno de 100 a 500  $\text{Kgmol/m}^3 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ . Logo, a capacidade de absorção desta solução é de 10 a 40 vezes maior que outros processos convencionais e a altura das torres de absorção neste processo será somente de 1 a 2 metros para completa absorção.

- Outros processos baseados em reações com óxido de ferro produzem tiosulfato como subproduto, por isso é necessário purgar uma parte da solução do sistema para manter a concentração abaixo da saturação deste produto e assegurar uma adequada eficiência de absorção. Esta purga causa um problema de poluição secundária devido a alta demanda química de oxigênio (DQO) desta solução implicando num consequente tratamento do líquido contaminado.

- O tiosulfato não é formado a um nível significativo, evitando o problema de poluição e minimizando o incre-

mento de reagente ao sistema.

- Não ocorre a precipitação de hidróxido de ferro ou sulfeto de ferro, devido à alta alcalinidade da solução e da alta velocidade de oxidação do sulfeto de hidrogênio à enxofre elementar.

- As partículas de enxofre formadas estão em suspensão na solução e podem ser removidas por filtração. Estas partículas irão flutuar somente se o sistema é deficiente de alcalinidade e concentração de Ferrato(VI).

- A taxa de circulação pode ser minimizada devido a reatividade de Ferrato(VI) com o sulfeto de hidrogênio (1 mol de reagente reage com 1,5 moles de sulfeto de hidrogênio).

- A demanda química de oxigênio da solução é mínima já que ela é originalmente um agente oxidante.

- O álcali livre na solução reage com o sulfeto de hidrogênio para produzir pequenas quantidades de íon hidrossulfeto ( $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) o qual imediatamente se oxida. Sendo uma pequena quantidade do íon hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ) não oxidado, portanto pouco tiosulfato é formado.

A tabela 2.4 mostra os resultados dos testes em estação piloto.

TABELA 2.4 - Resultados de testes em estação Piloto no processo KONOX (KASAI,1975)

Concentração de H <sub>2</sub> S no gás de entrada (ppm)	Concentração de H <sub>2</sub> S no gás de saída (ppm)	% Remoção de H <sub>2</sub> S
2400	45	98,1
2350	35	98,5
2100	30	98,6
1650	10	99,5
1350	4	99,7
1150	4	99,7
950	4	99,5
870	4	99,5
550	2	99,8

Torre de absorção: D = 0,25m H = 1,00 m

Tempo de operação: 74h

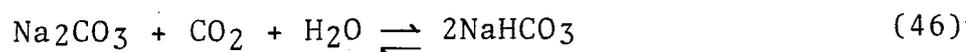
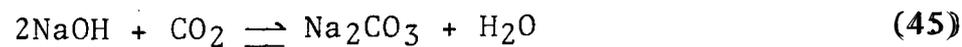
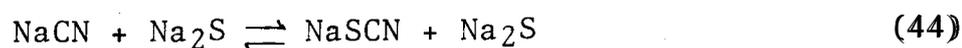
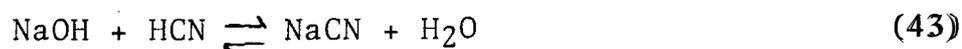
Taxa de entrada de gás: 1.3 - 3,8 m<sup>3</sup>/min

Taxa de entrada de líquido: 12-23 litros/min

Taxa de entrada de ar: 6-12 m<sup>3</sup>/h

Outros gases ácidos também podem ser facilmente absorvidos devido a alta alcalinidade da solução, e a absorção depende do tempo de contato no absorvedor.

As seguintes reações podem acontecer quando outros gases estão presentes no fluxo de gás.



Neste processo os íons hidrossulfeto (HS<sup>-</sup>) e os íons sulfeto (S<sup>-2</sup>) são oxidados rapidamente pelo Ferrato (VI), portanto NaSCN não pode existir no sistema e o cianeto de sódio (NaCN) é facilmente absorvido devido a sua instabilidade.

Uma grande parte do cianeto de hidrogênio(HCN) absorvido como cianeto de sódio(NaCN) será desorvido no topo do absorvedor e eventualmente sai do sistema. No entanto pequena quantidade de cianeto de hidrogênio(HCN) pode formar um complexo de coloração azul, o ferrocianeto férrico( $\text{Fe}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)_3$ ) que irá acelerar a oxidação do sulfeto de hidrogênio à enxofre.

O uso do Ferrato(VI) tem grandes vantagens, pois além de possuir um forte poder oxidante (tabela 2.5), ele pode ser regenerado no sistema.

O Ferrato(VI) (ex:de potássio) pode ser produzido em larga escala e com alto grau de pureza, sendo de fácil transporte e armazenamento (DE LUCA,1981).

TABELA 2.5 - Potenciais de redução padrões de algumas substâncias.

Composto	Potencial de redução padrão meio ácido	(volts) meio básico
$\text{FeO}_4^{-2}$	2,20	0,72
Ozônio	2,07	1,24
$\text{MnO}_4^-$	1,51	0,60
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	1,33	-

(MOELLER,1982)

O Ferrato(VI) não é produzido no Brasil. Em laboratório foi sintetizado inicialmente a partir de sais puros por processos conhecidos e posteriormente, a partir de rejeitos, especificamente o óxido de ferro resultante da ustulação da pirita(CANTELLI,1988). O trabalho apresentado em congresso por De LUCA e CANTELLI(1987) apresenta os resultados das sínteses a partir de sais puros e de rejeitos.

A tabela 2.6 mostra características operacionais dos processos de remoção de sulfeto de hidrogênio (KASAI,1975).

TABELA 2.6 - Características operacionais dos processos de oxidação do sulfeto de hidrogênio.

Processos	Stretford	Perox	Ferrox	Giammarco Vetrocoke	Takanax	Konox
Vazão gás (m <sup>3</sup> /h)	7080	8300	11700	11800	9500	9000
H <sub>2</sub> S afluente (g/m <sup>3</sup> )	5,73	5,53	9,16	5 a 6	2 a 3	4,54
H <sub>2</sub> S efluente (g/m <sup>3</sup> )	0,01	0,01	1,28	0,003	0,03	0,093
Absorvedor	7 torres	1 torre			1 torre	1 torre
Diâmetro (m)	2,3	4	-	-	6	2,3
Altura (m)	7,6	20			22,6	5
Regenerador	7 torres	1 torre			1 torre	1 torre
Diâmetro (m)	2,3	1,5	-	-	1,3	3,1
Altura (m)	7,6	32			30	5
Vazão ar (m <sup>3</sup> /h)	-	318	3500	450	350	320
Vazão líquido (m <sup>3</sup> /h)	455	300	-	-	300	83
Reintrodução de solvente (Kg/KgH <sub>2</sub> S)	0,15	0,34	0,61	0,10	0,30	0,10
Energia (Kwh/KgH <sub>2</sub> S)	2,01	0,83	0,74	0,60	-	0,63

(KASAI, 1975)

CAPÍTULO III

---

**MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3.1. Desenvolvimento do trabalho experimental

O trabalho foi desenvolvido em três etapas:

1ª etapa: Avaliação da eficiência de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) de potássio, que teve por objetivo determinar a estequiometria prática de reação, nas condições dos experimentos.

2ª etapa: Estudo da cinética de reação, com o objetivo de avaliar a influência do tempo de reação no projeto de reatores.

3ª etapa: Investigação da ocorrência de compostos de enxofre após a reação, com o objetivo de quantificá-los e verificar as condições de otimização do processo para a produção de enxofre elementar.

### 3.2. Descrição dos Materiais

#### 3.2.1. Características da solução sintética de sulfeto

A fonte de sulfeto( $S^{-2}$ ) foi obtida pela preparação de soluções sintéticas a partir do sal de sulfeto  $Na_2S \cdot 7-9 H_2O$  pa., da MERCK.

As soluções foram preparadas com água destilada, desaerada e o ajuste de pH foi feito mediante a adição de

NaOH(0,01; 0,10 e 1M) e soluções tampão de fosfato ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ )(0,20;0,25 e 0,30M).

Foram preparadas soluções com três diferentes concentrações de sulfeto (200, 400 e 600 mg/l), que procuravam expressar a variação da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  absorvidos no processo KONOX.

### 3.2.2. Características do Ferrato(VI) de potássio.

O Ferrato(VI) de potássio foi sintetizado(em pó) em laboratório, através da aplicação de etapas do método de Thompson, Ockerman e Schreyer(1951) utilizado por DE LUCA e CANTELLI(1987).

### 3.2.3. Aparelhos e técnicas de medição

As determinações de pH foram feitas através do pHmetro modelo pHep, marca Amity.

As análises para determinação do sulfeto( $\text{S}^{-2}$ ) foram feitas por titulação potenciométrica com eletrodo de íon sensível à sulfeto, tipo ANALION conforme "Standard Methods", 16ª edição(1985) e JOVANOVIĆ e JOVANOVIĆ(1988).

Nos testes de eficiência e cinética foi utilizado um agitador magnético com barras modelo 221-1, marca Quimis.

As análises de sulfato foram feitas pelo método colorimétrico-turbidimétrico conforme "Standard Methods", 16ª edição, 1985. O espectrofotômetro utilizado foi da marca MICRONAL, modelo digital B242.

As análises de enxofre foram feitas pelo método colorimétrico de análise de enxofre segundo BARTLETT e SKOOG (1954).

A pureza do Ferrato(VI) de potássio foi determinada pelo método do Cromito(SCHREYER, THOMPSON e OCKERMAN, 1950).

### 3.3. Metodologia

#### 3.3.1. Ensaio para avaliação da eficiência de oxidação

Para avaliar o processo de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) de potássio foram executados experimentos em batelada para concentrações de sulfeto de 200, 400 e 600mg/l e concentrações de Ferrato(VI) de potássio de 600, 1300 e 2000 mg/l, conforme concentrações utilizadas na estação piloto do processo Konox (KASAI,1975).

Os testes foram realizados em vários frascos aferidos com tampa(garrafa DBO de 250-320ml). Em cada frasco era introduzida a solução sintética de sulfeto com uma barra magnética de 2cm para agitação e então era dosado (em pó) o Ferrato(VI) de potássio.

Nesta etapa o pH inicial do processo foi mantido entre 12,3-12,5, para evitar perdas de sulfeto de hidrogênio para o ar e proporcionar uma maior estabilidade do oxidante. (WAGNER et alli, 1952).

A mistura do sulfeto e do Ferrato(VI) foi mantida durante 12 minutos sob agitação lenta e constante, à temperatura ambiente.

Antes da realização das análises da mistura foram testados vários métodos de análise de sulfetos. O método do Azul de Metileno não foi utilizado devido à inexistência no mercado de um dos reagentes da análise e da necessidade de diluição das amostras, o que provocaria a volatilização do sulfeto. O Método iodométrico não foi selecionado para as análises devido à presença de interferentes do método, tais como tiosulfato, sulfato e compostos de ferro.

O método potenciométrico foi escolhido para realizar as análises por não possuir interferentes (exceto Hg), sendo também o método de maior rapidez de análise. O tempo de análise é um critério importante para sulfetos, por ser este composto muito volátil à pHs neutros, com agitação.

Análises da concentração de sulfeto em solução aquosa foram feitas imediatamente antes da mistura com o ferrato. Após o período de reação de 12 minutos, era então realizada a análise do sulfeto residual.

Análises do Ferrato(VI) de potássio (sólido) foram feitas periodicamente (1 a 2 vezes por semana), para controle de qualidade.

A eficiência do processo de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) foi calculada pela seguinte fórmula:

$$\epsilon = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (47)$$

onde:  $C_i$  = concentração inicial de sulfeto (mg/l)

$C_f$  = concentração final de sulfeto (mg/l)

Para a simplificação do processo experimental, foi adotado o seguinte esquema de ensaios, segundo a análise fatorial fracionada (DE LUCA, 1981).

Concentração de $\text{FeO}_4^{-2}$ (mg/l)	Concentração de $\text{S}^{-2}$ (mg/l)		
	200	400	600
600	x		x
1300		x	
2000	x		x

Para o teste central, concentrações médias, foram feitos testes idênticos para verificação do erro experimental.

Foram realizadas análises de variância utilizando modelo ANOVA conforme DE LUCA (1981).

### 3.3.2. Ensaio da cinética de reação

Para avaliar a cinética das reações, em função da variação da concentração do oxidante, utilizou-se solução de sulfeto com concentração constante de 200 mg/l e concentrações de Ferrato(VI) de potássio de 150, 600 e 800 mg/l em frascos aferidos (com tampa) de 50ml.

A cada frasco era adicionada a solução sintética de sulfeto, previamente analisado e após os tempos de reação com o Ferrato(VI) de potássio de 2,4,6,8,10 e 12 minutos, o sulfeto residual foi medido por titulação potenciométrica. A potenciometria direta foi testada para realizar a análise do sulfeto na cinética, por ser o método mais rápido (leitura direta em curva de calibração). Observou-se uma queda brusca do potencial no início da reação, conduzindo resultados ir reais.

Segundo JOVANOVIĆ e JOVANOVIĆ (1988), a formação de precipitados (como enxofre) na membrana do eletrodo ion sensível, pode afetar a leitura da tensão, interferindo no resultado da análise.

Foi então adotada a titulação potenciométrica para realizar as análises nos testes de cinética.

Foram realizados para cada ponto (concentrações e tempos diferentes) de 6 a 10 testes idênticos, e calculada a média dos resultados pelo teste Q (OHLWEILER, 1973), utilizado para o cálculo de média com menos de dez amostras.

### 3.3.3. Identificação e quantificação dos produtos da reação do Ferrato(VI) com o sulfeto

Para realizar a análise (qualitativa e quantitativa)

va) do enxofre elementar produzido após a reação do sulfeto com o Ferrato, sob condições controladas, foram pesquisados vários métodos na literatura (MORRIS et alii, 1948; UHRIG e LEVIN, 1951; BARTLETT e SKOOG, 1954; O'BRIEN e BIRKNER, 1977; SAYERS e LAN GLAIS, 1977).

Foi adotado o método colorimétrico de análise de enxofre elementar, conforme BARTLETT e SKOOG (1954), por ser o método de fácil identificação qualitativa.

Para esta etapa as concentrações de sulfeto e Ferrato(VI) utilizadas foram de 200 e 1300 mg/l, respectivamente, e excesso de oxidante foi utilizado para garantir a oxidação total do sulfeto.

Após 2 minutos de reação, no frasco aferido de 50ml, a solução era filtrada em filtro de membrana de 0,1  $\mu\text{m}$  e, a análise do enxofre elementar era feita pelo método colorimétrico. Neste método, o enxofre elementar reage com o cianeto de sódio (NaCN), em acetona, na presença de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), formando o composto de coloração vermelha, o tiocianato férrico ( $\text{FeSCN}$ ).

Para a identificação qualitativa de enxofre foi testada a faixa de pH de 8,50; 9,00; 9,50; 10,00; 10,50 e 11,00.

A análise quantitativa do enxofre elementar foi testada, porém não houve êxito. Neste método colorimétrico utilizado a concentração de ferro na solução deve ser constante e igual a 0,4g/l. Uma variação (mesmo mínima) da concentração de ferro da solução a analisar, desestabiliza o composto colorimétrico (tiocianato férrico), sendo impossível realizar a leitura da transmitância no espectrofotômetro.

Foram também realizadas análises do sulfato produzido pelo método colorimétrico-turbidimétrico conforme "Standard Methods" para as mesmas concentrações e faixas de pH da análise de enxofre.

CAPÍTULO IV

---

RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

#### 4.1. Avaliação da eficiência de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) de potássio

Os resultados dos ensaios de avaliação da eficiência de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) de potássio, realizados conforme desenvolvimento descrito no item 3.3.1., são apresentados na tabela 4.1.

Analisando-se os resultados observa-se que:

O Ferrato(VI) é eficaz na remoção de sulfetos mostrando eficiência de até 99,9%, nas condições dos experimentos. Confirmando as suas qualidades de oxidante forte seletivo.

Ocorre um aumento da eficiência de oxidação à medida que há um aumento na proporção  $[\text{FeO}_4^{2-}]/[\text{S}^{-2}]$ .

A reação de oxidação é relativamente rápida, à temperatura ambiente e pH alto, pois quase 90% do sulfeto é removido em apenas 12 minutos de reação, para o teste onde as concentrações de Ferrato(VI) e sulfeto são 2000mg/l e 600 mg/l, respectivamente.

TABELA 4.1 - Resultados dos testes de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) de potássio

pH = 12,1

T = 20°C

Percentagem de remoção(%)			
Sulfeto	Ferrato(VI)		(mg/1)
(mg/1)	600	1300	2000
200	69,75 (1:3)		99,9 (1:10)
400		80,06* (1:3,25)	
600	44,32 (1:1)		87,32 (1:3,33)

\* Média de 3 testes para verificação do erro experimental.

#### Análise de Variância

$$\%REM = 62,4 + 0,0262 [FeO_4^{-2}] - 0,0476[S^{-2}]$$

$$R^2 = 0,956 \quad \text{Erro padrão de estimativa} = 4,441$$

#### Divisão da Soma dos Quadrados

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Coefficiente de Fischer
[FeO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]	1	1341,02	1341,02	67,99
[S <sup>-2</sup> ]	1	363,90	362,90	18,40
Erro	4	78,89	19,72	
Total	6	1782,82	297,14	

A melhor remoção ocorreu para concentração de Ferrato(VI) de 2000mg/1 e concentração de sulfeto de 200 mg/1

(relação 1:10). Verifica-se que não há necessidade deste excesso de oxidante, pois se consegue uma boa remoção (aproximadamente 90%) com a relação  $[S^{-2}]:[FeO_4^{-2}]$  de 1:3,33. Além disso, um grande excesso de oxidante favorece a formação de hidróxido de ferro, nas condições dos testes.

Para a verificação do erro experimental dos ensaios realizou-se três testes idênticos para as concentrações centrais (400mg/l de sulfeto e 1300mg/l de Ferrato(VI)). Obteve-se percentagens de remoção de 80,19; 80,00 e 80,00, o que demonstra um erro experimental de  $\approx 0,11\%$  ( $< 1\%$ ).

A análise de variância mostra que, para as condições dos testes, a percentagem de remoção é significativamente afetada pela concentração de Ferrato(VI) e pouco afetada pela concentração de sulfeto (a um nível de significância de 1%).

Analisando a regressão múltipla verifica-se que a relação ótima de oxidação (sulfeto residual menor que 1mg/l) ocorre quando 200mg/l de sulfeto reagem com 1780mg/l de Ferrato(VI) (relação 1:8,9). Isto indica que a proporção 1:2,5, onde a estequiometria é 1:1,5 não é a melhor relação para a remoção nas condições estabelecidas (pH = 12 e T = 20°C).

#### 4.2. Testes de Cinética de reação

Os ensaios para verificar a influência do tempo na oxidação do sulfeto foram realizados conforme desenvolvimento descrito no ítem 3.3.2.

Os resultados dos testes de cinética de reação encontram-se na tabela 4.2.

Analisando-se os dados obtidos, observa-se que tempo e concentração de Ferrato(VI) afetam marcadamente na

remoção do sulfeto por oxidação (figura 7.1-apêndice), nas condições dos testes (pH = 12,3, T = 25°C).

TABELA 4.2 - Efeito do tempo e concentração de Ferrato(VI) na oxidação de 200mg/l de sulfeto

pH = 12,3

T = 25°C

Percentagem remanescente (%)			
Tempo (min)	Ferrato(VI) (mg/l)		
	150	600	800
0	100,00	100,00	100,00
2	67,90	30,00	18,70
4	64,00	27,00	16,00
6	64,00	27,00	15,00
8	63,90	26,10	14,50
10	62,90	25,20	14,50
12	62,00	25,20	14,50

Conforme resultados do teste de KASAI(1975), comprova-se que a reação é quase instantânea, pois após 2 minutos de reação, a oxidação do sulfeto é quase completa, isto é, neste período de tempo a maior parte da remoção do sulfeto já ocorreu.

Verifica-se que há um efeito significativo da concentração do Ferrato(VI) no tempo de oxidação do sulfeto. Para 150mg/l de Ferrato(VI) e 200mg/l de sulfeto variou a taxa de oxidação do sulfeto dentro do período de teste de 12 minutos. Utilizando-se 600mg/l de Ferrato(VI) e a mesma concentração de sulfeto, após 10 minutos de reação, não houve mais oxidação do sulfeto. Para 800mg/l de Ferrato(VI) e mesma concentração de sulfeto não houve acréscimo na taxa de oxidação

após 8 minutos de reação. Isto indica que um excesso de concentração do oxidante em relação ao sulfeto diminui o tempo de reação e por consequência, aumenta a taxa de reação.

Devido a reação ser muito rápida, quase completa nos dois primeiros minutos, a taxa de reação não foi possível de ser determinada. Com o método de análise de sulfeto utilizado, é impossível obter pontos antes dos dois minutos de reação para a determinação da taxa e tempo de meia-vida.

Para se tentar a análise no período de 2 minutos, foram preparadas soluções de sulfeto com controle de pH, através de soluções tampão, nos testes de cinética.

Observou-se que a reação ainda assim era muito rápida, sendo impossível a análise antes do término da reação. Verifica-se então, que o íon hidrossulfeto ( $\text{HS}^-$ ), que está presente em maior proporção na faixa de pH de 8 a 12, é a espécie mais reativa em solução aquosa. Além disso, observou-se que a adição de fosfato ( $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), utilizado como solução tampão, alterava o tempo de reação. O fosfato age como catalisador da reação de oxidação do sulfeto conforme CHEN e MORRIS(1972b) verificaram em seus testes de oxidação de sulfetos.

#### 4.3. Identificação e quantificação dos produtos da reação do Ferrato(VI) de potássio com o sulfeto.

Os experimentos de identificação e quantificação dos compostos de enxofre obtidos após a reação, foram realizados conforme procedimentos do item 3.3.3.

Analisando-se os dados dos experimentos, tem-se as seguintes observações:

Com a análise qualitativa (teste positivo de formação de tiocianato férrico) de enxofre elementar, verificou-se a presença do mesmo, após a reação, na faixa de pH testa

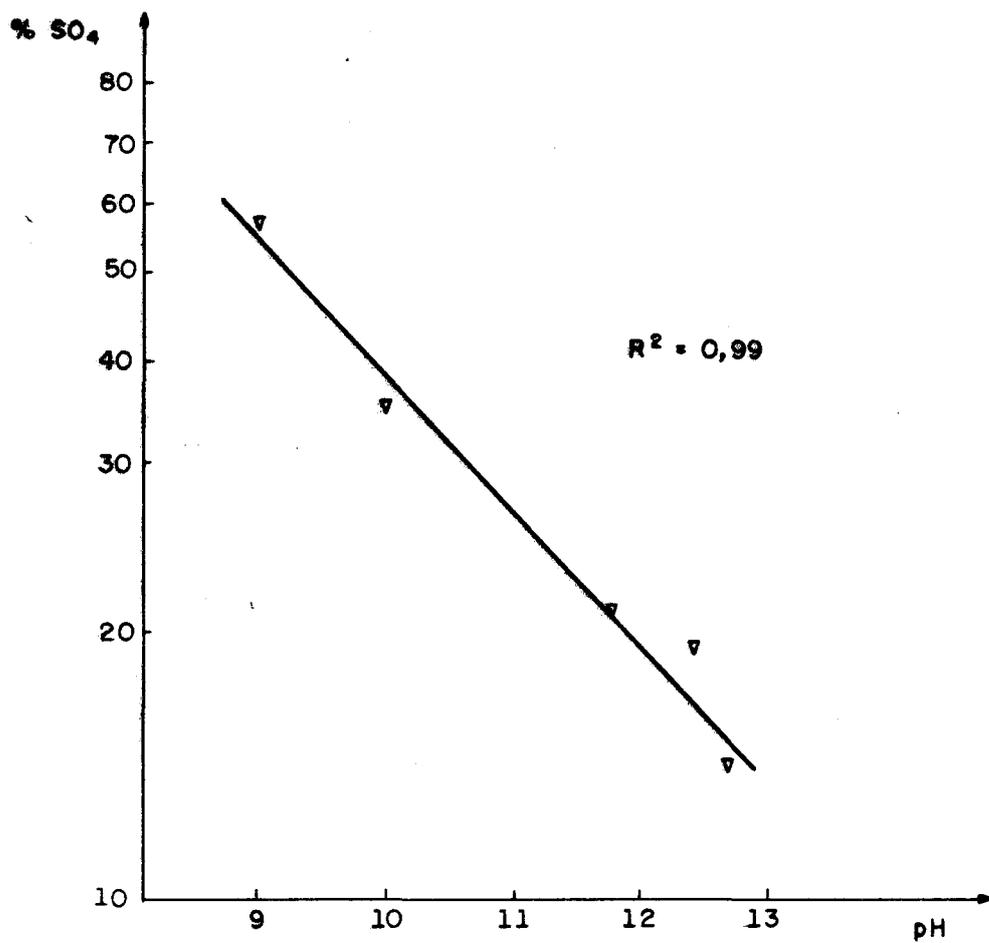


Figura:4.1 — Curva de produção de Sulfato versus pH

$\text{Cs}^{-2}$  inicial = 200 mg/l

$\text{CFeO}_4^{-2}$  = 1300 mg/l

da (BARTLETT e SKOOG,1954).

A partir dos resultados de análise de sulfato, apresentados na figura 4.1, verifica-se que com um aumento gradativo do pH há uma diminuição da concentração de sulfato, após a reação total do sulfeto com o ferrato(VI), indicando que o sulfeto foi oxidado a enxofre elementar.

A pH elevado de aproximadamente 12,40 (tabela 7.1 -apêndice), a produção de sulfato após a reação é pequena, isto é, apenas um quinto do enxofre é convertido à sulfato.

A quantidade de enxofre elementar produzido pode ser calculada teoricamente, conforme DOHNALEK e PATRICK(1983), através de testes positivos da presença de enxofre elementar e análise quantitativa de sulfato, pois nas condições de teste, o sulfeto certamente irá a enxofre elementar.

#### 4.4. Discussão dos resultados dos testes de oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI)

A reação é relativamente rápida, pois 90 a 99,9% do sulfeto é oxidado em apenas 12 minutos de reação. Por exemplo, cita-se, outro processo de oxidação(aeração em presença de catalisador) que foi utilizado, em uma estação piloto de um efluente de polpa e papel, removendo 90% do  $H_2S$  em 60 minutos de reação (PASCHKE et alli, 1977).

A reação possui uma alta taxa de reação, pois é quase completa em apenas 2 minutos de reação. O uso de permanganato de potássio e sulfato de manganês na oxigenação catalítica de despejos do caleiro em curtumes, por exemplo, além de ter menor taxa de reação, leva a produtos indesejáveis, poluindo o efluente com manganês.

Pela alta eficiência de oxidação obtida nos experimentos, o processo de oxidação do sulfeto pelo Ferrato (VI) pode ser comparado a outros processos, mencionados na literatura

tura, com as seguintes vantagens:

O Ferrato(VI) tem o potencial padrão de redução maior que o Permanganato de potássio, mesmo à pH alcalino. A utilização do permanganato de potássio na remoção de sulfetos, produz dois terços de sulfato. Além disso, a solução não é regenerativa.

O Ferrato(VI) de potássio, ao contrário do uso do cloro na oxidação do sulfeto, não forma, na água, compostos mutagênicos e cancerígenos, se orgânicos estiverem presentes.

A utilização do ozônio como oxidante do sulfeto, pode ser muito eficiente porém, requer um alto custo de investimento e de operação.

O uso de outros compostos de ferro, tais como sais e óxidos de ferro(III), utilizados no sequestro de maus odores(devido ao sulfeto) de estações de tratamento e de coletores de esgotos, possuem custo elevado, além de produzirem grande volume de lodo pela presença de sulfeto de ferro. (GOMES e WINSNIEWSKI,1989).

CAPÍTULO V

---

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

---

## 5.1. Conclusões

Processos de oxidação são muito utilizados como métodos de tratamento de efluentes líquidos e gasosos. No entanto, alguns dos oxidantes utilizados como o cloro pode produzir na presença de compostos orgânicos, substâncias mutagênicas e cancerígenas, danosas à saúde humana e ambiental.

### 5.1.1. Testes de eficiência de reação

Foi demonstrada com sucesso a utilização do Ferrato(VI) de potássio na oxidação do sulfeto, em meio aquoso. Foram registradas eficiências de remoção de sulfeto de até 99,9%, nas condições dos testes em batelada. (pH=12,3, T=20°C).

### 5.1.2. Testes de cinética de reação

A concentração de ferrato(VI) de potássio é significativa, pois a taxa de reação aumenta relativamente com o aumento da concentração do oxidante.

É necessário um excesso de oxidante para garantir a oxidação total do sulfeto, em 12 minutos de reação à temperatura ambiente.

Pode-se concluir que o Ferrato(VI) é um poderoso oxidante do sulfeto. A reação é quase instantânea (aproximadamente dois minutos de reação) confirmando os resultados do processo KONOX.

### 5.1.3. Identificação e quantificação dos subprodutos da reação

Através da análise dos sub-produtos da oxidação do sulfeto pelo Ferrato(VI) de potássio, verificou-se a produção de sulfato e enxofre. Além disso, é possível otimizar o proces

so para produção de enxofre elementar, através do controle da alcalinidade, com futura utilização do mesmo, confirmando os resultados obtidos por KASAI(1975).

## 5.2. Recomendações

Recomenda-se a continuidade da pesquisa, utilizando uma estação piloto onde o gás sulfídrico proveniente de algum efluente (líquido ou gasoso) seja lavado e oxidado com uma solução de Ferrato(VI) de potássio. A estação piloto deve prever a regeneração do oxidante através de aeração, e a separação do enxofre elementar do meio líquido.

Recomenda-se uma avaliação econômica da utilização do Ferrato(VI) de potássio na remoção de sulfetos.

CAPÍTULO VI

---

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. ADEWUYL, Y.G. & CAMICHAEL, G.R. 1987. Kinetics of hydrolysis and oxidation of carbon disulfide by hydrogen peroxide in alkaline medium and application to carbonyl sulphide. Environmental Science and Technology, Washington, 21:170-7.
2. AUDETTE, R.J. 1972. Studies of the ferrate(VI) ion. Saskatoon, University of Saskatchewan. 289f. Tese (Dout. Filosofia).
3. AVRAHMI, M. & GOLDING, R.M. 1968. The oxidation of sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions. Journal of the Chemical Society. A. Inorganic, Physical, Theoretical, London: 647-51.
4. BARTLETT, J.K. & SKOOG, D.A. 1954. Colorimetric determination of elemental sulfur in hydrocarbons. Analytical Chemistry, Washington, 26:1008-11.
5. BAUMANN, E.W. 1968. Trace fluoride determination with specific ion electrode. Analytica Chimica Acta, Amsterdam, 42:127-32.
6. BOCK, R. & PUFF, H.J. 1968. Bestimmung von sulfid mit einer sulfidionen-empfindlichen Elektrode. Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie, Labor und Betriebsverfahren, Wiesbaden, 240:381-6.
7. BRAILE, P. & CAVALCANTI, I. 1979. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo, CETESB, 764p.
8. BRAILE, V.V. 1980. Efeitos ecológicos decorrentes da queima de carvão no Brasil. Engenharia Sanitária. Rio de Janeiro, 19(2): 198-205.
9. CANTELLI, M. 1988. Síntese e aplicação do ferrato(VI) de potássio no tratamento de efluentes industriais. Porto Alegre, UFRGS-Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. 81f. Diss.Mestr.Engenharia Civil.
10. CHEN, K.Y. & MORRIS, J.C. 1972. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by  $O_2$ . Environmental Science and Technology, Washington, 6:529-37.

11. CHEN, K.Y. & MORRIS, J.C. 1972b. Kinetics of oxidation of sulfide by  $O_2$ : catalysis and inhibition. Journal of the Sanitary Engineering Division. ASCE, New York, 08(1): 215-27, Apr.
12. COTTON, F.A. & WILKINSON, G. 1980. Advanced inorganic chemistry. 4.ed, New York, John Wiley, 1396p.
13. DE LUCA, M.A. & CANTELLI, M. 1987. O oxidante ferrato(VI) de potássio: sua síntese. Niterói, ABQ. n.p. Trabalho apresentado no 27º Congresso Brasileiro de Química, Niterói, 1987.
14. DE LUCA, M.A.; REIS, M.; DE LUCA, S. 1988. Oxidação de sulfetos por íons ferrato(VI). In: Congresso Brasileiro de Química, 28, Porto Alegre, 1988. Resumo dos trabalhos apresentados. Porto Alegre, ABQ-RS. n.p.
15. DE LUCA, S.J. 1981. Removal of organic compounds by oxidation-coagulation with potassium ferrate. Raleigh, North Carolina, Tese (Dout. Filosofia).
16. DOHNALEK, D.A. & PATRICK, J.A.F. 1983. The chemistry of reduced sulfur species and their removal from groundwater supplies. Journal American Water Works Association, New York, 75(6): 293-308, June.
17. DOTREPPE.GRISSARD, N. 1972. La pollution de l'air. Paris, Eyrolles. 250p.
18. EPA. 1974. Process design manual for sulfide control in sanitary sewerage systems. Washington. n.p. (EPA-625/1-74-005).
19. FAITH, W.L. & ATKINSSON, A.A., Jr. 1972. Air pollution. 2.ed. New York, Wiley-Interscience. 393p.
20. GOMES, C.S. & WISNIEWSKI, M.A. 1989. Sequestro de maus odores do biogás e do tratamento Anaeróbio de Esgotos, 14p. Trabalho apresentado no 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belém, 1989.
21. HARDISON, L.C. 1985. Go from  $H_2S$  to S in one unit. Hydrocarbon Processing, Houston, 64(4): 70-1.

22. HAWTHORN, J.E. 1970. Hydrogen sulfide damage to concrete pipe. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, 42(3): 425-30, Mar.
23. HOFFMANN, M.R. 1977. Kinetics and mechanism of oxidation of hydrogen sulfide by hydrogen peroxide in acidic solution. Environmental Science and Technology, Washington, 11(1): 61-6.
24. HSEU, T.M. & RECHNITZ, G.A. 1968. Analytical study of a sulfide ion-selective membrane electrode in alkaline solution. Analytical Chemistry, Washington, 40(7): 1054-60.
25. JOVANOVIĆ, V.M. & JOVANOVIĆ, M.S. 1988. Determination of low sulphide and cyanide levels in biochemical and environmental control using a deposited-on-wire. Ag-Ag<sub>2</sub>S Electrode. Analyst, London, 113:71-5.
26. KASAI, T. 1975. Konox process removes H<sub>2</sub>S. Hydrocarbon Processing, Houston, 54(2): 93-5.
27. KOHL, A.L. & RICHENFELD, F.C. 1985. Gas purification. 4. ed. Houston, Gulf. 900p.
28. MARTIN, J.L. & RUBIN, A.J. 1979. Removal of sulfides by catalytic regeneration in alkaline media. In: Industrial Waste Conference, 33., Purdue University, 1978. Proceedings.
29. MELLOR, J.W. 1934. A comprehensive treatise on inorganic and the critical chemistry. London, Longman Grens. v.13.
30. MEYER, B. 1974. Sulfur, energy and environment. New York, Elsevier. 485p.
31. MILLERRO, F.J.; HUBLINGER, S.; FERNANDEZ, M.; GARNETT, S. 1987. Oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater as a function of temperature, pH, and ionic strength. Environmental Science and Technology. Washington, 21: 439-43.
32. MOELLER, T. 1982. Inorganic chemistry. New York, John Wiley, 846p.
33. MORRIS, H.E.; LACOMBE, R.E.; LANE, W.H. 1948. Quantita-

- tive determination of elemental sulfur in aromatic hydrocarbons. Analytical Chemistry. Washington, 20(11): 1037-9.
34. MURMANN, R.K. & ROBINSON, P.R. 1974. Experiments utilizing  $\text{FeO}_4^{-2}$  for purifying water. Water Research, Oxford 8: 543-7.
35. O'BRIEN, D.J. & BIRKNER, F.B. 1977. Oxygenation of reduced sulfur species of aqueous solution. Environmental Science and Technology. Washington, 11(12):1114-20.
36. OHLWEILER, O.A. 1973. Química inorgânica. São Paulo, Edgar Blücher. v.2.
37. PASCHKE, R.A.; HWANG, Y.S.; JOHNSON, D.W. 1977. Catalytic Oxidation of sulfide wastewater from a cellulose sponge-making operation. Journal Water Pollution Control Federation, Washington, 49(12): 2445-52, Dec.
38. PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. 1980. Manual de engenharia química. 5.ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, n.p.
39. SAYERS, R. & LANGLAIS, R. 1977. Removal and recovery of sulfide from tannery wastewater. Cincinnati, EPA. 142p. (EPA/600/2-77-031).
40. SCHREYER, J.M. & OCKERMAN, L.T. 1951. Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution. Analytical Chemistry, Washington, 23:1312-4.
41. SCHREYER, J.M.; THOMPSON, G.W.; OCKERMAN, L.T. 1950. Oxidation of chromium(III) with potassium ferrate(VI). Analytical Chemistry, Washington, 22:1426-7.
42. SNOEYINK, V. & JENKINS, D. 1980. Water chemistry. New York, John Wiley. 463p.
43. STANDARD, methods for examination of water and wastewater 1985. 16 ed. Washington, American Public Health Association. 1268p.

45. SCHREYER, J.M. & OCKERMAN, L.T. 1951. Stability of the ferrate(VI) ion in aqueous solution. Analytical Chemistry, Washington, 23:1312-4.
46. SCHREYER, J.M.; THOMPSON, G.W.; OCKERMAN, L.T. 1950. Oxidation of chromium(III) with potassium ferrate(VI). Analytical Chemistry, Washington, 22:1426-7.
47. SNOEYINK, V. & JENKINS, D. 1980. Water chemistry. New York, John Wiley. 463p.
48. STANDARD, methods for examination of water and wastewater 1985. 16.ed. Washington, American Public Health Association. 1268p.
44. STERN, A. 1976. Air pollution. 3.ed. New York, Academic Press, v.3 e v.4.
45. THOMPSON, G.W.; OCKERMAN, L.T.; SCHEYER, J.M. 1951. Preparation and purification of potassium ferrate(VI). Journal of the American Chemical Society, Washington, 73: 1379-81.
46. UHRIG, K. & LEVIN, H. 1951. Determination of free sulfur in gasoline. Analytical Chemistry, Washington, 23 (9):1334-5.
47. VON SPERLING, C. 1983. Corrosão de condutos de esgotos pelo sulfeto e seu controle preventivo e corretivo. Belo Horizonte, SEEBLA. 60f. Trabalho apresentado no 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Cambiriú, 1983.
48. WOOD, R.H. 1952. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion. Journal of the American Chemical Society, Washington, 80:2038-41.
49. WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1981. Hydrogen sulfide: summary. Geneva. 48p.
50. WYLEY, B.F.; JENNINGS, H.; MUROSHI, F. 1964. Removal of hydrogen sulfide with potassium permanganate. Journal American Water Works Association, New York, 56(4): 475.

CAPÍTULO VII

---

APÉNDICE

---

## 7.1. Resultados dos testes de cinética

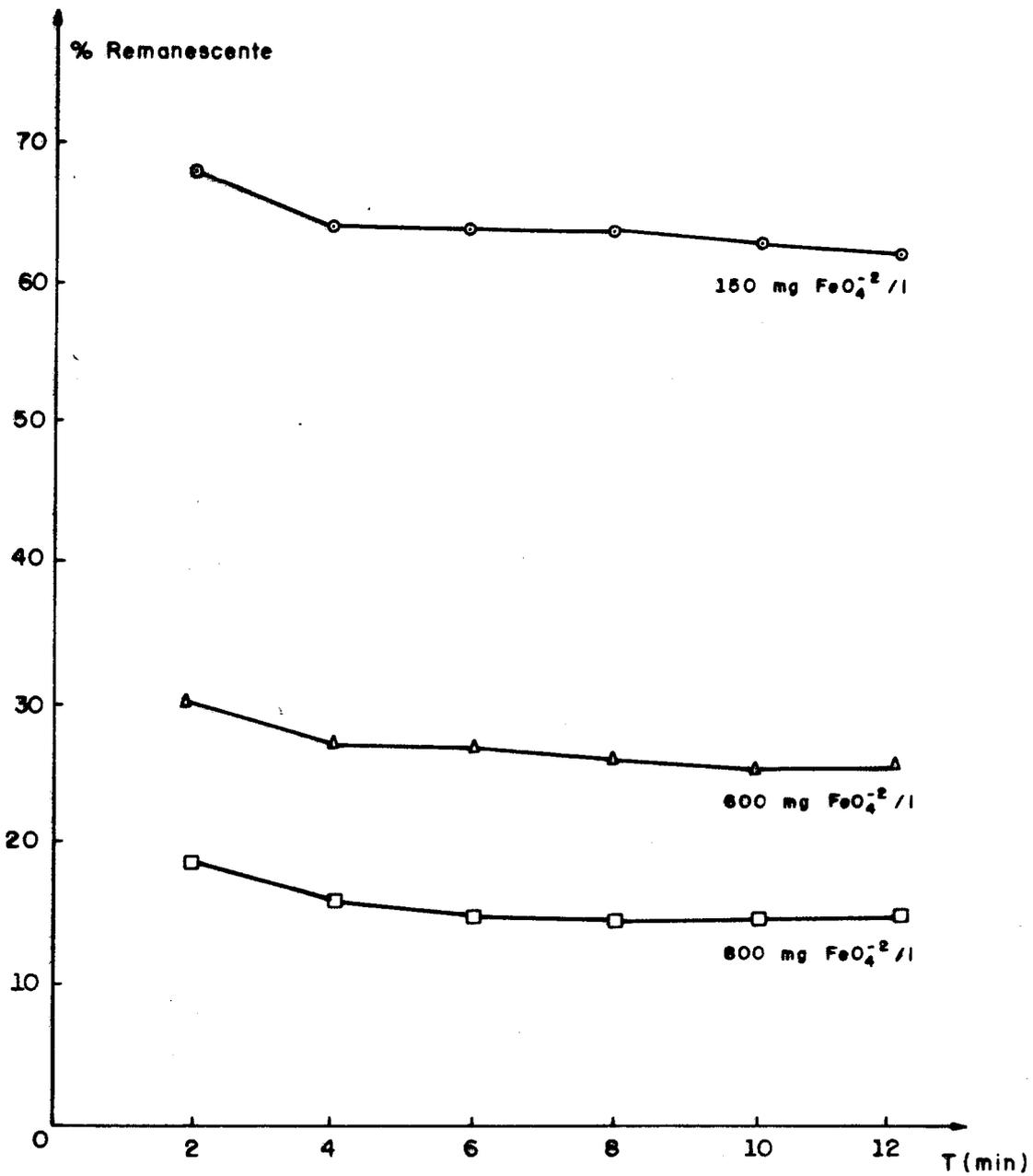


Figura: 7.1 — Efeito do tempo e concentração de Ferrato (VI) na oxidação de 200 mg/l de Sulfeto ( pH = 12,3 ; T = 25°C )

7.2. Resultados dos testes de identificação dos sub-produtos da reação

TABELA 7.1 - Resultados dos testes de Análise de Sulfato.

$$C_{F_e O_4^{-2}} = 1300 \text{mg/l}$$

$$C_{S^{-2}} = 200 \text{mg/l}$$

Teste	pH	$C_{SO_4^{-2}}$ (mgS/l)	% $SO_4^{-2}$
1	9,0	117,5	57,27
2	10,00	71,66	35,48
3	11,80	42,30	20,62
4	12,40	38,17	19,09
5	12,70	29,03	14,15

### 7.3. Lista de Abreviaturas

EPA - Environmental Protection Agency

APHA - American Public Health Association

AWWA - American Water Works Association

WPCF - Water Pollution Control Federation

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

KGa - Coeficiente global de transferência de massa

% REM - % de Remoção

D - diâmetro

H - altura

$C_{T,s}$  - concentração total de enxofre

$\alpha$ ,  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  - equações de concentração