

O SULFETO DE HIDROGÊNIO (H₂S) E O MEIO AMBIENTE

Fernando B. Mainier,

Universidade Federal Fluminense, mainier@nitnet.com.br

Eliana Delaidi Monteiro Viola

INMETRO/LATEC(UFF), edviola@inmetro.gov.br

RESUMO

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico que devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório podendo matar, de acordo com a concentração, um ser humano em questão de minutos. Ocorrências de H₂S podem ser encontradas nas jazidas de petróleo e gás natural, na extração de sal (cloreto de sódio), nas águas subterrâneas, em esgotos sanitários, etc. Nos segmentos industriais o H₂S é oriundo de processos de remoção de gases ácidos, de tratamento de efluentes, de fermentações, etc. A literatura e a mídia têm mostrado que os vazamentos deste gás resultam em mortes ou podem ocasionar lesões irreparáveis nos seres humanos e no meio ambiente, servindo educacionalmente para alertar a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos. Apresentar um quadro representativo do ataque deste gás tóxico aos seres humanos e identificar sistemas de detecção e de monitoramento deste gás em ambientes industriais. Finalmente, este trabalho visa mostrar a importância do conhecimento da origem e das propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio nas relações, diretas e indiretas, com o homem, o meio ambiente e os equipamentos industriais .

Palavras-chaves: sulfeto de hidrogênio, contaminações, segurança industrial, meio ambiente.
Tema: GS – Gestão social e ambiental

1 – INTRODUÇÃO

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar. É bastante inflamável e sua temperatura de auto-ignição é de 260°C, enquanto o limite de baixa explosividade é da ordem de 4,3% no ar (em volume).

O H₂S (34,08 g/mol) é ligeiramente mais pesado do que o ar (28,8 g/mol), condensa na forma líquida a temperatura de -62°C, é parcialmente solúvel em água e compostos orgânicos. A solubilidade em água a 20°C é de 3850 mg/L (0,385 %). Geralmente, a solubilidade em substâncias orgânicas é maior do que em água. A solubilidade em éter etílico é de 2,1 %, enquanto nos hidrocarbonetos é da ordem de 1,2 %. Comumente, a solubilidade decresce em cerca de 2,5 % para cada grau de aumento da temperatura.

O sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é conhecida, geralmente, é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc.

2 – ORIGEM DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

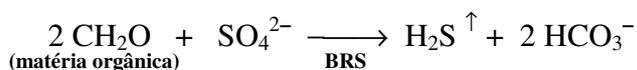
2.1 – Fontes naturais

A geração natural do H₂S, portanto, está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações.

Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do H₂S nos campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico que compreende a decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfetados.

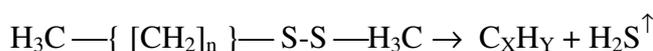
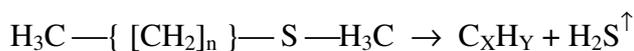
Os mecanismos de geração de H₂S necessitam de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄); um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de sub-superfície e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxi-redução.

No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H₂S, conforme mostra a reação a seguir:



Os volumes gerados de H₂S por estes mecanismos dependem da disponibilidade da fonte e das condições geológicas reinantes. Isto vem indicar que as concentrações de sulfeto de hidrogênio encontradas na natureza são aleatórias e caso haja falha geológica, possivelmente, poderão ocorrer vazamentos, cujas conseqüências são indetermináveis. Este mecanismo pode gerar H₂S que pode variar desde 10 ppm a 100.000 ppm (parte por milhão).

A decomposição térmica de moléculas de sulfetos e dissulfetos orgânicos de alto peso molecular inseridas nas rochas matrizes pode gerar H₂S conforme as reações a seguir:



A formação de enxofre e do sulfeto de hidrogênio expelida por um vulcão, pode ser explicada pela decomposição térmica e/ou pela vaporização em altas temperaturas de minerais sulfetados (FeS₂, CuS, NiS, CuFeS₂, etc.) conforme mostram as reações, a seguir:



Como exemplos podem ser citadas as diversas erupções ocorridas no complexo vulcânico de Java, Indonésia, em fevereiro de 1979, que resultaram em 149 mortes. As análises químicas destas erupções revelaram ser constituídas de H₂S, CO₂ e SO₂ provenientes da decomposição térmica de alguns minerais existentes no complexo vulcânico como: pirita (FeS₂), esfarelita (ZnS), calcopirita (CuFeS₂), calcita (CaCO₃) entre outros.

No Alasca, em março de 1995, o vulcão Akutan expeliu para a atmosfera fumaças extremamente tóxicas constituídas dos seguintes gases: SO₂, H₂S, HCl, HF e CO₂ causando pânico e poluição ambiental. (Keith, 1996)

Em setembro de 1997, o vulcão Kusatsu-Shirane localizado nas proximidades de Chiba, Japão expeliu grande quantidade de fumaças tóxicas para a atmosfera. As análises realizadas dentro da cratera na região sudoeste apresentaram a seguinte composição: 0,5 % do SO₂; 60-65 % do H₂S e 33-37 % do CO₂ (base seca). O registro trágico revela que quatro pessoas que faziam uma excursão no local morreram contaminadas pelo sulfeto de hidrogênio (Chiba, 1997).

A figura 1, apresenta mortes de búfalos nos arredores de Lake Nyos na Nigéria provocado por emissões de sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono daquela região(Lockwood, 1994)

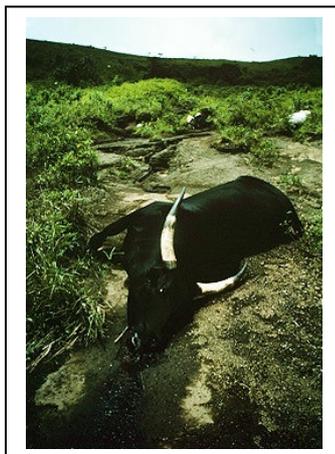
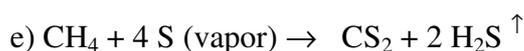
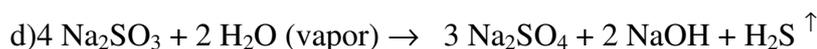
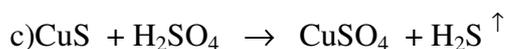
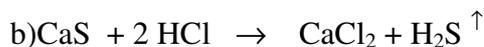
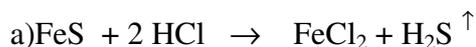


Fig. 1 – Morte de animais em Lake Nyos na Nigéria (Lockwood, 1994)

2.2 – Emissões de fontes industriais

Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é conhecida, geralmente, é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc. As reações apresentadas a seguir representam alguns processos de geração de H₂S em diversos segmentos industriais:



Conforme referido anteriormente, a geração de H₂S ocorre em diversos segmentos e sua ação tóxica nos seres humanos é conhecida desde o século XVIII, entretanto, passados tantos anos, ainda ocorrem casos de intoxicações inclusive com grande número de mortes. Por outro lado, a agressividade também é avaliada nos contatos com materiais e equipamentos industriais, resultando, na maioria das vezes, em deteriorações ou fraturas de materiais ferrosos com conseqüências catastróficas.

Sabedor destas particularidades e das características físico-químicas do H₂S, o trabalho em questão procura, interdisciplinarmente, reunir todos os vetores que, direta ou indiretamente, estão relacionados com o H₂S e desta forma estabelecer uma gestão direcionada a identificar a relações dos efeitos danosos do sulfeto de hidrogênio ao homem, ao ambiente e aos equipamentos industriais.

A gestão deste empreendimento deve ser baseada no conhecimento dos processos, nas características físico-químicas do H₂S e nos aspectos educacionais, ambientais e sociais conforme mostra a matriz apresentada na figura 2.

Origem do H ₂ S : natural e proveniente dos diversos segmentos industriais; •Contaminação Ambiental; •Corrosão dos equipamentos; •Intoxicações e mortes	•Identificação das fontes contaminantes; •Processos de remoção química •Proteção anticorrosiva; •Sistema de monitoramento de H ₂ S; •Tecnologias limpas; •Programa educacional visando ao esclarecimento da ação danosa do H ₂ S.
---	--

Fig. 2 – Matriz interdisciplinar do sulfeto de hidrogênio

3. –TOXIDEZ DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

O sulfeto de hidrogênio devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar um ser humano em questão de minutos. Quando se respira, o H₂S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o H₂S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Mas também pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, à medida que a concentração de H₂S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H₂S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando na paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa se asfixia e acaba morrendo.

A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada de baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, se é cumulativa ou não, e, se os efeitos são completamente reversíveis. A exposição aguda é usualmente rápida e completa e as seqüelas resultantes podem ser irreversíveis. Segundo Goodman & Gilman (1987), apesar do seu odor característico e desagradável, o H₂S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função.

Considerando os aspectos extremamente tóxicos do H₂S, é importante que todo pessoal envolvido no processamento industrial esteja suficientemente informado sobre os riscos apresentados na Tabela I, bem como esteja adequadamente treinado para, em caso de emergência, prestar a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual como máscaras com filtros especiais para H₂S e/ou com suprimento portátil de ar (oxigênio) estejam prontamente disponíveis.

Tabela I - Efeito do Sulfeto de Hidrogênio nos Seres Humanos

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

4. – VAZAMENTOS INDUSTRIAIS DE H₂S

O Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (Occupational Safety and Health Administration) - registra, no período de 1984 -1994, 1480 menções sobre contaminações diretas e indiretas com H₂S, ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho. Dessas mortes, 60 ocorreram em estabelecimentos comerciais de vários segmentos enquanto 18 mortes ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo.

A seguir, são apresentadas, na tabela II, indicações de alguns vazamentos de H₂S ocorridos em unidades industriais em várias partes do mundo. Tais acidentes resultaram num elevado número de vítimas intoxicadas e fatais servindo para alertar a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos.

Tabela II - Resumo de Acidentes com Sulfeto de Hidrogênio

Local/data	Vazamentos de H ₂ S	Vítimas	
		Intoxicados	Mortes
Poza Rica, México, 1950	Remoção de H ₂ S em gás natural	320	22
Texas, USA, 1979	Refinaria de petróleo	6	3
Maine, USA, 02/04/1971	Descarga de produtos químicos	---	6
Chicago, USA, 14/02/1978	Descarga de produtos químicos	6	3
Genova, Itália, 19/08/1978	Descarga de produtos químicos	29	8
Texas, USA, 1979	Refinaria de petróleo	10	2
Rajasthan, Índia, 28/10/1984	Usina de água pesada	3	1
Texas, USA, 20/02/1989	Parque de tanque de petróleo	30	---
Whitehall, USA, 29/06/1999	Descarga de produtos químicos	1	1
Memphis, USA, 26/10/1999	Refinaria de petróleo	11	---
Dalian, China, 29/12/1999	Fábrica de produtos químicos	11	4
Alberta, Canadá, 30/10/2000	Manutenção de válvula de gasoduto	13	---
Ufa, Rússia, 24/11/2000	Fábrica de ácido sulfúrico	9	3

No Brasil têm ocorrido vários acidentes com vazamentos de sulfeto de hidrogênio para o meio ambiente acarretando, conseqüentemente, intoxicações e mortes. A mídia (Estado de S. Paulo, 1996) informa que três operários morreram no Rio Grande de Sul ao entrar em um silo de estocagem de milho. A deterioração do milho gerou altos teores de H₂S ocasionando, conseqüentemente, o envenenamento dos operários.

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

Na detecção do H₂S é essencial o planejamento e a localização de detectores contínuos, acoplados a dispositivos de alarme que possam identificar as concentrações perigosas à saúde do trabalhador. As instalações devem possuir um plano de emergência básico, bem estruturado, de forma que, ao atingir e/ou ultrapassar os níveis limites, toda a assistência seja empregada a fim de minimizar, restringir ou eliminar o efeito tóxico do H₂S.

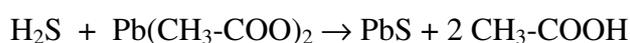
Em caso de incêndio com gases contendo H₂S as equipes de combate devem utilizar equipamentos especiais de proteção respiratória e os equipamentos próximos devem ser resfriados com água até o bloqueio e extinção da fonte de gás, pois existe tanto o risco de envenenamentos quanto o de explosões devido à inflamabilidade do gás.

Daí a importância do conhecimento e do treinamento nos equipamentos destinados a monitorar a emissão de sulfeto de hidrogênio nos ambientes, sejam industriais ou comerciais, de tal forma que estejam suportados no cotidiano do trabalhador e do homem comum.

5. – EQUIPAMENTOS PARA DETECÇÃO E MONITORAMENTO DO H₂S

A detecção e o monitoramento do H₂S presente numa corrente gasosa podem ser efetuados por uma série de técnicas e equipamentos cuja principal função é registrar e avaliar as concentrações de H₂S no ambiente e conseqüentemente comparar com as condições de qualidade de vida necessária ao homem e as condições de segurança nas instalações industriais. Existe uma grande diversidade de equipamentos dimensionados para atender aos requisitos de ordem individual (fig.3) ou em sistema “on-line”. Estes aparelhos indicam, continuamente, o teor de H₂S presente e alertam quando o limite é ultrapassado e pode trazer problemas ambientais. Geralmente estão baseados nas propriedades de absorção e /ou de adsorção do H₂S em materiais específicos.

O método de acetato de chumbo consta do enegrecimento de uma tira de papel umedecida com acetato de chumbo provocado pela reação entre o H₂S e o acetato de chumbo conforme mostra a reação a seguir:



A corrente gasosa contendo H₂S aspirada do ambiente é projetada continuamente sobre uma fita de papel contendo acetato de chumbo que, ao reagir, provoca o enegrecimento da fita que é detectado pelo sistema ótico do fotodiodo e comparada com uma fonte clara do diodo emissor de luz. O sinal produzido é avaliado por um microprocessador que então fornece o teor de H₂S presente no ambiente. Comumente, estes aparelhos são dotados de limites de concentração que permitem o alarme quando as condições ambientais são prejudiciais à saúde. A figura 4, a seguir, apresenta um modelo com estas características.

Outro método de detecção e monitoração consiste na adsorção do H₂S através de um sensor constituído de uma película de alumina (Al₂O₃) sobre uma placa de platina ligada a uma ponte de Wheatstone conforme mostra o esquema apresentado na fig.5. O aumento da resistência é proporcional à concentração do H₂S presente na corrente gasosa.

Outros métodos baseados em técnicas eletroquímicas, cromatográficas e quimiluminescência do enxofre, também apresentam excelentes resultados de detecção e monitoramento do H₂S.



Fig 2 – Detector portátil de sulfeto de hidrogênio

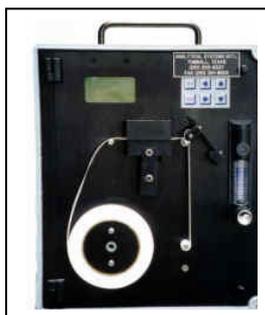


Fig 3 e 4 – Monitoramento de H₂S (acetato de chumbo e adsorção com alumina).



6. – CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES FINAIS

Elevadas perdas humanas e a deterioração dos equipamentos industriais têm havido nestas últimas décadas nos diversos segmentos das operações petrolíferas ou de outras operações industriais, devido aos vazamentos e/ou contaminações de sulfeto de hidrogênio para o meio ambiente. O propósito deste trabalho é alertar e registrar a importância de se estabelecer um processo de gestão, que venha a atingir, direta e indiretamente, os seguintes objetivos gerais:

- otimizar os processos tradicionais e incentivar a pesquisa de novos processos alternativos visando à redução dos custos e à maior segurança operacional nos processos para remoção de sulfetos solúveis e sulfeto de hidrogênio com aproveitamento de enxofre e/ou de ácido sulfúrico;
- desenvolver um programa educacional que estabeleça conhecimentos técnicos e científicos e vise aos esclarecimentos dos efeitos do sulfeto de hidrogênio frente à segurança ocupacional, à preservação do meio ambiente, à corrosão, à prevenção e à vida útil dos equipamentos industriais;
- desenvolver um programa de monitoramento do sulfeto de hidrogênio com base em equipamentos on-line já disponíveis no mercado;
- enfatizar e conscientizar o corpo técnico da importância do desenvolvimento de tecnologias limpas visando à descontaminação ambiental e a transformação de um poluente existente na corrente gasosa numa matéria prima de alta pureza para utilização em outros processos industriais;
- conscientizar a sociedade e os órgãos de defesa civil no sentido de conhecer os efeitos danosos do sulfeto de hidrogênio e tomar as providências necessárias de esclarecimento, salvamento, evacuação e remoção das pessoas contaminadas.
- Finalmente, o processo de Gestão do H₂S deve ser construído e abordado numa visão ampla que promova o conceito de transformar problemas ambientais e de segurança industrial em uma fonte de receita, seja na forma de lucros para a empresa ou de vantagens impagáveis para a sociedade. Este processo terá êxito no sentido do estabelecimento de uma união estável, racional e duradoura do binômio Educação-Conscientização de Gerentes de Empreendimentos Industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALBI, Aloysio. Vazamento de gás mata dois operários em Campos, Rio de Janeiro: O Globo, 26/01/2001

CHIBA, T, Adatara Volcano, Ne, Japan, September 30, 1997, <http://hakone.eri.u-tokyo.ac.jp/vrc/erup/adatara.html>, acessado em 23/08/2005

ESTADO DE SÃO PAULO, Gás intoxicante e mata 3 operários em RS, São Paulo: Estado de S. Paulo, 14/03/1996, p.10c

GOODMAN, L. S., GILMAN, G. A. As bases farmacológicas da terapêutica. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1987, 1195p.

KEITH, T. Prognosis and Hazards, Akutan Volcano, Geophysical Institute(UAF) Alaska Div. of Geological and Geophysical Surveys, U.S. Geological Survey, 1996 <http://www.avo.alaska.edu/avo4/whatsnew/arch/teck-des.html>, acessado em 23/08/2005

LOCKWOOD, J. Deadly Gases, 1994, <http://volcano.und.edu/vwdocs/Gases/dead.html>, acessado em 23/08/2005