

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

**Gabriela Freire de Arruda**



ALTERNATIVAS EM REMOÇÃO E  
RECUPERAÇÃO DE  $H_2S$  DE CORRENTES  
GASOSAS EM FPSOs NO BRASIL

Rio de Janeiro

2025

Gabriela Freire de Arruda

ALTERNATIVAS EM REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE  $H_2S$  DE CORRENTES  
GASOSAS EM FPSOs NO BRASIL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira de Bioprocessos.

Orientador: Amaro Gomes Barreto Júnior

Rio de Janeiro

2025

### CIP - Catalogação na Publicação

A817a Arruda, Gabriela Freire de  
ALTERNATIVAS EM REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE H<sub>2</sub>S DE  
CORRENTES GASOSAS EM FPSOS NO BRASIL / Gabriela  
Freire de Arruda. -- Rio de Janeiro, 2025.  
70 f.

Orientador: Amaro Gomes Barreto Jr.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia de Bioprocessos,  
2025.

1. sulfeto de hidrogênio. 2. gás natural. 3.  
FPSO. 4. zeólitas. 5. recuperação biológica de  
enxofre. I. Barreto Jr, Amaro Gomes, orient. II.  
Título.

Gabriela Freire de Arruda

ALTERNATIVAS EM REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE H<sub>2</sub>S DE CORRENTES  
GASOSAS EM FPSOs NO BRASIL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheira de  
Bioprocessos.

Aprovado em 16 de julho de 2025.



---

Amaro Gomes Barreto Júnior, D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(Orientador – Presidente da Banca)

---

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(Avaliadora Interna)

---

Tamires dos Reis Menezes, D.Sc., SENAI CIMATEC  
(Avaliadora Externa)

Rio de Janeiro  
2025

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Désirée e Fernando, meu irmão Guilherme e Raquel, minha avó Hortense, pelo apoio incondicional e por acreditarem no meu potencial. À minha família, prima Bel e Tarsila e Zeca, tios Américo e Libânia, tios Alexandre e Maria do Carmo, tia Denise, tios Mário e Marlene pela torcida para tudo dar certo.

À minha amiga Ana Rafaela, por me ouvir sem julgar nos bons e maus momentos, juntamente com Natália, Mari e Gabriel. Às amigas de faculdade que levarei para a vida Juliana, Carolina, Mariana e Lívia. Aos amigos Vanderlan, Diogo e Marcelo pelas trocas e amparos. À Bárbara e Paula, Camille, Tiago que me dão força mesmo de longe. À Pedro e Zion que me empurraram e me motivaram muito.

À Ildeanara e Marcos que me ouviram, não largaram minha mão e me sararam.

Ao meu orientador Amaro por toda paciência, disponibilidade, gentileza, críticas construtivas e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

ARRUDA, Gabriela Freire de. **Alternativas em remoção e recuperação de  $H_2S$  de correntes gasosas em FPSOs no Brasil**, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Bioprocessos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

O  $H_2S$ , contaminante tóxico presente no gás natural bruto, exige processamento complexo para produção de gás natural de venda, emissão e queima de  $H_2S$  dentro das regulamentações. Os navios FPSO são os maiores produtores de O&G do Brasil, este trabalho analisa alternativas para remoção e recuperação de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) de correntes gasosas em relação aos métodos convencionais mais usados em navios FPSO (Plantas de Amina e SulfaTreat™). Estes métodos consomem elevada energia, solventes e geram resíduos e impactos operacionais. Neste contexto, investigaram-se técnicas alinhadas aos princípios da transição energética, buscando uma solução alternativa tecnologicamente disponível. Foram avaliados métodos de **absorção**: pertinentes às plantas de amina - iônicos e solventes eutéticos; **adsorção**: pertinentes ao SulfaTreat™ - zeólitas sintéticas (especialmente tipo 13X); e métodos de **recuperação biológica de enxofre**, destacando-se o processo **THIOPAQ O&G™**. Este combina lavagem cáustica para remoção de  $H_2S$  de correntes gasosas com biorreatores contendo bactérias *Thiobacillus spp.*, convertendo  $H_2S$  em enxofre elementar. O THIOPAQ O&G™ é uma solução utilizada em refinarias *onshore* entretanto, sua aplicação em FPSOs ainda não foi reportada. A etapa lavagem cáustica deste método aparenta ser sensível à presença de  $CO_2$ , zeólitas 13X se mostram como alternativas interessantes para remoção de  $H_2S$  de forma regenerável, reduzindo resíduos e diminuindo uso de solventes. Conclui-se que testes da tecnologia THIOPAQ O&G™ em ambientes *offshore* são relevantes e também o estudo de implementação de adsorção com zeólitas para remoção de  $H_2S$  de correntes gasosas no contexto O&G no Brasil.

Palavras-chave:  $H_2S$ . Remoção de  $H_2S$ . Gás Natural. FPSO. Recuperação Biológica de Enxofre. Zeólitas.

## ABSTRACT

ARRUDA, Gabriela Freire de. **Alternatives for removal and recovery of H<sub>2</sub>S from gas streams in FPSOs in Brazil**, 2025. Course Completion Monograph (Bioprocess Engineering Undergraduation) - School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

H<sub>2</sub>S, a toxic contaminant present in raw natural gas, requires complex processing to produce marketable natural gas, ensuring the emission and flaring of H<sub>2</sub>S comply with regulations. FPSO vessels are the largest O&G producers in Brazil. This work analyzes alternatives for the removal and recovery of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) from gas streams compared to the most widely used conventional methods on FPSO vessels (Amine Plants and SulfaTreat™). These methods consume significant energy and solvents, generate waste, and have operational impacts. In this context, techniques aligned with the principles of the energy transition were investigated, seeking a technologically available alternative solution. The following methods were evaluated: **absorption:** ionic liquids and eutectic solvents - relevant to amine plants; **adsorption:** synthetic zeolites (especially 13X) - relevant to SulfaTreat™; **biological sulfur recovery methods**, highlighting the **THIOPAQ O&G™** process. The latter combines caustic scrubbing for H<sub>2</sub>S removal from gas streams with bioreactors containing *Thiobacillus* spp. bacteria, converting H<sub>2</sub>S into elemental sulfur. The THIOPAQ O&G™ is a solution used at onshore refineries, however, its application at FPSOs has not yet been reported. The caustic scrubbing stage of this method appears sensitive to the presence of CO<sub>2</sub>. 13X zeolites emerge as interesting alternatives for the regenerable removal of H<sub>2</sub>S, reducing waste and solvent usage. It is concluded that testing the THIOPAQ O&G™ technology in offshore environments is relevant, as is the study of implementing adsorption with zeolites for H<sub>2</sub>S removal from gas streams within the context of O&G in Brazil.

Keywords: H<sub>2</sub>S. H<sub>2</sub>S Removal. Natural Gas. FPSO. Biological Sulfur Recovery. Zeolites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Projeção de demanda de gás natural no Brasil (NOTA TÉCNICA EPE/DPG/SPG/09/2020).....	14
Figura 2: Exemplo de esquema de processamento de gás bruto para gás rico objetivando maximizar a recuperação dos líquidos de gás natural (Melo, 2019) .....	22
Figura 3: Os diversos processos que podem ser empregados no adoçamento de gás natural (Adaptada de Mokhatab <i>et al.</i> , 2019).....	25
Figura 4: Esquema de fluxo típico de uma unidade de tratamento de amina (Adaptado de Lopes <i>et al.</i> , 2020).....	29
Figura 5: Esquema da operação SulfaTreat™ (Adaptado de Schlumberger, 2022).....	34
Figura 6: Estruturas das zeólitas do tipo Faujasita (a) e Linde tipo A (b) (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).....	39
Figura 7: Visão esquemática de reatores de biofiltração para purificação de ar: a) biofiltro, b) filtro percolador, c) biodepurador. (Adaptada de Pudi <i>et al.</i> , 2022).....	43
Figura 8: Esquema da direção das reações de oxidação e redução dos microrganismos do ciclo do enxofre (Elaboração própria) .....	44
Figura 9: Diagrama de blocos da planta THIOPAQ O&G™ implementada pela AMOC (Alexandria Mineral Oil Company) (Adaptado de Benschop <i>et al.</i> , 2002).....	50
Figura 10: Esquema ilustrado do funcionamento do THIOPAQ (Adaptado de Paques, 2021)..	51
Figura 11: Diagrama de blocos de um processo simples de lavagem cáustica (Adaptado de Mamrosh; McIntush; Fisher, 2014).....	54
Figura 12: Equilíbrio das espécies de H <sub>2</sub> S e CO <sub>2</sub> de acordo com pH (Adaptado de Mamrosh; McIntush; Fisher, 2014).....	56
Figura 13: Esquema de seleção da tecnologia de remoção de H <sub>2</sub> S (Adaptado de Fact Sheet Schlumberger, 2016) .....	58
Figura 14: Esquema de seleção da tecnologia de remoção de H <sub>2</sub> S (Adaptado de Fact Sheet Schlumberger, 2024) .....	58



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações típicas de gás de gasoduto, adaptada (Adaptada de Mokhatab <i>et al.</i> , 2019) .....	16
Tabela 2: Propriedades químicas e físicas do H <sub>2</sub> S (Adaptada de Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).....	19
Tabela 3: Sintomas em humanos relacionados à exposição ao H <sub>2</sub> S (Adaptada de OSHA.gov) .....	20
Tabela 4: Especificação do gás natural - Resolução ANP nº 16/2008 (Adaptada) .....	23
Tabela 5: Características de processo das alcanolaminas (Adaptada de Lopes <i>et al.</i> , 2020) .....	30
Tabela 6: Diâmetro cinético de algumas moléculas (Adaptada de Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGRU	<i>Acid-Gas Removal Unit</i> - Unidade De Remoção De Gases Ácidos
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BEN	Balanço Energético Nacional
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i> – Captura e Armazenamento de Carbono
DEA	Dietanolamina
DGA	Diglicolamina
DIPA	Diisopropilamina
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
FGV	Fundação Getúlio Vargas
FPSO	<i>Floating, Production, Storage and Offloading</i> - Unidade Flutuante de Produção, Armazenamento e Transferência
G20	Grupo Das 19 Maiores Economias do Mundo mais a União Africana e União Europeia
GEE	Gases do Efeito Estufa
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i> - Arranjos Metalorgânicos
O&G	<i>Oil &amp; Gas</i> – Óleo & Gás
PET	Politereftalato de Etileno
PFF2	Peça Facial Filtrante de nível 2
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> - Adsorção por Oscilação de Pressão
PVC	Policloreto de Vinila
SLB	<i>Schlumberger</i>
SRU	<i>Sulfur Recovery Unit</i> - Unidade De Recuperação De Enxofre
TO&G	THIOPAQ O&G™

## LISTA DE SÍMBOLOS

% p/p	Porcentagem do peso de um componente em relação ao peso da mistura
%v/v	Porcentagem do volume de um componente em relação ao volume da mistura
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de Carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
COS	Sulfeto de Carbonila
CS <sub>2</sub>	Dissulfeto de Carbono
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de Hidrogênio
HS <sup>-</sup>	Bissulfeto
<i>hν</i>	Energia Luminosa
NaHS	Hidrossulfeto de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetro
O <sub>2</sub>	Oxigênio
pK <sub>a</sub>	medida de acidez de um componente em solução aquosa
ppm	Partes por milhão
ppmv	Partes por milhão em volume
ppmw	<i>Parts per million by weight</i> – partes por milhão em peso
ReSH	Mercaptano
S <sup>0</sup>	Enxofre Elementar
S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Sulfeto
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Tiosulfato
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Enxofre
SO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Sulfito
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sulfato
wt%	<i>weight percentage</i> - porcentagem de um componente em relação ao peso da mistura

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	GÁS NATURAL .....	15
2	OBJETIVO DO TRABALHO .....	17
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
3	METODOLOGIA.....	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
4.1	SULFETO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> S) .....	18
4.2	PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL .....	21
4.2.1	Unidade de remoção de gases ácidos .....	23
4.2.2	Unidade de recuperação de enxofre.....	25
4.3	REMOÇÃO DE ENXOFRE .....	27
4.3.1	Remoção indireta por Absorção .....	27
4.3.2	Remoção por Adsorção .....	31
4.4	ALTERNATIVAS.....	35
4.5	ALTERNATIVAS NÃO BIOLÓGICAS EM REMOÇÃO DE H <sub>2</sub> S .....	36
4.5.1	Absorção Química .....	36
4.5.2	Adsorção física .....	37
4.6	ALTERNATIVAS BIOLÓGICAS EM REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE H <sub>2</sub> S.....	41
4.6.1	Biofiltro .....	41
4.6.2	Filtro Percolador .....	41
4.6.3	Bio Depurador .....	42
4.6.4	Microrganismos e oxidação de H <sub>2</sub> S.....	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
5.1	SOLUÇÃO POR ROTA BIOLÓGICA COMERCIALMENTE DISPONÍVEL.....	48
5.1.1	THIOPAQ O&G™.....	48
5.2	PROPOSTA PARA AUMENTAR A TOLERÂNCIA DO PROCESSO AO CO <sub>2</sub> .....	57
6	CONCLUSÃO.....	63
7	REFERÊNCIAS .....	65

## 1 INTRODUÇÃO

A necessidade de mudança da matriz energética mundial, a chamada transição energética, está cada vez mais em pauta nas grandes discussões e decisões de líderes, como por exemplo na reunião do G20, que aconteceu no Rio de Janeiro em 2024 e contou com um Grupo de Trabalho específico para tratar do cenário de transição energética global.

O termo “Transição energética” é definido pela Petrobrás como “passar, no que for possível, do uso de combustíveis de fontes fósseis — como petróleo e carvão — para alternativas que emitem menos gases de efeito estufa (GEE)”. É um processo essencial no âmbito do esforço de mitigação dos impactos das mudanças climáticas. Ao mesmo tempo que busca promover a descarbonização das economias, redefine as relações de poder globais (FGV, 2024).

Esse processo político-ambiental passa por 3 principais eixos: segurança energética, equidade energética e sustentabilidade ambiental. Em suma, o objetivo é garantir o fornecimento e acesso à energia para a população de maneira consistente e universal, minimizando os impactos negativos ao meio ambiente (FGV, 2024). Os desafios da Covid-19 e guerras na Ucrânia e Oriente médio evidenciaram a imprevisibilidade das cadeias globais de suprimento, o desenvolvimento de tecnologias locais para diversificação das fontes de energia podem reduzir a vulnerabilidade a choques de mercado e fragmentar o atual cenário geopolítico de dependência de combustíveis fósseis, principalmente do Oriente Médio (FGV, 2024)

O Brasil possui uma das matrizes energéticas mais renováveis do mundo, em 2022 a repartição da oferta interna de energia ficou em 47,4% para fontes renováveis, muito acima da média mundial de 14,1%. Em 2024 participação de fontes renováveis na matriz energética apresentou aumento e foi de 50% (BEN 2023; BEN 2025). Existe um enorme potencial para liderança brasileira no desenvolvimento de tecnologias para a transição energética mundial dada sua vasta extensão territorial, biodiversidade e compromisso com os pactos internacionais para redução da emissão de gases do efeito estufa, como o acordo de Paris. A ambição global, e brasileira, é a descarbonização das matrizes energéticas até 2050, buscando o uso de energias de baixo carbono (que emitem pouco ou nenhum gás de efeito estufa) e não apenas renováveis.

O Plano Nacional de Energia 2050 (PNE 2050) da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) é um conjunto de estudos que dão suporte ao desenho da estratégia de longo prazo do governo brasileiro em relação à expansão do setor de energia, com objetivo de elaborar um Plano de Ação para implementar as ações estratégicas até o ano de 2050. Esta data está em congruência

com os tratados internacionais sobre o clima, o Plano de Ação é chamada pelo PNE 2050 de horizonte 2050.

O PNE 2050 indica que as fontes de energia renováveis provenientes de biomassa como biogás e biodiesel terão destaque na descarbonização do setor de transportes por meio do uso sistemas de captura e estocagem de carbono (CCS). Estes sistemas englobam tecnologias como: captura pré e pós- combustão, combustão de oxícombustível e biofixação. O objetivo seria a neutralização desse tipo de fonte renovável utilizando a apropriada tecnologia CCS para descarbonizar os combustíveis e/ou capturar da atmosfera uma quantidade equivalente de GEE que se emitiu.

As energias eólica e solar são exemplos de fontes de energia de baixo carbono e tem previsão de aumentarem sua participação na oferta de energia interna. O hidrogênio de baixo carbono como fonte de energia é a grande promessa para dar suporte às ações em prol da transição energética no Brasil e no mundo no horizonte 2050 de descarbonização das matrizes energéticas. Em 2021 foi criado o Programa Nacional do Hidrogênio (PHN2) que busca “atuar para desenvolver e consolidar o mercado e a indústria de hidrogênio no Brasil, com inserção internacional do País em bases economicamente competitivas” (FGV, 2024). Em 2024 foi sancionada a lei que institui o Programa de Desenvolvimento do Hidrogênio de Baixa Emissão de Carbono (PHBC) que prevê concessão de crédito fiscal na comercialização de hidrogênio de baixa emissão de carbono e seus derivados produzidos no território nacional (DNV, 2022; Presidência da República, 2024).

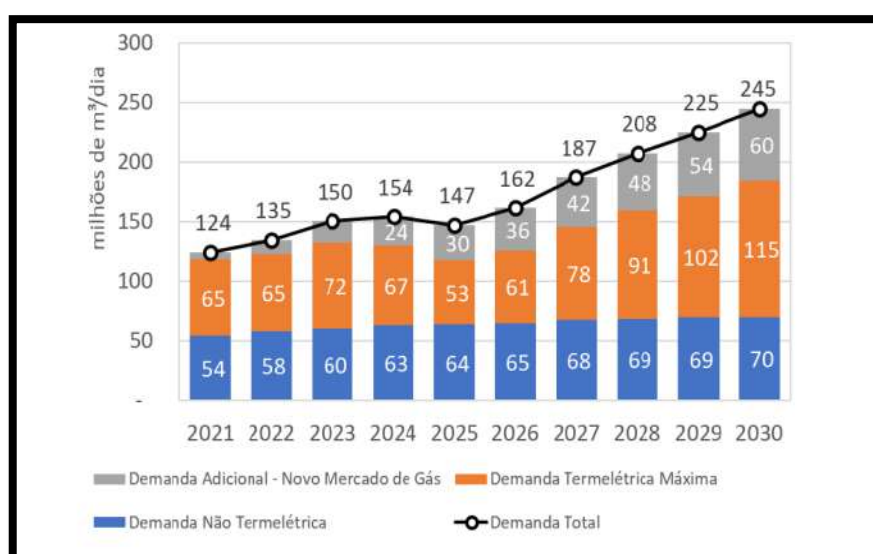
Apesar da grande presença de fontes renováveis na oferta de energia interna no Brasil, a participação da oferta de energia de fontes não renováveis ainda é grande, sendo 50% em 2024 (BEN 2025). A indústria de óleo e gás é uma das mais fortes do país e o Plano Nacional de Transição Energética (PLANTE 2024) a considera como um dos vetores para alcance dos objetivos de descarbonização do país. O Plano reconhece o papel desempenhado pela Indústria de O&G para o desenvolvimento de novas tecnologias e soluções de baixo carbono, integração da infraestrutura energética, sobretudo aquelas localizadas em ambiente *offshore*, a exemplo das eólicas, além do reconhecido *know how* e capacitação humana na cadeia de suprimento brasileira. Face a isso, o PLANTE estipula que ainda que a sociedade global atinja um cenário de neutralidade das emissões de carbono, os fósseis continuarão presentes na matriz energética mundial (FGV,2024).

A objeção e diminuição do consumo de combustíveis fósseis como projeção futura não quer dizer que a exploração do petróleo e gás natural vão diminuir. No horizonte 2050, a previsão é que a demanda aumente de acordo com o crescimento populacional e

amadurecimento tecnológico, onde a neutralidade de emissão de carbono seja atingida com uso de sistemas de captura e estocagem de carbono (CCS). Os derivados de óleo e gás são fonte de matéria prima para indústrias químicas do mundo todo, cujos produtos estão presentes no dia a dia das pessoas, desde seringas de aplicação de vacinas e máscaras PFF2 até escorredores de arroz e sola de sapatos.

No Brasil, a exploração de O&G é realizada tanto em terra quanto no mar, com a maior parte das atividades marinhas concentrando-se no pré-sal. A Petrobrás é a maior operadora da extração de petróleo e gás no Brasil, concentrando 92,7% da produção total no período de 01/2014 até 02/2024. Os navios FPSO (*floating, production, storage and offloading* - unidade flutuante de produção, armazenamento e transferência) da Petrobras são as instalações que, nos últimos anos, tem concentrado o maior volume de produção no Brasil, 77,23% do volume total diário de extração de gás no período de 2022 até 2024 e 86,75% do volume total diário de petróleo no mesmo período.

Enquanto o óleo retirado das bacias geológicas é destinado para refino e comercialização, o gás natural possui uma taxa considerável de reinjeção nos reservatórios. A reinjeção é importante para facilitar a retirada de mais óleo, dessa forma, parte da demanda brasileira por gás natural é suprida por importações. Apesar disso, o gás natural tem ocupado um espaço de destaque no desenvolvimento da matriz energética brasileira e a demanda tende a aumentar com o tempo (Figura 1). Devido ao seu poder calorífico e a baixa emissão de carbono, atua como um elemento para dar suporte à transição energética (FGV, 2024).



**Figura 1: Projeção de demanda de gás natural no Brasil (NOTA TÉCNICA EPE/DPG/SPG/09/2020)**

## 1.1 GÁS NATURAL

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP): “Gás natural é uma substância composta por hidrocarbonetos que permanecem em estado gasoso nas condições atmosféricas normais. É essencialmente composta pelos hidrocarbonetos metano ( $\text{CH}_4$ ), com teores acima de 70%, seguida de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e, em menores proporções, o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), e hidrocarbonetos mais pesados, usualmente com teores abaixo de 2%”.

Além de ser importante para a reinjeção nos sítios de extração de óleo e gás, é utilizado como combustível de termelétricas, como fonte de energia para casas e carros e como matéria-prima de indústrias. De acordo com a EPE, o setor industrial é o principal consumidor de gás natural do Brasil. Os principais segmentos consumidores são a indústria química, cerâmica, ferro-gusa e aço, e papel e celulose.

De forma geral, o gás natural é utilizado tanto como matéria-prima quanto como insumo energético na indústria. Na siderurgia, por exemplo, pode ser usado como redutor na fabricação de aço. Já na indústria química, principal consumo não energético no Brasil, o gás natural é utilizado na produção de intermediários como gás de síntese. É uma mistura de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  (monóxido de carbono e hidrogênio) obtida através de reações de conversão chamadas reforma seca ou reforma a vapor (Basu, 2018) e possui muitas aplicações, um exemplo é a produção de fertilizantes nitrogenados. A indústria química é a que consome mais gás natural, possui cerca de 80% dos seus custos de operação associados ao seu preço (EPE, 2020).

O gás natural é frequentemente encontrado em locais onde não há um mercado local, como em muitos campos *offshore* ao redor do mundo. Para que o gás natural esteja disponível para o mercado, ele deve ser coletado, processado e transportado. Muitas vezes, o gás natural coletado (gás bruto) deve ser transportado por uma distância considerável em gasodutos de diferentes tamanhos, devido à necessidade de reduzir as instalações de processamento de campo, especialmente para campos *offshore*. Esses gasodutos variam em comprimento de centenas de pés a centenas de milhas, através de um terreno ondulado com condições de temperatura variáveis (Mokhatab *et al.*, 2019).

As correntes de gás natural bruto devem ser tratadas para cumprir com as emissões, regulamentações e especificações de gás de gasoduto e garantir a qualidade do gás para fornecer um gás combustível seguro aos consumidores (Tabela 1). O gás natural fora de especificação pode causar problemas operacionais associados à corrosão do duto e/ou obstrução, que podem resultar em operação insegura (Mokhatab *et al.*, 2019).



**Tabela 1: Especificações típicas de gás de gasoduto, adaptada (Adaptada de Mokhatab *et al.*, 2019)**

Características	Especificação
Teor de água	4 -7 lbm H <sub>2</sub> O/MMscf de gás ou 0,064 – 0,112g H <sub>2</sub> O/m <sup>3</sup> de gás
Teor de sulfeto de hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	0,25 – 1,0 grain/100 scf ou 3,8 – 15,26 ppmv
Valor de aquecimento bruto	950 – 1.200 Btu/scf ou 35 – 44 MJ/m <sup>3</sup>
Ponto de orvalho do hidrocarboneto	14 – 40 °F ou -10 até 4°C na pressão especificada
Teor de mercaptanas	0,25 – 1,0 grain/100 scf
Teor total de enxofre	0,5 – 20 grain/100 scf ou 8 - 328 ppmv
Teor de dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	2 - 4 mol%
Teor de Oxigênio (O <sub>2</sub> )	0,01 mol% (máximo)
Teor de nitrogênio (N <sub>2</sub> )	4 - 5 mol%
Teor total de componentes inertes (N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> )	4 - 5 mol%
Areia, poeira, gomas e líquido livre	Nenhum
Temperatura típica de entrega	Ambiente
Pressão típica de entrega	400 até 1200 psig ou 27 até 81 atm

Os componentes ácidos mais comuns do gás bruto são o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). São considerados contaminantes, pois não oferecem vantagem calorífica ao gás natural e não são inertes, podendo causar corrosão de dutos e equipamentos. O H<sub>2</sub>S em específico é um gás extremamente tóxico, em concentrações baixas no ar já causa problemas de visão, podendo levar a morte instantânea em concentrações altas. Ocorre naturalmente em esgotos e poços de petróleo, é produto da degradação anaeróbia de matéria orgânica, responsável pelo cheiro forte de ovo podre de esgotos e similares. Sua concentração no gás bruto de extração de óleo e gás varia bastante, de acordo com o lençol petrolífero (Mokhatab *et al.*, 2019).

No passado, os produtores de gás poderiam queimar/incinerar os gases ácidos, no entanto, com o crescimento das preocupações ambientais devido à emissão de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), a queima de quantidades pequenas de gás ácido para o ambiente é estrita por regulamentações ambientais. Isso significa que o sulfeto de hidrogênio extraído da unidade de remoção de gás ácido deve ser processado ou deve ser injetado em poços (Mokhatab *et al.*, 2019).

Dependendo da concentração de enxofre no petróleo e gás bruto, as empresas operam com procedimentos especializados com a finalidade de proteger a mão de obra envolvida na atividade e aumentar o tempo de vida dos equipamentos. A complexidade técnica instalada nas

plataformas e navios depende da composição química do lençol que está sendo explorado, da finalidade do produto, visando a eficiência e segurança dos processos.

Em navios PFSO no Brasil, o sulfeto de hidrogênio é removido de correntes gasosas na unidade de remoção de gases ácidos, geralmente junto com  $\text{CO}_2$ . Sua densidade maior que a do ar torna o trabalho perigoso e deve ser monitorado constantemente nas instalações. Se a concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  no gás ácido após a unidade de remoção for baixa, pode ser destinado para queima no *flare*, liberando  $\text{SO}_2$  dentro dos limites permitidos pela legislação brasileira. Senão, o enxofre em fase gasosa deve ser convertido para fase sólida, aumentando a quantidade de funções obrigatórias e custo de execução (Mokhatab *et al.*, 2019).

A operação em alto mar limita o abastecimento das plantas de extração, com solventes por exemplo, e a retirada de resíduos. Como as FPSO são as maiores produtoras de gás bruto no Brasil, é pertinente a análise dos sistemas de remoção e recuperação de enxofre mais utilizados com objetivo de buscar alternativas técnicas que visam a diminuição da complexidade instalada e alinhamento com sustentabilidade ambiental.

## 2 OBJETIVO DO TRABALHO

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Buscando atender as expectativas mundiais de transição energética, nesse caso, processos que emitem menos gases poluidores, que produzem menos resíduos ou resíduos biodegradáveis, este trabalho busca prospectar técnicas disponíveis para o tratamento de sulfeto de hidrogênio em navios FPSO no Brasil.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo deste trabalho é fazer uma análise do estado da arte atual sobre o processamento de  $\text{H}_2\text{S}$  do gás extraído de navios FPSO, focando nos métodos mais utilizados.

A partir desses métodos, o propósito é encontrar na literatura outras técnicas que possam ser empregadas de maneira semelhante ou com a mesma finalidade.

Por último, após a escolha de tecnologias disponíveis, a meta é fazer uma análise mais detalhada dessas técnicas procurando vantagens e desvantagens em relação aos processos já utilizados e propor adaptações e objetos referentes à elaboração de projeto conceitual de unidades de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  durante o pré-processamento de gás natural.

### 3 METODOLOGIA

Considerando o objetivo geral deste trabalho, o método de pesquisa é uma revisão bibliográfica do tema em busca de uma solução tecnologicamente disponível para tratamento de sulfeto de hidrogênio em navios FPSO no Brasil.

A primeira fase da revisão bibliográfica consiste num apanhado dos métodos mais utilizados, não todos, de remoção de  $H_2S$  nos navios FPSO dentro do contexto de correntes gasosas e processamento de gás natural. Além de entender a complexidade do problema do enxofre na exploração de petróleo, esta fase tem objetivo de construir as condições de contorno para escolha de uma alternativa comercialmente disponível.

A segunda fase da revisão bibliográfica foca nos pontos de interesse que são as alternativas aos métodos clássicos de remoção de  $H_2S$  de correntes gasosas já existentes e/ou em exploração. A natureza desta busca envolve utilizar as condições de contorno da primeira fase para encontrar a tecnologia apropriada que possa ser aplicada alternativamente a um ponto da cadeia produtiva onde teria resultados parecidos, que aceite os mesmos *inputs* dos processos mais utilizados e que tenha resíduos que possam ser reutilizados e/ou degradados com facilidade. É necessário ressaltar que esta fase não tem foco restrito nos processos alternativos desenvolvidos e/ou aplicados na indústria do petróleo, visto que o  $H_2S$  é um desafio também, por exemplo, na produção de biogás.

Outro ponto importante é o perfil da pesquisa de dados: inúmeros processos citados neste trabalho são protegidos por patente e por segredo industrial, por conta dessa limitação, do tema amplo e das diferentes condições encontradas em cada navio FPSO, os dados coletados são qualitativos. Não foram feitas análises econômicas ou dimensionamentos de operações unitárias, avaliou-se o que há disponível e fazer uma análise mais aprofundada da alternativa escolhida no capítulo de resultados.

### 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 4.1 SULFETO DE HIDROGÊNIO ( $H_2S$ )

O gás natural, que consiste principalmente em metano e hidrocarbonetos leves, contém gases ácidos como o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Além dos gases ácidos, o gás natural pode conter outros contaminantes de enxofre, como mercaptanos ( $ReSH$ ),

sulfeto de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>). O gás ácido pode causar corrosão aos equipamentos de processamento de gás natural e aos oleodutos. A combustão de compostos de enxofre produz poluentes atmosféricos de óxido de enxofre que devem ser limitados para proteger o meio ambiente e prevenir problemas de saúde relacionados. O dióxido de carbono é um gás inerte que não possui valor de aquecimento, mas também é a principal fonte de gases de efeito estufa responsáveis pelas mudanças climáticas (Mokhatab *et al.*, 2019).

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor e inflamável que possui um odor forte e distintivo de ovos podres. Também é conhecido como gás sulfídrico, ácido hidrosulfúrico, gás de esgoto, dihidrogênio monossulfeto, dihidrogênio sulfideo, sulfano, hidrogênio sulfurado e hidrido de enxofre. Tem densidade maior que a do ar e pode se acumular no chão (Tabela 2) (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022). Por ser um gás altamente inflamável e explosivo, o sulfeto de hidrogênio pode causar situações potencialmente ameaçadoras à vida se não for manuseado corretamente. Além disso, o gás sulfeto de hidrogênio, na queima, produz outros vapores e gases tóxicos, como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (osha.gov).

**Tabela 2: Propriedades químicas e físicas do H<sub>2</sub>S (Adaptada de Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022)**

Propriedades	Valor
Massa molar	34,081 g/mol
Gravidade específica – Densidade relativa	1,2
Ponto de ebulição	160,33 °C
Ponto de fusão	85,49 °C
Odor	Ovos podres
Cor	Incolor
Densidade	1,5392 g/L em STP
Solubilidade em água	4 g dm <sup>-3</sup> (em 20 °C)
Limite Explosivo Inferior	4,3%
Limite Explosivo Superior	45%
Temperatura de Autoignição	270 °C
Pressão de Vapor	1880 kPa em 20 °C
Densidade do Vapor	1,189 (Relativa ao Ar)
Diâmetro Cinético	0,36 nm

O sulfeto de hidrogênio é extremamente tóxico para seres vivos, capaz de irritar os olhos e atuar no sistema nervoso e respiratório, podendo matar um ser humano em questão de minutos, de acordo com a concentração (Tabela 3) (Mainier *et al.*, 2005). É importante que todo pessoal envolvido no processamento industrial esteja suficientemente informado sobre os riscos apresentados (Mainier *et al.*, 2005). Houve elevadas perdas humanas e deterioração dos equipamentos industriais 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 (Mainier *et al.*, 2005).

**Tabela 3: Sintomas em humanos relacionados à exposição ao H<sub>2</sub>S (Adaptada de OSHA.gov)**

<b>Concentração (ppm)</b>	<b>Sintomas/Efeitos</b>
0,00011-0,00033	Concentrações típicas de fundo
0,01-1,5	Limiar de odor (quando o odor de ovo podre é notado pela primeira vez por algumas pessoas). O odor se torna mais ofensivo a partir de 3-5 ppm. Acima de 30 ppm, o odor é descrito como doce ou enjoativo.
2-5	A exposição prolongada pode causar náusea, lacrimejamento, dores de cabeça ou perda de sono. Problemas nas vias aéreas (constricção bronquial) em alguns pacientes com asma.
20	Possível fadiga, perda de apetite, dores de cabeça, irritabilidade, memória fraca, tontura.
50-100	Conjuntivite leve ("olho de gás") e irritação do trato respiratório após 1 hora de exposição. Pode causar desconforto digestivo e perda de apetite.
100	Tosse, irritação ocular, perda de olfato após 2-15 minutos de exposição (fadiga olfativa). Respiração alterada, sonolência após 15-30 minutos. Irritação de garganta após 1 hora. Aumento gradual na gravidade dos sintomas ao longo de várias horas. A morte pode ocorrer após 48 horas de exposição contínua.
100-150	Perda de olfato (fadiga olfativa ou paralisia).
200-300	Conjuntivite acentuada e irritação do trato respiratório após 1 hora. Edema pulmonar pode ocorrer por exposição prolongada.
500-700	Tontura, colapso em 5 minutos. Danos graves aos olhos em 30 minutos. Morte após 30-60 minutos.
700-1000	Desmaio rápido, "queda" ou colapso imediato dentro de 1 a 2 respirações, parada da respiração, morte dentro de minutos.
<b>1000-2000</b>	<b>Morte imediata</b>

A concentração de sulfeto de hidrogênio em correntes gasosas varia durante a operação de processamento de gás. De acordo com a Norma Regulamentadora No. 15 (NR 15 Anexo nº11), possui grau de insalubridade máximo e o limite de tolerância para exposição por até 48

horas/semana é de 8 ppm ou 12 mg/m<sup>3</sup>. É um subproduto da exploração de petróleo e gás de alta periculosidade que necessita de monitoramento constante e empenho técnico.

A unidade de concentração ppm, e seus derivados, é utilizada para representar a concentração do H<sub>2</sub>S por conta da natureza tóxica desse composto. A concentração de 2000 ppm, que apresenta risco de morte imediata, equivale à concentração de apenas 0,2%v/v de H<sub>2</sub>S no ar. A concentração de 8 ppm no ar corresponde a 0,0008%v/v e já apresenta grau de insalubridade.

## 4.2 PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

O gás natural bruto proveniente de poços de produção pode conter uma ampla gama de hidrocarbonetos, dióxido de carbono, enxofre de hidrogênio, nitrogênio, água e outras impurezas. Os consumidores não têm uso para o gás em seu estado bruto, então pode ter que passar por várias fases de processamento antes de poder ser comprado e utilizado. O objetivo de uma planta de processamento de gás natural é produzir um gás tratado (produto) removendo os gases ácidos, hidrocarbonetos pesados, nitrogênio, água e outras impurezas para níveis aceitáveis que sejam compatíveis com o design do gasoduto e os requisitos do cliente (Mokhatab *et al.*, 2019).

A planta de tratamento de gás natural deve ter um design "adequado ao propósito", atendendo à economia do projeto e aos requisitos ambientais. Embora os compostos de enxofre e outros contaminantes devam ser removidos para atender aos requisitos de emissão, a extensão do processamento depende dos acordos comerciais entre os produtores *upstream* e os distribuidores e compradores de produtos *downstream* (Mokhatab *et al.*, 2019).

A configuração e complexidade da planta de tratamento de gás natural dependem da composição do gás de alimentação e dos níveis de tratamento e processamento necessários para atender às especificações do produto e limites de emissão (Figura 2) (Mokhatab *et al.*, 2019).

De maneira resumida o gás bruto passa por inúmeras etapas até ter especificação de gás natural:

- Separadores de entrada gás-líquido;
- Remoção de gases ácidos (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S);
- Desidratação;
- Remoção de mercaptanas, se necessário;
- Remoção de mercúrio;
- Recuperação de hidrocarbonetos C<sub>5+</sub>;



**Tabela 4: Especificação do gás natural - Resolução ANP nº 16/2008 (Adaptada)**

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior	kJ/ m <sup>3</sup>	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
	kWh/m <sup>3</sup>	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94	
Metano, mín.	% mol.	68	85	
Etano, máx.	% mol.	12	12	
Propano, máx.	% mol.	3	6	
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3	
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5	
Inertes (N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ), máx.	% mol.	18	8	6
CO <sub>2</sub> , máx.	% mol.	3		
<b>Enxofre Total, máx.</b>	<b>mg/m<sup>3</sup></b>	<b>70</b>		
<b>Gás Sulfídrico (H<sub>2</sub>S), máx.</b>	<b>mg/m<sup>3</sup></b>	<b>10</b>	<b>13</b>	<b>10</b>
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	°C	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	°C	15	15	0

O caminho do gás sulfídrico no processamento de gás natural possui dois elementos principais, a unidade de remoção de gases ácidos (AGRU - *Acid Gas Removal Unit*) e a unidade de recuperação de enxofre (SRU - *Sulfur Recovery Unit*). Ainda pode passar por unidades de tratamento de gás residual e incineração, se necessário. A aparelhagem de cada unidade é vinculada, entre outros elementos, à composição do gás bruto (Mokhatab *et al.*, 2019).

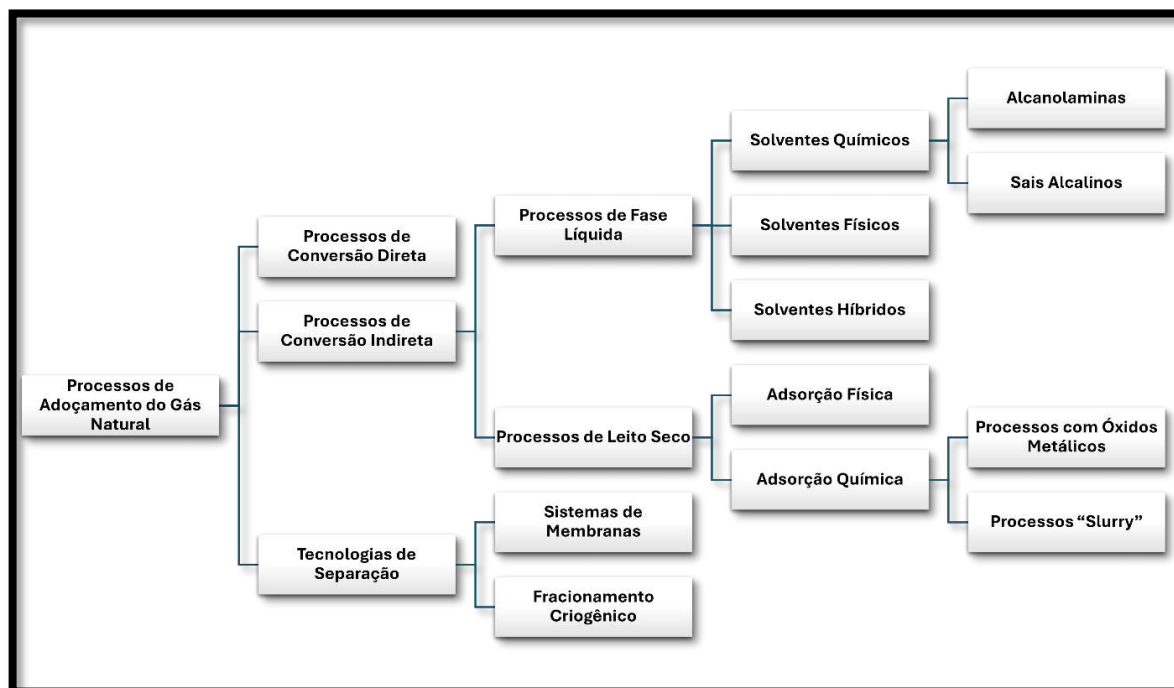
#### 4.2.1 Unidade de remoção de gases ácidos

A unidade de remoção de gás ácido (AGRU) é projetada para remover os componentes ácidos e atender às especificações de enxofre e CO<sub>2</sub> do gás de venda. Além disso, COS, mercaptanos e outras espécies de enxofre orgânico devem ser removidos se excederem a especificação total de enxofre (Mokhatab *et al.*, 2019).



O processo de remoção de componentes ácidos é chamado “adoçamento” do gás natural. Podem ser agrupados em 3 categorias: conversão direta, conversão indireta e separação (Figura 3):

- Processos de conversão direta se o conteúdo de enxofre for relativamente baixo (Mokhatab *et al.*, 2019).
- Processo de conversão indireta por adsorção: é um fenômeno físico-químico, no qual impurezas do gás são capturadas e removidas fisicamente ou quimicamente pela superfície de um sólido seletivo (Mokhatab *et al.*, 2019).
- Processo de conversão indireta por absorção: é a remoção de componentes ácidos por absorção física por um solvente físico em contato com componentes ácidos ou por reação química com os gases ácidos usando um solvente alcalino (Mokhatab *et al.*, 2019).
- Separação com Membranas: é um sistema de permeação de espécies pela barreira física definida por uma membrana fina e densa (*skin-dense*), gerando duas correntes, conhecidas como retido e permeado (Melo, 2019).
- Separação ou fracionamento criogênico: envolve resfriar o gás a uma temperatura muito baixa para que o CO<sub>2</sub> condense e seja separado (Mokhatab *et al.*, 2019).



**Figura 3: Os diversos processos que podem ser empregados no adoçamento de gás natural (Adaptada de Mokhatab *et al.*, 2019)**

O gás azedo é uma mistura de enxofre de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), com pequenas quantidades de gases hidrocarbonetos. É o subproduto do adoçamento de gás ácido e pode ser gerado por meio de qualquer número de processos de tratamento.

O foco deste trabalho são os processos mais utilizados em navios PFSO, então as Plantas de Amina e o Processo SulfaTreat™ foram escolhidos para serem analisadas mais profundamente, sendo base para as condições de contorno da busca por alternativas.

#### 4.2.2 Unidade de recuperação de enxofre

O gás azedo das AGRU possui  $\text{H}_2\text{S}$  concentrado, que muitas vezes não pode ser liberado por razões de segurança, nem queimado devido à poluição atmosférica por  $\text{SO}_2$ . Se poços de reinjeção estiverem disponíveis, o gás azedo pode ser reinjetado em reservatórios para sequestro, evitando o investimento em uma unidade de recuperação de enxofre (SRU - *Sulfur Recovery Unit*). Na maioria dos casos em que uma instalação de reinjeção não está disponível,  $\text{H}_2\text{S}$  é processado em uma SRU (Mokhatab *et al.*, 2019).

Para taxas de remoção de enxofre muito pequenas, na faixa de 500 kg por dia ou menos, podem ser usados processos de leito fixo como o SulfaTreat™ (Melo, 2019). Para quantidades muito grandes de  $\text{H}_2\text{S}$ , 60%-100% (600.000 ppm - 1.000.000 ppm), o processo de escolha é o processo Claus. Para correntes não tão ricas em  $\text{H}_2\text{S}$ , produzindo até 25 ton/dia pode ser empregado processos Redox (Mokhatab *et al.*, 2019).

O processo Claus possui duas etapas, termal e catalítica. Pode atingir  $350^\circ\text{C}$  e gera uma pasta de enxofre elementar. É regido por reações entre  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{O}_2$  gerando  $\text{SO}_2$ ; e entre  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  gerando enxofre elementar. Pode atingir até 98% de conversão e gera uma corrente gasosa de saída residual ainda com  $\text{H}_2\text{S}$  (*Claus Off-Gas* e *Claus Tail Gas*), que pode precisar de tratamento (polimento) ou pode ser incinerada no *flare* (Mokhatab *et al.*, 2019).

O processo Redox usa solvente líquido e reações de redução e oxidação (Redox) para oxidar o  $\text{H}_2\text{S}$  para enxofre elementar em uma solução alcalina contendo um catalisador redox. Duas tecnologias de redox líquido são usadas: o processo LO-CAT da Merichem e o processo SulFerox da Shell. O consumo de energia é baixo em comparação com os solventes tradicionais, pois a regeneração não é feita termicamente. Pode alcançar uma eficiência de recuperação de enxofre de 99%, no entanto a operação é complexa, há alto consumo de catalisadores e solventes e baixa qualidade de enxofre produzido (Mokhatab *et al.*, 2019).

O enxofre elementar pode ser armazenado, manipulado e transportado em massa. O uso principal do enxofre é para a produção de ácido sulfúrico, muito do qual é usado para fabricar fertilizantes de fosfato. Outros usos menores incluem a fabricação de fungicidas, pesticidas, bactericidas em conservação de alimentos e outras químicas finas.

A finalidade de uma SRU é converter o  $\text{H}_2\text{S}$  e outros compostos de enxofre para fase sólida. É uma fase sensível no contexto de operação marítima, pois produção e estocagem de sólidos em navios FPSO é um desafio por conta do pouco espaço disponível e o alto esforço para retirada e/ou troca de equipamentos em alto mar.

Os processos Claus e Redox são os mais aplicados mundialmente de acordo com a demanda da carga de enxofre e viabilidade econômica. Em especial, o Claus é o mais utilizado nas refinarias por atender cargas maciças de  $\text{H}_2\text{S}$  e possuir relativo baixo custo operacional. No entanto, não foram escolhidos para serem analisados mais profundamente, pois não são comumente usados em navios FPSO. A necessidade de temperaturas altas para operação Claus e alto consumo de solventes do Redox são pontos negativos que foram utilizados como condições de contorno na busca por alternativas de conversão de  $\text{H}_2\text{S}$  em enxofre elementar de maneira sustentável e que superem as adversidades destes métodos.

### 4.3 REMOÇÃO DE ENXOFRE

#### 4.3.1 Remoção indireta por Absorção

O processo de absorção de solutos de uma corrente gasosa para uma fase líquida consiste no fenômeno de partição entre duas fases a depender da solubilidade e/ou reatividade entre soluto e solvente, de acordo com as características termodinâmicas do sistema.

Operações de absorção são amplamente aplicadas na indústria, podem ser adotadas na separação de misturas gasosas, recuperação de compostos de valor, controle de poluição, podem ser operações unitárias em qualquer ponto de um sistema, a depender do custo-benefício (Seader; Henley; Roper, 2011).

A absorção física gás-líquido, ou seja, a transferência de espécies de um gás para uma fase líquida, depende de diversos fatores como: da solubilidade do soluto (ou absorvato) de interesse no gás em relação ao solvente líquido; da concentração do solvente; da estequiometria da reação; da pressão, da temperatura e outras características termodinâmicas do sistema.

No contexto da remoção de gases ácidos de correntes gasosas, o método mais utilizado *offshore* é a absorção química com solventes alcalinos (alcanolaminas), onde os componentes ácidos como  $H_2S$  e  $CO_2$  reagem com os solventes alcalinos e se concentram na fase líquida. São reações de absorção química reversíveis, os reagentes são recuperados ao final do processo podendo ser reutilizados e uma nova corrente gasosa com os componentes ácidos é gerada (Seader; Henley; Roper, 2011).

##### 4.3.1.1 Absorção química com aminas

Alcanolaminas são solventes amplamente utilizados para remoção de gases ácidos. São compostos derivados de amônia e álcool, podendo ser aminas primárias (MEA, DGA), secundárias (DEA, DIPA) ou terciárias (MDEA) (Mokhatab *et al.*, 2019):

- MEA: Monoetanolamina

É um solvente muito corrosivo em alta concentração e pode tratar altas cargas de gases ácidos. Em relação às outras alcanolaminas é a menos utilizada, tem maior pressão de vapor, maior reatividade, menor custo e maior exigência energética de regeneração do solvente.

- DGA: Diglicolamina

Apesar de também ser uma amina primária, possui menor pressão de vapor e corrosividade do que MEA. Pode tratar correntes gasosas com até 20% de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ .

- DEA: Dietanolamina

É um solvente comumente usado para tratar correntes gasosas com até 20% de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  em refinarias. É uma amina secundária com reatividade, corrosividade e pressão de vapor menores do que as alcanolaminas primárias.

- DIPA: Diisopropilamina

É um solvente capaz de remover seletivamente  $\text{H}_2\text{S}$  em baixa pressão e remover  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  em alta pressão. É uma amina secundária com características similares à DEA, no entanto possui obstáculos estéricos por conta de sua conformação estrutural.

- MDEA: Metildietanolamina

É um solvente capaz de remover seletivamente  $\text{H}_2\text{S}$  quando aplicado em corrente gasosa contendo  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$ . É uma amina terciária, e comparada com outras alcanolaminas possui menor pressão de vapor, menor reatividade, menor energia necessária para regeneração do solvente, menor corrosividade e boa resistência à degradação. Pode tratar correntes gasosas com 5-70% de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ .

A reatividade com  $\text{CO}_2$  por MDEA é ínfima e a remoção de mercaptanos também é pequena. Esse solvente é comumente disponibilizado em mistura com componentes ativadores que podem melhorar a remoção de mercaptanos e outros contaminantes, modular a reatividade com  $\text{CO}_2$  e remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ . Algumas formulações disponíveis no mercado são: aMDEA (BASF), ADIP X<sup>TM</sup> (Shell), AdvAmine<sup>TM</sup> (Prosernat), GAS/SPEC (Ineos), Jefftreat<sup>TM</sup> (Huntsman), UCARSOL<sup>TM</sup> (Dow Chemical Company) (Campbell, 2014; Mokhatab, 2019).

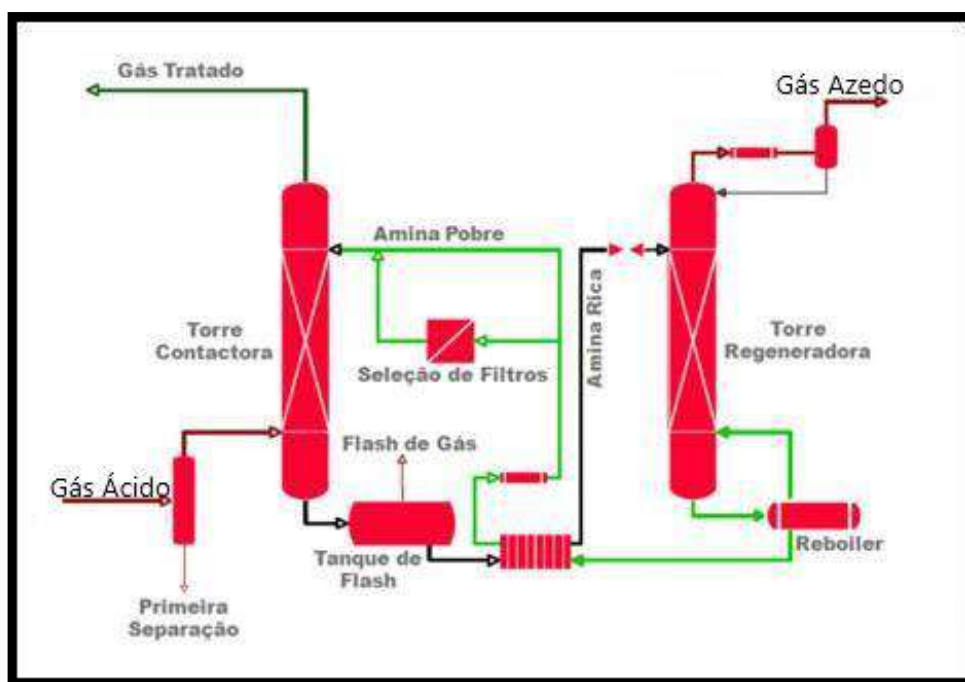
#### 4.3.1.2 Plantas de Amina - unidade de remoção de gases ácidos (AGRU – *Acid-Gas Removal Unit*)

É o processo de remoção de gases ácidos mais utilizado em navios FPSO. A reatividade do solvente alcanolamida com os componentes contaminantes resulta em uma remoção relativamente rápida, liberando o gás doce ou gás tratado com menor tempo de residência (Melo, 2019).

A absorção química ocorre na torre contactora de amina (Figura 4). Esta torre recebe gás ácido filtrado e este entra em contato com uma solução de amina “pobre” em contaminantes dentro da coluna. A interação resulta em uma solução de amina enriquecida em contaminantes ácidos e uma corrente de gás com menor concentração de contaminantes. O gás liberado no topo é considerado gás tratado e a amina rica é coletada no fundo da torre.

Uma das vantagens de uma planta de amina é a regeneração e recirculação do solvente, no que implica uma menor quantidade necessária para o processo e assim, menor custo operacional.

A regeneração ocorre na torre de regeneração de amina. A coluna recebe amina rica em contaminantes, onde acontece o aquecimento do sistema e liberação dos gases ácidos. O solvente pobre em contaminantes é coletado no fundo da coluna para recirculação e a corrente de gases ácidos é direcionada a depender da composição da corrente para por exemplo recuperação de enxofre, queima no *flare* ou reinjeção.



**Figura 4: Esquema de fluxo típico de uma unidade de tratamento de amina (Adaptado de Lopes *et al.*, 2020)**

As outras operações unitárias da planta mantêm as necessidades termodinâmicas e operacionais do processo como temperatura das reações, pressão em cada sistema, fluxos de entrada e saída e eficiência.

O dimensionamento das plantas de amina está em função da vazão da alimentação de gás, da composição da corrente gasosa de entrada da pressão parcial dos gases ácidos, da relação  $H_2S:CO_2$ , do teor dos compostos de enxofre residual (como mercaptanas, COS e  $CS_2$ ), do teor de hidrocarbonetos, da especificação do gás tratado, dos custos energéticos do processo, da seletividade da operação e outros fatores termodinâmicos do sistema (Campbell, 2014).

O cálculo da natureza e quantidade de solvente necessária para suprir a demanda e da margem de segurança é um passo chave no dimensionamento e influencia diretamente o custo do processo. Cada alcanolamina possui um custo monetário específico, concentrações de operação e seletividade diferentes (Tabela 5). Existem também desenhos diferentes de plantas de amina para aumentar a eficiência dependendo do solvente escolhido.

Observa-se que alcanolaminas com maior seletividade de  $H_2S$  em relação ao  $CO_2$  tendem a apresentar custos mais elevados e requerem concentrações operacionais mais altas. A seleção do solvente para remoção de  $H_2S$  influencia no custo operacional e eficiência do processo.

**Tabela 5: Características de processo das alcanolaminas (Adaptada de Lopes *et al.*, 2020)**

<b>Solvente</b>	<b>MEA</b>	<b>DEA</b>	<b>DGA</b>	<b>MDEA</b>	<b>MDEA Ativada</b>
Remoção de $CO_2$	Muito Alto	Alto	Alto	Médio	Alto
<b>Remoção de <math>H_2S</math></b>	<b>Muito Alto</b>	<b>Muito Alto</b>	<b>Muito Alto</b>	<b>Alto</b>	<b>Alto</b>
Concentração da Amina	15 a 25 %	30 a 40%	50 a 60%	35 a 50%	35 a 50 %
Perda por Vapor	Alto	Baixo	Médio	Médio	Médio
Valor do Solvente	Baixo	Baixo	Médio	Médio	Alto

### 4.3.2 Remoção por Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa na qual componentes de uma fase fluida (solutos) são seletivamente transferidos para partículas sólidas e insolúveis, suspensas em um recipiente ou empacotadas em uma coluna (Campbell, 2014; Seader; Henley; Roper, 2011). No caso da adsorção gás-sólido, o gás é chamado de fase móvel e entra em contato o sólido, a fase fixa, onde acontecem as interações na interface fluido-sólido. Espécies do gás, chamadas adsorbatos, se acumulam na superfície sólida chamada adsorvente ou adsorbente (Nascimento, 2014; Seader; Henley; Roper, 2011).

Adsorventes são partículas sólidas porosas, com poros interconectados de pequeno diâmetro, de modo que a adsorção ocorre na superfície desses poros. A maioria destes sólidos apresenta uma área superficial total entre 500 e 800 m<sup>2</sup>/g, uma única colher do material pode ter uma área superficial equivalente à de um campo de futebol (Campbell, 2014; Seader; Henley; Roper, 2011). Podem ser divididos em duas classes: aqueles cuja atividade se deve à adsorção superficial e interagem com forças intermoleculares fracas (adsorção física); e aqueles que reagem quimicamente com os componentes, formando ligações químicas (adsorção química) (Campbell, 2014; Nascimento, 2014).

A **adsorção física** gás-sólido é caracterizada por ligações intermoleculares fracas, forças de Wan der Waals, interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas. Como não ocorre quebra ou formação de ligações químicas não há mudança da natureza do adsorvato. As interações fracas permitem a regeneração do adsorvente, ou seja, o adsorvato dissociar-se do sólido, quando alterando as condições de operação e do meio como pressão e temperatura (Nascimento, 2014).

A **adsorção química** gás-sólido é caracterizada por ligações intermoleculares fortes, que envolvem troca ou partilha de elétrons, como iônica e ligação de hidrogênio. Não ocorre em toda a superfície do adsorvente, apenas onde há sítios ativos. É altamente específica, somente algumas moléculas do fluido podem se ligar aos sítios ativos do sólido, e há alteração da natureza química do adsorvato, um novo composto é formado. Quimissorventes são utilizados para remoção de mercúrio em traços e de H<sub>2</sub>S de gás natural. Eles são geralmente, mas não sempre, não regeneráveis (Campbell, 2014; Nascimento, 2014).



#### 4.3.2.1 Remoção de H<sub>2</sub>S com Leito Fixo

De maneira geral, a remoção de gases ácidos de correntes gasosas utilizando processos de adsorção é chamada de pré-processamento. O sulfeto de hidrogênio e outros compostos de enxofre passam por reatores de leito fixo empacotados com sólidos quimissorventes onde penetram nos poros e são adsorvidos na superfície interna das cavidades dos adsorventes.

No contexto de remoção de H<sub>2</sub>S e outros compostos de enxofre de correntes gasosas em navios FPSO, processos de adsorção química são comumente aplicados como leitos sequestrantes específicos de H<sub>2</sub>S ou após unidades de tratamento do gás como plantas de amina. A grande vantagem é que pode produzir um gás tratado com teores baixos de H<sub>2</sub>S, <1ppm, que não podem ser economicamente alcançados por outros métodos como processo Claus. Quando usado por si só, o leito sequestrante de H<sub>2</sub>S é tipicamente econômico para alimentação com baixo teor de enxofre, abaixo de 500 kg/dia (Melo, 2019).

De acordo com Campbell (2014), existem vários sistemas de leito fixo disponíveis no mercado, os adsorventes sendo o produto principal pois o custo e eficiência desses sistemas é proporcional à natureza do sólido empacotado e sua devida aplicação de acordo com a composição das correntes gasosas e demanda. A escolha dos adsorventes corretos para cada processo é um passo chave, algumas características destes sólidos são:

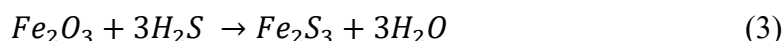
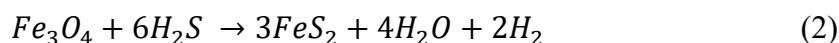
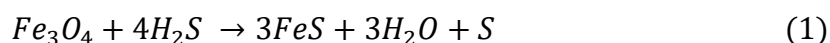
- Possuir grande área superficial e volume de poros para alta capacidade.
- Ser seletivo em relação aos componentes que se deseja remover.
- Alta resistência mecânica para suportar esmagamento, formação de poeira e danos causados por ciclos térmicos.
- Ser barato, não corrosivo, atóxico, quimicamente inerte; possuir alta densidade aparente e alta capacidade.
- Ser comercialmente disponível e comprovadamente eficaz em campo.

Alguns exemplos de sistemas em leito fixo são: SulfaTreat™, Puraspec™ e Ultrafab™. Sendo SulfaTreat™ um dos mais utilizados em navios FPSO. É importante ressaltar que leitos sequestrantes de H<sub>2</sub>S além de remover este contaminante de correntes gasosas, promovem a retenção de enxofre do sistema, diminuindo a possibilidade de poluição atmosférica e debilitação das pessoas trabalhando com esse processo.

#### 4.3.2.2 SulfaTreat™ - unidade de remoção de gases ácidos (AGRU – *Acid-Gas Removal Unit*)

O SulfaTreat™, licenciado pela empresa *Schlumberger*, é um processo em batelada utilizado na remoção de sulfeto de hidrogênio e mercaptanas de correntes gasosas e líquidas, empregando adsorção em leito fixo seco impregnado com óxido de ferro. Possui seletividade alta em relação aos compostos de enxofre e forma compostos estáveis na reação adsortiva (Speight, 2018).

O leito fixo é empacotado com material granular, sólido, seco, com porosidade e permeabilidade uniformes impregnado com óxido de ferro. O enxofre na corrente de entrada é capturado pelo leito de acordo com as reações das Equações (1), (2) e (3):



As reações acima são uma generalização encontrada na literatura (Speight, 2018) uma vez que a fabricante utiliza em seu material adsorvente diversos catalisadores férricos e/ou metálicos e ação de coadjuvantes patenteados:

- SULFATREAT CHP\* - adsorventes de H<sub>2</sub>S granulares à base de óxido de ferro.
- SULFATREAT 410CHP\* e SULFATREAT 2242\* - adsorventes de H<sub>2</sub>S granulares à base de óxido de ferro com menor queda de pressão.
- SULFATREAT XLP-EZ\* - adsorventes de H<sub>2</sub>S granulares à base de óxido de ferro com tempo útil estendido e troca simplificada.
- SELECT HP\* e SELECT PREMIUM\* - adsorventes de H<sub>2</sub>S granulares à base de óxidos metálicos.
- SELECT XLP\* - adsorventes de H<sub>2</sub>S granulares à base de óxidos metálicos com tempo útil estendido.

(\*) Marca da *Schlumberger* ou empresa *Schlumberger Copyright © 2017 Schlumberger*.

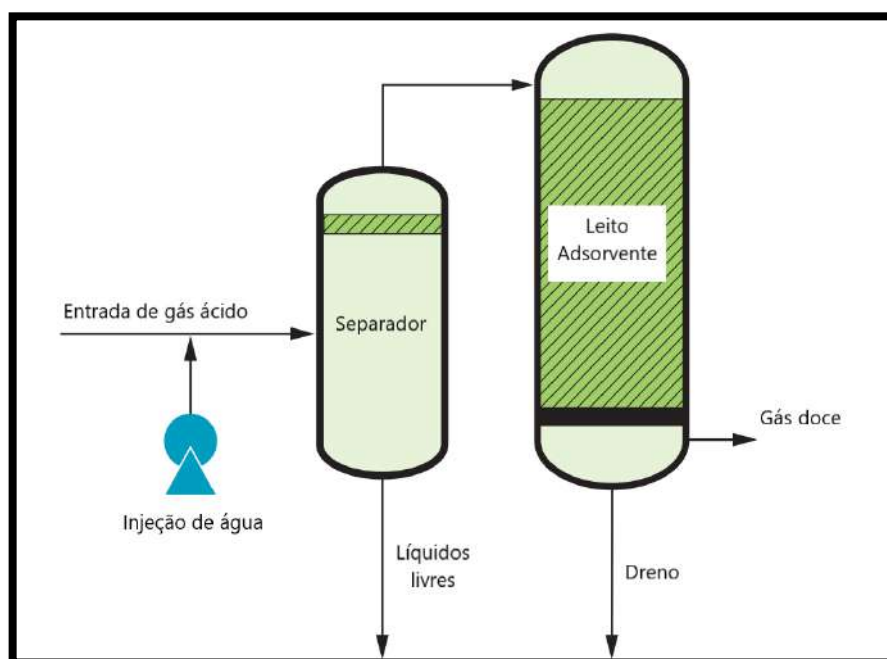
Todos os direitos reservados. 17-MI-248695

#### 4.3.2.2.1 Descrição da operação SulfaTreat™ em Leito Fixo

A corrente de gás ácido passa por um separador de entrada, para remover quaisquer líquidos arrastados, água salgada e hidrocarbonetos líquidos presentes na corrente de gás (Figura 5). No topo do separador é gerada a corrente de alimentação do leito adsorvente e no fundo é coletado o líquido arrastado da corrente de entrada de gás ácido (Speight, 2018).

A torre contactora contendo leito empacotado com SulfaTreat™ recebe a corrente de alimentação gerada pelo separador pelo topo, onde o sólido reage apenas com compostos sulfurados. As reações dentro da torre ocorrem em condição tal que vapor d'água esteja na condição de saturação, dessa forma é necessária injeção de água na corrente de gás ácido antes da entrada no separador (Figura 5) (Speight, 2018; Schlumberger, 2022).

O leito não é regenerável e perde eficiência com o tempo, devendo ser trocado. A perda de eficiência pode ser medida por aumentos graduais nos níveis de  $H_2S$  na corrente de gás doce gerada pela torre contactora. Especialistas da empresa são responsáveis pela escolha do melhor momento da troca de leito e destino do material (Speight, 2018; Schlumberger, 2022).



**Figura 5:** Esquema da operação SulfaTreat™ (Adaptado de Schlumberger, 2022)

Observa-se pelas reações químicas heterogêneas, que o leito empacotado com SulfaTreat™ acumula enxofre elementar. O enxofre elementar é um composto sólido, estável

e insolúvel em água, a diminuição da capacidade de saturação deve ocorrer por conta da deposição de sólidos bloqueando o acesso aos sítios de ligação.

Um dos maiores diferenciais do SulfaTreat™ é o fato de que a composição do leito não é pirofórico, como eram outros sólidos utilizados no passado, então não há o risco de ignição durante a operação e troca. É um processo previsível, com toxicidade e riscos reduzidos e boa adaptabilidade a variáveis do processo. A empresa oferece suporte para gerenciamento da eficiência, troca de leito e descarte. A operação em si é simples comparada aos processos de alta pressão e oferece remoção de enxofre econômica em níveis que processos em *bulk* não conseguem chegar (Speight, 2018; Schlumberger, 2022).

De acordo com (Schlumberger, 2017), o SulfaTreat™ é empregado, majoritariamente, na depuração e polimento de enxofre de correntes gasosas saturadas de água em plantas que permitam processo em batelada e tenham espaço e logística para troca de leito. Diversas aplicações incluem sistemas de produção inicial, instalações de FPSO, plantas de processamento de gás, plataformas *offshore*, plantas petroquímicas, refinarias, controle de odores, tratamento de gases de exaustão, tratamento de águas residuais, armazenamento de gás, biogás, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e gás de aterro sanitário.

#### 4.4 ALTERNATIVAS

A partir da descrição dos métodos apresentados no tópico anterior (4.3) são feitos os seguintes comentários relacionados à melhoria conceitual dos processos clássicos mencionados:

- No caso das plantas de amina, fez-se a busca por outros solventes que possam ser mais seletivos, eficientes, que necessitem de menos energia para regeneração.
- No caso do leito fixo SulfaTreat™, fez-se a busca por sólidos que permitam regeneração, adsorção física e boa seletividade.
- No caso da recuperação de enxofre, fez-se a busca por técnicas que produzem enxofre elementar usando menos energia e solventes que os processos Claus e Redox.

A seguir são apresentadas alternativas baseadas nos três tópicos, que estão divididas em absorção química e adsorção física, focados em remoção de enxofre e alternativas biológicas, focado em recuperação de enxofre.

## 4.5 ALTERNATIVAS NÃO BIOLÓGICAS EM REMOÇÃO DE H<sub>2</sub>S

### 4.5.1 Absorção Química

#### 4.5.1.1 Líquidos Iônicos (*Ionic liquids* – IIs)

Considerados como “solventes do futuro”, são uma classe de sais orgânicos que são líquidos a temperaturas inferiores de 100 °C ou definidos como apenas líquidos compostos de íons. De maneira geral tem baixa pressão de vapor, alta estabilidade termal, boa condutividade elétrica, ampla janela eletroquímica, não são voláteis e não são inflamáveis. As propriedades físico-químicas variam de acordo com a constituição dos sais, e as frações catiônicas e aniônicas podem ser adaptadas, sintonizadas de acordo com a necessidade e ou intenção da aplicação do líquido iônico. A habilidade de adaptação é interessante para extração de gases ácidos, como H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, com maior eficiência do que os métodos clássicos (Pudi *et al.*, 2022).

#### 4.5.1.2 Solventes eutéticos profundos (*Deep eutectic solvents* – DES)

Descritos como misturas eutéticas binárias e ternárias entre substâncias aceptoras e doadoras de ligação de hidrogênio. Essas misturas possuem ponto de fusão muito abaixo do que os das substâncias puras, o que lhes dão o nome de extremos. Possuem características físico-químicas semelhantes aos líquidos iônicos, inclusive a capacidade de adaptação das misturas dependendo da finalidade. São considerados solventes mais verdes do que líquidos iônicos pois são mais fáceis de produzir, biodegradáveis e mais baratos. Já foram aplicados na captura de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, e amônia, porém para H<sub>2</sub>S ainda não, é um potencial (Pudi *et al.*, 2022).

#### 4.5.1.3 Misturas Híbridas (*Hybrid Blends*)

São misturas formadas entre 2 ou mais tipos de solventes, como por exemplo líquidos iônicos e alcanolaminas. O objetivo é proporcionar melhor desempenho de absorção do que cada um dos constituintes separadamente, aumentar a eficiência da absorção de H<sub>2</sub>S e compostos de enxofre. A empresa Shell possui solventes desse tipo como Sulfinol-M™ – uma mistura de Sulfolano, um solvente desenvolvido pela Shell usado para extração de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> de correntes de gás, MDEA e água. Outros exemplos são Sulfinol-D™ (sulfolano + DIPA + água) da Shell, FlexsorbSE™ (amina estericamente impedida + solvente físico + água) da ExxonMobil, e Amisol™ (alcanolamina + metanol) da Lurgi (Pudi *et al.*, 2022).

#### 4.5.2 Adsorção física

É um processo que depende de vários fatores, como a natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (Nascimento, 2014).

Considerando a remoção de gases ácidos de correntes gasosas de composição aproximadamente conhecida, a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente é um ponto chave para o desenho de um processo. Essa informação pode ser calculada por meio de estudos de equilíbrio em escala laboratorial para a geração de dados termodinâmicos que caracterizam o sistema (Nascimento, 2014).

Como mencionado anteriormente no tópico 4.3.2, a adsorção física gás-sólido é caracterizada por ligações intermoleculares fracas, forças de Wan der Waals, interações hidrofóbicas e interações eletrostáticas. Portanto, para a separação de  $H_2S$  em processos industriais, a adsorção física é preferida, pois o processo é reversível. Se o adsorvente puder ser regenerado, a adsorção é um processo eficiente em termos de energia, pois permite que o adsorvente seja reutilizado várias vezes durante o ciclo de adsorção-dessorção (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).

Um bom adsorvente para  $H_2S$  deve ser um material com estabilidade química e térmica, alta área superficial, boa distribuição do tamanho de poros, seletividade em relação ao  $H_2S$ , além de permitir a modulação da operação com mudanças nas características do sistema como temperatura e pressão (Nascimento, 2014).

Nos últimos anos, numerosos estudos se concentraram no desenvolvimento de adsorventes de baixo custo e alto desempenho para a remoção de  $H_2S$ , particularmente a baixas temperaturas. Nesse sentido, os materiais porosos surgiram como soluções promissoras devido à ampla variedade de possíveis arquiteturas químicas com tamanho de poro ajustável, grande área de superfície e grande volume de poro (Pudi *et al.*, 2022).

Os diferentes adsorventes de  $H_2S$  são classificados em cinco categorias: óxidos metálicos, zeólitas, sorventes à base de carbono, MOFs e materiais compostos. Zeólitas naturais e sintéticas, carvões ativados e óxidos metálicos porosos são os adsorventes convencionalmente utilizados para remoção de  $H_2S$ . Os materiais virgens podem ser cristalinos ou amorfos e porosos ou não porosos, mas podem ser modificados para aumentar sua afinidade pelo  $H_2S$ . A

aplicação de um adsorvente para um processo específico é altamente dependente de sua porosidade, estabilidade estrutural e reutilização (Pudi *et al.*, 2022).

#### 4.5.2.1 Zeólitas sintéticas

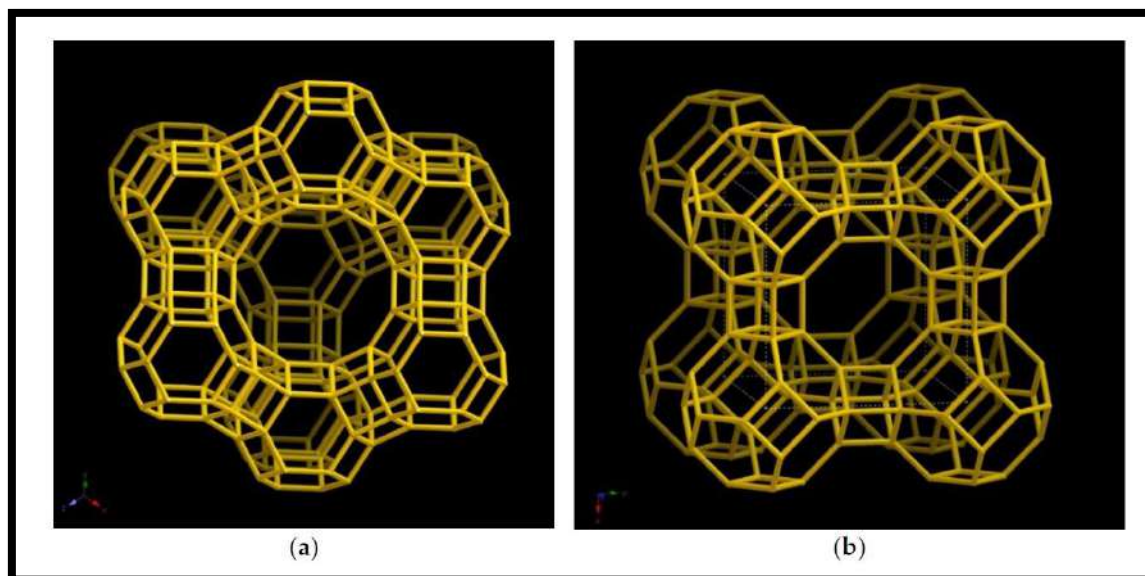
Vários estudos publicados sobre diferentes tipos de zeólitas sintéticas chegaram à conclusão de que a zeólita faujasita 13X (Na-X) e suas derivadas são os melhores adsorventes para a remoção de compostos de enxofre (Pudi *et al.*, 2022).

As zeólitas possuem estruturas tridimensionais sólidas cristalinas formados pela interação sistemática de moléculas tetraédricas de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  representadas pela fórmula da Equação (4):

$$M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O \quad (4)$$

Cátions e moléculas de água são acomodados nos canais e espaços de ligação da estrutura. Onde  $n$  é a valência do cátion,  $x$  representa a relação Al/Si (Alumínio/Silício) e  $y$  a relação da acomodação de moléculas de água (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).

Na célula cristalina de uma zeólita, o átomo de Al (Alumínio) é carregado negativamente e pode ser compensado com cátions como  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$ . As zeólitas possuem poros que permitem a adsorção de moléculas de menor diâmetro, enquanto moléculas de maior diâmetro não conseguem passar por esses poros (Figura 6). Esta é uma propriedade adsorvente atraente para a remoção de impurezas como enxofre de hidrogênio, dióxido de carbono e umidade do gás natural (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).



**Figura 6: Estruturas das zeólitas do tipo Faujasita (a) e Linde tipo A (b) (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022)**

Existem duas principais explicações para a aplicação de zeólitas na separação de  $\text{H}_2\text{S}$ :

- A primeira delas é a distinção das zeólitas de outros minerais é o fato de que sua estrutura química permanece relativamente inalterada ao longo do tempo. Essas estruturas químicas específicas possuem poros que estão na escala nanométrica e parecem funcionar como peneiras moleculares. Mesmo moléculas que são significativamente menores que os poros encontrados em zeólitas têm o potencial de ficarem "presas" dentro desses poros (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).

Diante disso, é possível definir o tipo de zeólita que pode ser empregada determinando primeiro o diâmetro cinético da molécula que deve ser separada. Zeólitas com tamanhos de poro maiores que 0,36 nm, que é o diâmetro cinético do  $\text{H}_2\text{S}$ , têm a capacidade de adsorver  $\text{H}_2\text{S}$  (Tabela 6). A presença de impurezas como  $\text{CO}_2$ , que tem um diâmetro cinético de 0,33 nm, causa uma baixa eficiência de separação devido à adsorção competitiva (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).

- A segunda explicação é que as zeólitas são capazes de adsorver  $\text{H}_2\text{S}$  como resultado do contato com a estrutura polar da zeólita, neste sentido, os poros intracristalinos e canais



das zeólitas são preenchidos com moléculas de H<sub>2</sub>S até o limite de empacotamento de moléculas de H<sub>2</sub>S no interior do espaço confinado formado pela estrutura cristalina porosa. A capacidade de adsorção da zeólita é reestabelecida, modificando as condições do equilíbrio de adsorção em termos de temperatura, pressão ou ambas. Este processo é referido como "regeneração" (Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022).

**Tabela 6: Diâmetro cinético de algumas moléculas (Adaptada de Abdirakhimov; Al-Rashed; Wójcik, 2022)**

Molécula	Diâmetro Cinético Molecular (nm)
NH <sub>3</sub>	0,26
H <sub>2</sub> O	0,28
CO <sub>2</sub>	0,33
N <sub>2</sub>	0,36
O <sub>2</sub>	0,36
SO <sub>2</sub>	0,36
CH <sub>4</sub>	0,38
H <sub>2</sub> S	0,36

#### 4.5.2.2 MOF's (Redes Metalorgânicas)

Os MOFs (*Metal-Organic Frameworks* - Redes Metalorgânicas) são classificados como componentes híbridos orgânico-inorgânicos porosos, constituídos de clusters de óxidos metálicos conectados por ligantes orgânicos (Safaei *et al.*, 2019). São materiais cristalinos com elevada porosidade (até 90% de volume livre), grandes áreas superficiais internas (de 1000 a 10.000 m<sup>2</sup>/g), alta estabilidade térmica e um grau extraordinário de variabilidade tanto para os componentes orgânicos quanto inorgânicos de suas estruturas (Pudi *et al.*, 2022).

Diferentes centros metálicos e ligantes orgânicos são aplicados para produzir MOFs como blocos de construção molecular, resultando em uma flexibilidade adequada para modificar as características físicas e químicas. É possível ajustar esses materiais para ter uma alta seletividade em relação a uma reação química específica (Safaei *et al.*, 2019).

As zeólitas não permitem um controle próximo da funcionalização, forma e tamanho dos poros, ao contrário dos MOFs (Safaei *et al.*, 2019). Alguns MOFs com arquiteturas zeolíticas foram sintetizados com sucesso como *frameworks* híbridos. Entre eles, a chegada dos

*frameworks* de imidazolato zeolítico (ZIFs) ganhou atenção considerável recentemente (Chen *et al.*, 2014). Desde que esses ZIFs possuam simultaneamente as características de ambos, MOFs e zeólitas, não é surpreendente que os ZIFs geralmente exibam propriedades que combinam os benefícios de ambos, como áreas de superfície ultra altas, microporos unimodais, alta cristalinidade, abundância de funcionalidades e estabilidades térmicas e químicas excepcionais, o que faz dos ZIFs uma promessa grande em muitos campos de aplicação, incluindo catálise, separação e sensores (Chen *et al.*, 2014).

Isso torna os MOFs candidatos ideais para aplicações potenciais como meios de armazenamento de componentes (hidrogênio, metano etc.) em infraestrutura de energia sustentável e como adsorventes de alta capacidade ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  etc) para atender diversas necessidades de separação. Como resultado, os MOFs estão gradualmente ganhando popularidade como adsorventes para  $\text{H}_2\text{S}$  (Pudi *et al.*, 2022).

## 4.6 ALTERNATIVAS BIOLÓGICAS EM REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE $\text{H}_2\text{S}$

### 4.6.1 Biofiltro

A biofiltração é frequentemente usada para remoção de odor ( $\text{H}_2\text{S}$  sendo suspeito principal) na indústria de tratamento de águas residuais. Um reator de biofiltração é um biorreator de leito fixo empacotado e resumidamente funciona de maneira que a corrente gasosa e/ou aquosa que se deseja “limpar” entra pela parte de baixo do vaso e encontra o material empacotado onde o contaminante é fixado e então na parte de cima é coletada a corrente sem contaminante (Figura 7). O material empacotado pode ser lascas de madeira, turfa, lodo granulado, alginato de cálcio contendo células, entre outros. Serve como suporte para o crescimento de bactérias consumidoras de  $\text{H}_2\text{S}$ , o seu metabolismo é preservado pelo meio nutritivo irrigado no vaso, entradas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{O}_2$  e pela presença de  $\text{H}_2\text{S}$ . O biofilme absorve e consome o  $\text{H}_2\text{S}$  transferida corrente de entrada e a metabolização transforma em compostos reduzidos de enxofre (Pudi *et al.*, 2022).

### 4.6.2 Filtro Percolador

Este sistema segue o mesmo princípio do reator de biofiltração, com algumas diferenças. O material empacotado é inerte como pedras de vulcão, estruturas plásticas, espuma de poliuretano, cerâmica, PVC, PET, entre outros. Isso implica que as bactérias devem ser inoculadas no vaso, já que não há matéria orgânica como lodo presente. O meio nutritivo para

o crescimento do biofilme, além de estar presente no vaso na partida, é continuamente gotejado sobre o meio reacional. A fonte do meio de cultivo gotejado é externa ao vaso e não possui células (Figura 7) (Pudi *et al.*, 2022).

Apesar dessas diferenças, o escopo de funcionamento é semelhante ao do biofiltro: a corrente contaminada entra pela parte de baixo do vaso, preenche o vaso, transfere  $\text{H}_2\text{S}$  para o biofilme e é colhida na parte de cima com menor concentração de contaminantes do que a entrada. As bactérias imobilizadas na coluna empacotada metabolizam o  $\text{H}_2\text{S}$ , transformando em compostos de enxofre mais simples e sem odor (Pudi *et al.*, 2022).

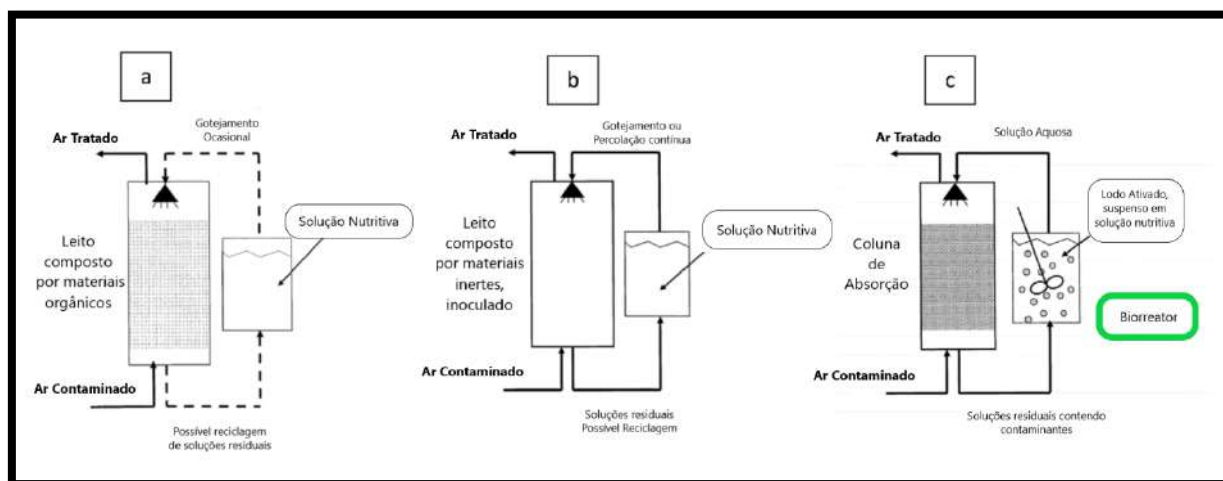
#### 4.6.3 Bio Depurador

Ao contrário da biofiltração, a biodepuração acontece em duas etapas principais. Na primeira etapa, a remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  de uma corrente gasosa e/ou aquosa atrás de um processo físico onde duas correntes de saída são formadas, uma coletada sem o contaminante e a segunda corrente de saída contendo  $\text{H}_2\text{S}$  e/ou  $\text{HS}^-$ . Já a segunda etapa, a corrente rica em enxofre é encaminhada a um biorreator onde microrganismos metabolizam o enxofre, promovendo a degradação do  $\text{H}_2\text{S}$  (Figura 7) (Pudi *et al.*, 2022).

É um processo comumente utilizado para remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de correntes gasosas, principalmente em plantas de produção de biogás. Já existem sistemas de bio depuração comerciais disponíveis:

- Sulfothane™: Uma solução da empresa Veolia desenvolvida para dessulfurização de biogás. De acordo com o site da empresa, o produto Sulfothane™ pode tratar fluxos de gás contendo até 50.000 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ . É utilizada uma coluna purificadora operada em modo contracorrente, o que resulta em alta eficiência de remoção  $\text{H}_2\text{S}$ . O processo reduz o odor, toxicidade e corrosividade do biogás, sem diluição com ar devido a uma rigorosa separação de biogás e etapas de aeração.
- SulfurexBR™: Uma solução da empresa DMT aplicada nas indústrias de produção de biogás provenientes de estrume de gado, agricultura e aterros sanitários. De acordo com o site da empresa, o  $\text{H}_2\text{S}$  do biogás é absorvido por uma solução cáustica e convertido em hidrossulfeto de sódio ( $\text{NaHS}$ ). Esta corrente cáustica saturada flui para o biorreator, onde baixas concentrações de oxigênio dissolvido ativam as bactérias para converter  $\text{NaHS}$  em enxofre elementar.

- THIOPAQ™: Uma solução da empresa *Paques*, para “atender aos requisitos rigorosos de qualidade do gás com profunda remoção de sulfeto de hidrogênio” (Paques, 2021). De acordo com a empresa, a absorção de  $\text{H}_2\text{S}$ , no depurador, sob condições ligeiramente alcalinas (pH 8-9) permite uma reação química com íons de hidróxido. O hidróxido usado no depurador é regenerado no biorreator. O sistema obtém uma eficiência muito alta na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , excedendo 99,5% (Paques, 2021).
- THIOPAQ O&G™: Uma solução da empresa *Pagell*, uma joint venture 50/50 entre *Paques* e *Shell Global Solutions*. De acordo com a empresa, o processo remove  $\text{H}_2\text{S}$  de fluxos de baixa, média e alta pressão em operações de tratamento direto, é facilmente instalado para tratamento indireto, corre a jusante de unidades de amina, Claus e membrana para limpeza de emissões e recuperação de enxofre. O sistema THIOPAQ O&G™ produz gás tratado que atende a uma especificação típica de saída de  $\text{H}_2\text{S}$  de 4 ppm ou menos e é regulado por um controlador lógico programável (PLC), que monitora pH, condutividade, temperatura, demanda e muitos outros parâmetros (Schlumberger, 2025).

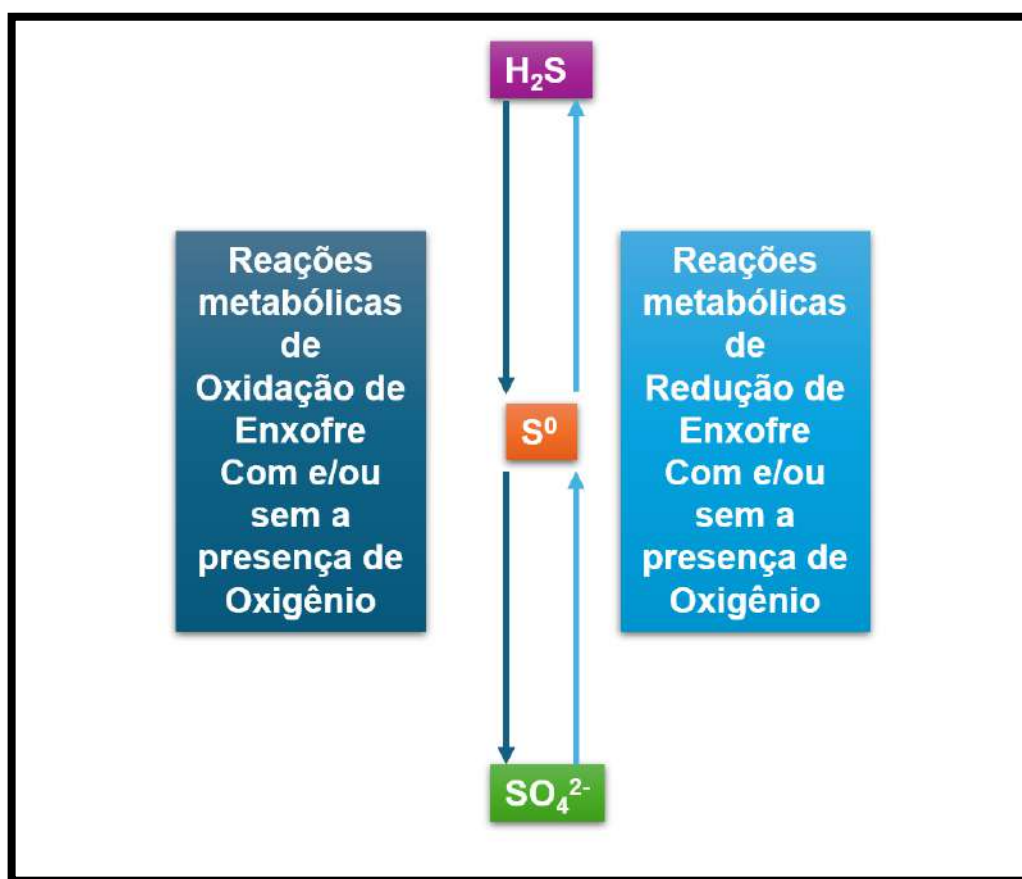


**Figura 7: Visão esquemática de reatores de biofiltração para purificação de ar: a) biofiltro, b) filtro percolador, c) biodepurador. (Adaptada de Pudi *et al.*, 2022)**

#### 4.6.4 Microrganismos e oxidação de $\text{H}_2\text{S}$

O elemento químico enxofre (S) é de extrema importância para todos os organismos pois faz parte estrutural de aminoácidos essenciais como cisteína e metionina. Dessa forma, integrante do cerne das funções metabólicas e arcabouços celulares. Além disso, compostos de enxofre são cofatores de enzimas e integram cadeias lipídicas, seus diferentes estados de oxidação compõem o ciclo biogeoquímico do enxofre (sulfato, sulfeto, sulfito e enxofre elementar) (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

O ciclo do enxofre descreve uma série de reações de assimilação e liberação de compostos de enxofre que acontecem na natureza. Os microrganismos capazes de metabolizar os diferentes estados de oxidação do enxofre (Figura 8), fazem parte do ciclo do enxofre, atuando na decomposição de seres vivos e assimilação de enxofre nas plantas (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).



**Figura 8:** Esquema da direção das reações de oxidação e redução dos microrganismos do ciclo do enxofre (Elaboração própria)

O  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{HS}^-$  ou  $\text{S}_2^{2-}$ , é a forma mais negativa dos estados de oxidação do enxofre, os microrganismos que o metabolizam fazem reações de oxidação, levando o enxofre a estados mais positivos/reduzidos como  $\text{S}^0$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

Existe uma variedade singular de microrganismos capazes de oxidar  $\text{H}_2\text{S}$ . Pode-se analisar o metabolismo dos organismos descritos nas referências consultadas (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012) de maneira generalizada através da fonte de energia e fonte de carbono necessárias para sobrevivência e perpetuação das espécies, com objetivo de entender onde são encontrados e como podem ser aplicados em bioprocessos:

- **Fonte de Energia:** Os organismos podem obter energia através da oxidação de moléculas orgânicas e inorgânicas, sendo quimiorganotróficos e quimiolitotróficos respectivamente por utilizar energia química. Também podem utilizar a energia solar para o catabolismo, sendo fototróficos (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).
- **Fonte de Carbono:** Independentemente da fonte de energia, química ou luminosa, todos os organismos necessitam de carbono para constituir todo o material celular. Se a fonte do carbono celular é de material orgânico, então são heterotróficos. Se a fonte do carbono celular é  $\text{CO}_2$ , então são autotróficos (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

Estes microrganismos existem há milhares de anos na crosta terrestre e podem ser encontrados em fontes naturais de enxofre como em fossas marítimas, onde há liberação de  $\text{H}_2\text{S}$  de vulcões, e onde há produção de elementos reduzidos de enxofre por outros microrganismos, como no solo e no esgoto (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

O enxofre e seus compostos reduzidos fazem parte do metabolismo de microrganismos quimiolitotróficos, como fonte energia a partir de moléculas inorgânicas, e de microrganismos fototróficos, como doadores de elétrons reduzindo o  $\text{CO}_2$  na reação de assimilação de carbono no processo da fotossíntese não geradora de  $\text{O}_2$  (anoxigênica) (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

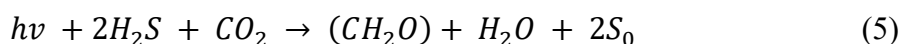
Estudos genéticos destes microrganismos indicam que a tanto a fotossíntese anoxigênica quanto o catabolismo a partir de compostos de enxofre precedem a origem da fotossíntese oxigênica e do catabolismo a partir de moléculas orgânicas (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

#### 4.6.4.1 Microrganismos fototróficos oxidantes de H<sub>2</sub>S

As bactérias sulfurosas verdes e púrpuras são microorganismos fotoautotróficos. Sua fonte de energia é a luz (não necessariamente solar) e sua fonte de carbono, CO<sub>2</sub>. Fazem fotossíntese anoxigênica, quando não há produção de O<sub>2</sub>, e utilizam o H<sub>2</sub>S como doador de elétrons (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

Podem ser encontradas em ambientes aquáticos iluminados, anóxicos, próximos de onde há emissão de H<sub>2</sub>S por outros microrganismos, como lagos, ou por fontes geoquímicas como fontes termais, vulcões submarinos e fossas marinhas. Algumas espécies são extremófilas, suportam altas temperaturas e/ou alta salinidade e/ou alta alcalinidade (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

Sua coloração verde ou púrpura se dá por conta dos pigmentos que absorvem os comprimentos de onda para fotossíntese, esses são bem sensíveis à luz e dessa forma estas bactérias podem ser encontradas em locais com baixa luminosidade (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012). Possuem duas vias enzimáticas principais e distintas de assimilação de CO<sub>2</sub>. No entanto, a finalidade reacional dos compostos de enxofre é similar. As reações de oxidação de enxofre destes microrganismos autotróficos são representadas pelas Equações (5) e (6) (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).



Nota-se que a oxidação do H<sub>2</sub>S acontece sem presença de oxigênio (Equações 5 e 6). O enxofre elementar produzido, insolúvel em ambiente intracelular e na água, é estocado em grânulos, que pode ser oxidado para sulfato quando há menor concentração de sulfeto (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

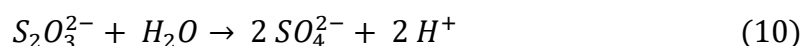
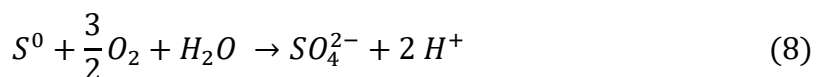
As bactérias sulfurosas púrpuras que estocam grânulos de enxofre dentro das células pertencem à família Chromatiaceae, incluindo os gêneros *Chromatium* e *Thiocapsa*. As bactérias sulfurosas púrpuras que estocam grânulos de enxofre fora das células pertencem à família Ectothiorhodospiraceae, incluindo os gêneros *Ectothiorhodospira* e *Halorhodospira*. As bactérias sulfurosas verdes, de maneira geral, depositam grânulos de enxofre fora das células, como as espécies *Chlorobaculum tepidum*, *Chlorochromatium*, *Chlorobium limicola*, *Chlorobium clathratiforme* e o gênero *Chlorobium* (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

#### 4.6.4.2 Microrganismos Quimiolitotróficos oxidantes de H<sub>2</sub>S

As bactérias e arqueas oxidantes de H<sub>2</sub>S são microorganismos quimiolitotróficos, sua fonte de energia é a oxidação de compostos inorgânicos e sua fonte de carbono, CO<sub>2</sub>. A utilização de compostos reduzidos de enxofre como doadores de elétrons é o estilo de vida metabólico principal e/ou facultativo de muitos desses microrganismos. Os compostos reduzidos de enxofre mais comuns são: sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), enxofre elementar (S<sup>0</sup>), tiosulfato (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>), sulfito (SO<sub>3</sub><sup>3-</sup>) e compostos orgânicos de enxofre (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

Podem ser encontradas em sedimentos marinhos, ambientes aquáticos oxigenados, próximos de onde há emissão de H<sub>2</sub>S por outros microrganismos, como lagos ou por fontes geoquímicas como fontes termais (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

Existem diversas vias enzimáticas para conservar energia e ainda diversas possibilidades de substratos utilizados nas reações catabólicas das bactérias e arqueas quimiolitotróficas que utilizam compostos de enxofre. As reações de oxidação de compostos reduzidos de enxofre destes quimiolitotróficos são representadas pelas Equações (7), (8), (9) e (10) (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).



Nota-se que a oxidação do H<sub>2</sub>S acontece em etapas e com a presença de oxigênio (Equações 7,8,9 e 10). Quando há alta disponibilidade de sulfeto, algumas espécies produzem enxofre elementar como estoque de elétrons. O enxofre elementar é insolúvel e rapidamente oxidável na presença de O<sub>2</sub> e concentração limitante de sulfeto (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012). Também há produção de prótons na oxidação do enxofre elementar (Equação 8) e tiosulfato (Equação 10), resultando na acidificação do meio, algumas espécies evoluíram para serem acidófilas (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

A diversidade morfológica e fisiológica entre esses microrganismos é extensa. Podem ser aeróbios obrigatórios ou facultativos, quimiolitotróficos obrigatórios ou facultativos, podem depositar grânulos de enxofre elementar dentro ou fora das células, os tamanhos variam de 1



até 750 micrômetros (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012). As arqueas do filo Crenarchaeota e as bactérias dos gêneros *Thiobacillus*, *Acidithiobacillus*, *Achromatium*, *Thiothrix*, *Beggiatoa*, *Thiomargarita*, *Thioploca*, *Thiovulum* e *Sulfurimonas* estão entre os microrganismos quimiolitotróficos oxidantes de  $H_2S$  mais conhecidos (Madigan *et al.*, 2018; Tortora *et al.*, 2012).

Nos processos biológicos comerciais citados no tópico 4.6.3, como o THIOPAQ O&G™, o gênero citado como presente nos biorreatores e filtros percoladores é o *Thiobacillus*, o gênero mais estudado entre os quimioautotróficos. As espécies presentes nessas soluções comerciais devem depositar grânulos fora das células, visto que há produção de enxofre elementar.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em atendimento ao objetivo do trabalho, a busca de uma solução tecnologicamente disponível para tratamento de sulfeto de hidrogênio em navios FPSO no Brasil que atenda às expectativas mundiais de implantação de processos mais sustentáveis, o processo THIOPAQ O&G™ parece ser candidato mais realista dentro do contexto da pesquisa.

A fabricante, *Paqell*, indica que esse processo une tanto a remoção de  $H_2S$  quanto a recuperação de enxofre. Dessa forma, este capítulo se inicia com uma análise mais aprofundada do material disponível na literatura sobre o THIOPAQ O&G™ com a finalidade de apontar pontos fortes e fracos perante o desafio de operação em um navio FPSO.

Os outros métodos alternativos de absorção química e adsorção física citados neste trabalho não estão disponíveis em formato de produto para aplicação em engenharia, no entanto apresentam potencial promissor.

### 5.1 SOLUÇÃO POR ROTA BIOLÓGICA COMERCIALMENTE DISPONÍVEL

#### 5.1.1 THIOPAQ O&G™

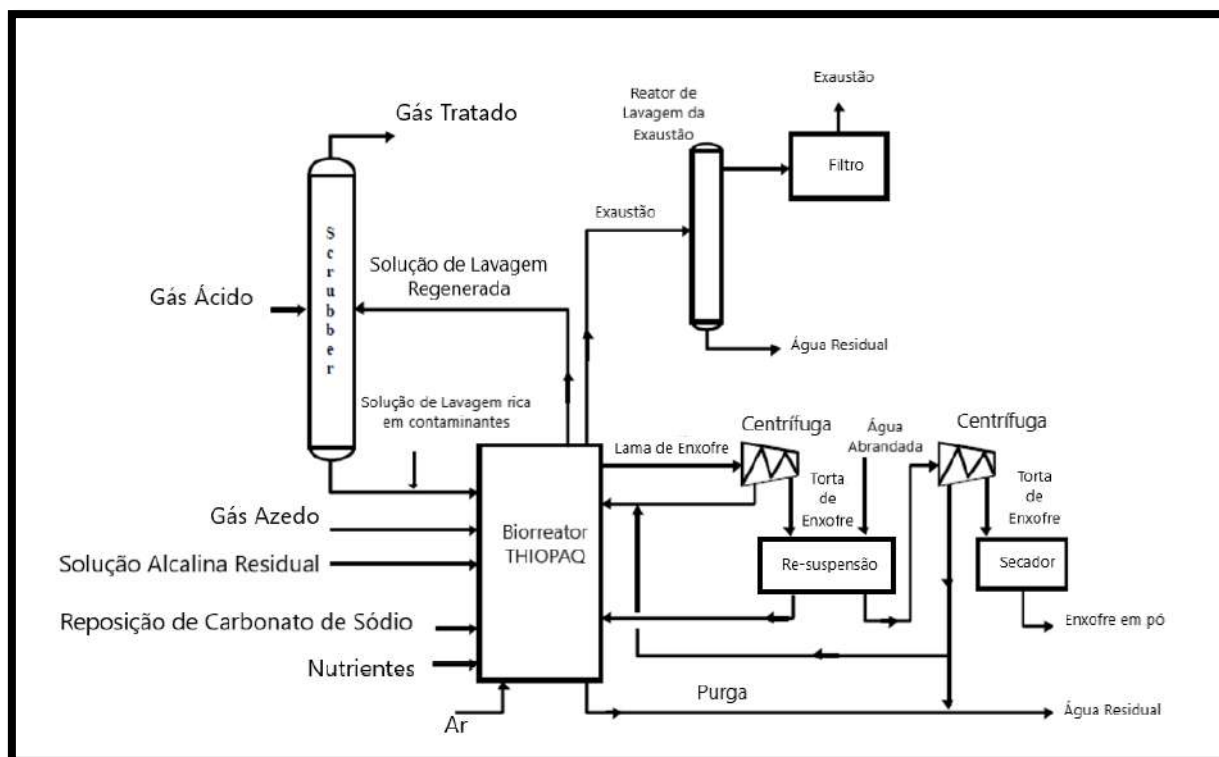
O processo THIOPAQ™, licenciado pela empresa *Paques*, foi inicialmente desenvolvido para tratar águas residuais e biogás. O processo THIOPAQ O&G™, licenciado pela *Paqell*, joint-venture entre *Shell* e *Paques*, é um desdobramento destinado ao tratamento de gás em alta pressão e resíduos da indústria do petróleo. Ambos os processos integram purificação de gás sulfídrico com recuperação de enxofre em uma unidade.

Em síntese, o processo THIOPAQ O&G™ se propõe a remover e recuperar H<sub>2</sub>S de correntes de gás natural utilizando um biodepurador. A remoção de H<sub>2</sub>S de correntes gasosas é feita em uma unidade de lavagem cáustica e a recuperação de enxofre é feita em um biorreator.

Os *inputs* aceitos pelo sistema são correntes gasosas em alta até baixa pressão (1 até 75 bar), contendo até 100% v/v de H<sub>2</sub>S. O produto da lavagem cáustica é uma corrente de gás tratado, gás doce. O produto do processo biológico é o enxofre elementar (Figura 9) (Benschop *et al.*, 2002).

A corrente de entrada e os produtos são semelhantes aos métodos clássicos de processamento de H<sub>2</sub>S, este fato emerge como uma vantagem em relação a alternativas existentes e em fase de desenvolvimento.

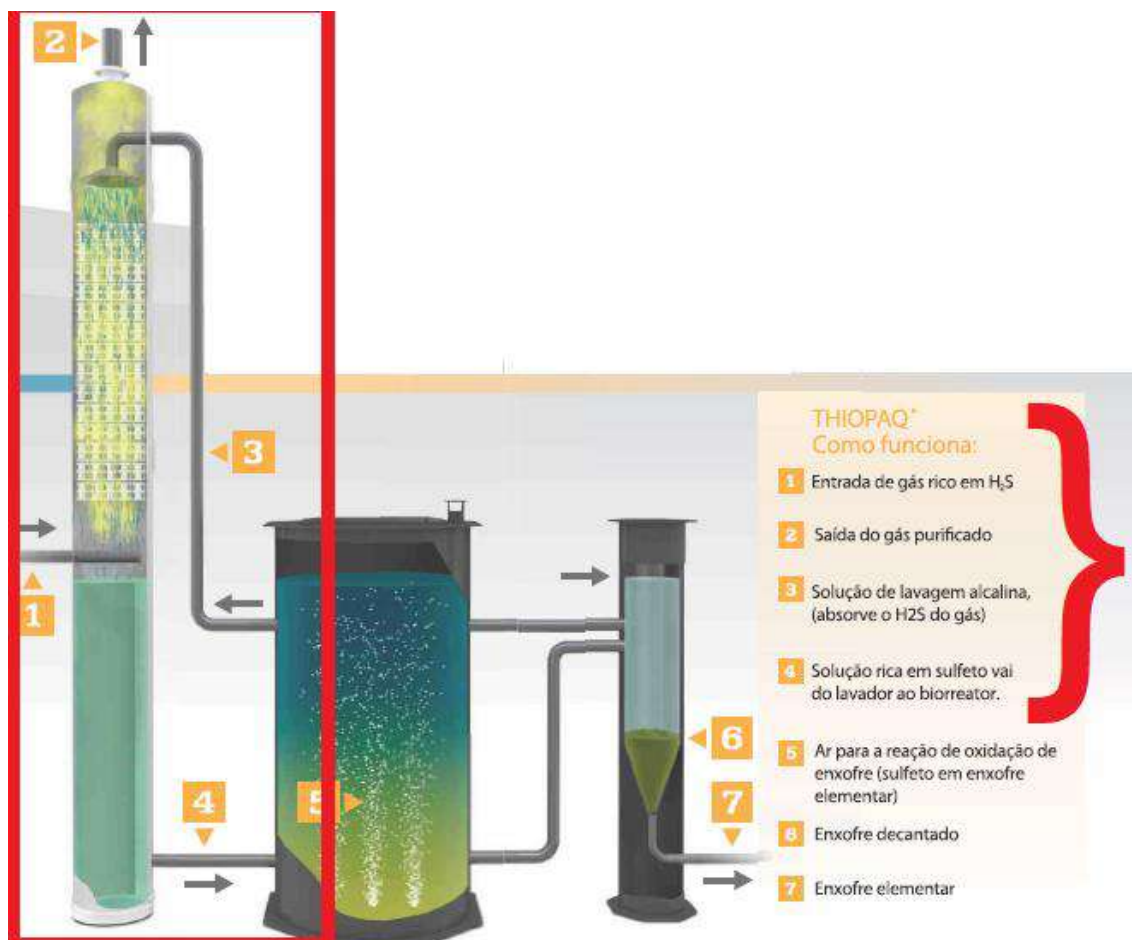
A tecnologia THIOPAQ O&G™ já está presente em diferentes plantas de processamento de gás no mundo. Nos EUA, na *Citation Oil & Gas Corporation*, gás ácido contendo 4% H<sub>2</sub>Sv/v (40.000 ppmv) é tratado, tendo concentração de saída 0-2 ppm H<sub>2</sub>S. No Canadá, no *Bantry Project*, gás ácido de alta pressão (13,5 bar) contendo 2000 ppmv H<sub>2</sub>S é tratado, com concentração de saída esperada 4 ppmv H<sub>2</sub>S e medida  $\leq 0,2$  ppmv H<sub>2</sub>S. No Egito, na *AMOC Project*, (Figura 9) gás ácido contendo 3,09 wt% H<sub>2</sub>S (30.900 ppmw) é tratado, tendo concentração de saída 3ppmw H<sub>2</sub>S (Benschop *et al.*, 2002).



**Figura 9: Diagrama de blocos da planta THIOPAQ O&G™ implementada pela AMOC (Alexandria Mineral Oil Company) (Adaptado de Benschop *et al.*, 2002)**

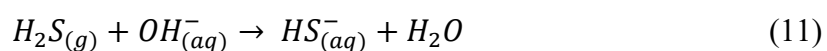
#### 5.1.1.1 Descrição do processo THIOPAQ O&G™

De acordo com o esquema da *Paques* (Figura 10), a torre de lavagem recebe o gás ácido na parte de baixo (corrente 1 da Figura 10) e a solução de lavagem alcalina pelo topo (corrente 3 da Figura 10) de modo que se encontram em correntes de sentido contrário dentro o comprimento do vaso. O contato do gás com a solução promove a solubilização do  $H_2S$ . Esta solução de bissulfeto de sódio ( $HS^-Na^+$ ) é coletada na parte inferior da torre e levada para etapa de recuperação em enxofre (corrente 4 da Figura 10). Dependendo da pressão da corrente de gás ácido, a solução rica em bissulfeto é encaminhada para um vaso flash ou diretamente para o biorreator.



**Figura 10:** Esquema ilustrado do funcionamento do THIOPAQ (Adaptado de Paques, 2021)

De acordo com Benschop *et al* (2002), a reação química simplificada é representada pela Equação (11).



Esta reação ocorre em pH 8-9.

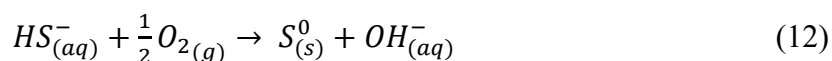
A solução de lavagem é regenerada no processo de recuperação de enxofre e levada de volta à torre de lavagem (corrente 3 da Figura 10).

O gás que passa pela torre lavagem é chamado de gás tratado/purificado e sai pelo topo da torre (corrente 2 da Figura 10).

A conversão de enxofre da corrente 4 da Figura 10 acontece pela ação metabólica das bactérias do gênero *Thiobacilli*, a eficiência pode chegar a 99,9%. De acordo com a Paqell, o

processo THIOPAQ O&G™, atende às especificações de recuperação de enxofre do processo Claus (Benschop *et al.*, 2002).

O biorreator opera com ampla faixa de pressão (1 até 75 bar), temperatura ambiente (25-40°C) e entrada controlada de ar. As bactérias *Thiobacillus spp.* do sistema não são geneticamente modificadas e seu metabolismo natural leva ao consumo dos íons bissulfeto e excreção de enxofre elementar, que é separado da solução circulante. O processo produz íons hidróxido que regeneram (corrente 3 da Figura 10) a solução cáustica usada na etapa de lavagem, o que reduz o consumo de soda cáustica (Benschop *et al.*, 2002). A reação simplificada de oxidação de enxofre no biorreator é representada pela Equação (12).



As partículas de enxofre são depositadas na camada externa dos microrganismos, mantidas em suspensão por um biopolímero destas mesmas células, que torna a aparência do meio reacional leitosa e impede o entupimento das saídas (Benschop *et al.*, 2002). O enxofre elementar pode ser recuperado por meio do uso de campo centrífugo (centrifugação ou hidrociclonação) e concentrado a 60% p/p de matéria seca. Esta suspensão pode ser usada diretamente para fins agrícolas ou como matéria-prima para produção de ácido sulfúrico e outros compostos de enxofre.

O processo Claus tem como produto enxofre líquido e então uma pasta de enxofre elementar em estado sólido. Como citado no tópico 4.2.2, as etapas de Claus envolvem operações de alta temperatura e produção de gases tóxicos como o SO<sub>2</sub>. A recuperação de enxofre por meio biológico apresenta diversas vantagens em relação ao processo Claus pois opera em temperatura ambiente e pressão atmosférica, necessitando de menos energia e oferecendo menor risco laboral. A conversão metabólica no biorreator ocorre no passo do metabolismo primário, o gênero *Thiobacilli* utiliza H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup>/ S<sub>2</sub><sup>-</sup> como fonte de energia para o crescimento, então o produto enxofre elementar será preferencialmente gerado, dentro das condições adequadas do meio.

As informações que estão disponíveis pela empresa não são suficientes para a elaboração de uma análise mais profunda das etapas do projeto do processo, como dimensionamento de biorreator e torre de lavagem. Não há informações suficiente sobre: a concentração da solução de lavagem; a altura; design e volume da torre de lavagem; as vazões de entrada e saída do gás ácido; a vazão de entrada da solução de lavagem; a vazão de saída da

solução de lavagem com enxofre; o tempo de residência; a temperatura; a pressão; a altura, design e volume do biorreator; a composição do meio; a vazão de entrada do meio; a vazão de entrada de ar; a vazão de saída de enxofre elementar; se há reciclagem de células; a faixa de composição da corrente de gás ácida; entre outras variáveis.

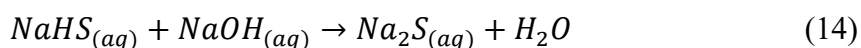
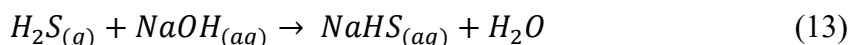
Apesar das limitações de dados, análises comparativas podem ser realizadas. Sobre a recuperação de enxofre através da biorreação, existem na literatura artigos como Lohwacharin; Annachhatre (2010) e Hou *et al.* (2018) com experimentos e condições parecidas com as reportadas pela empresa, no entanto esse trabalho não irá usá-los para análise, pois não há dados da biorreação do TO&G (THIOPAQ O&G™) para comparação e os processos biológicos de maneira geral são de natureza distinta dos processos clássicos de recuperação de enxofre na indústria de petróleo citados neste trabalho, como Claus e Redox.

Pode-se, no entanto, analisar os fenômenos envolvidos no processo de lavagem cáustica clássica, já que é um método de absorção química, fenômeno já citado no tópico 4.3.1. É uma tecnologia usada em diferentes indústrias há anos para remover H<sub>2</sub>S e outros gases ácidos (por exemplo CO<sub>2</sub>) de correntes gasosas.

#### 5.1.1.2 Lavagem Cáustica

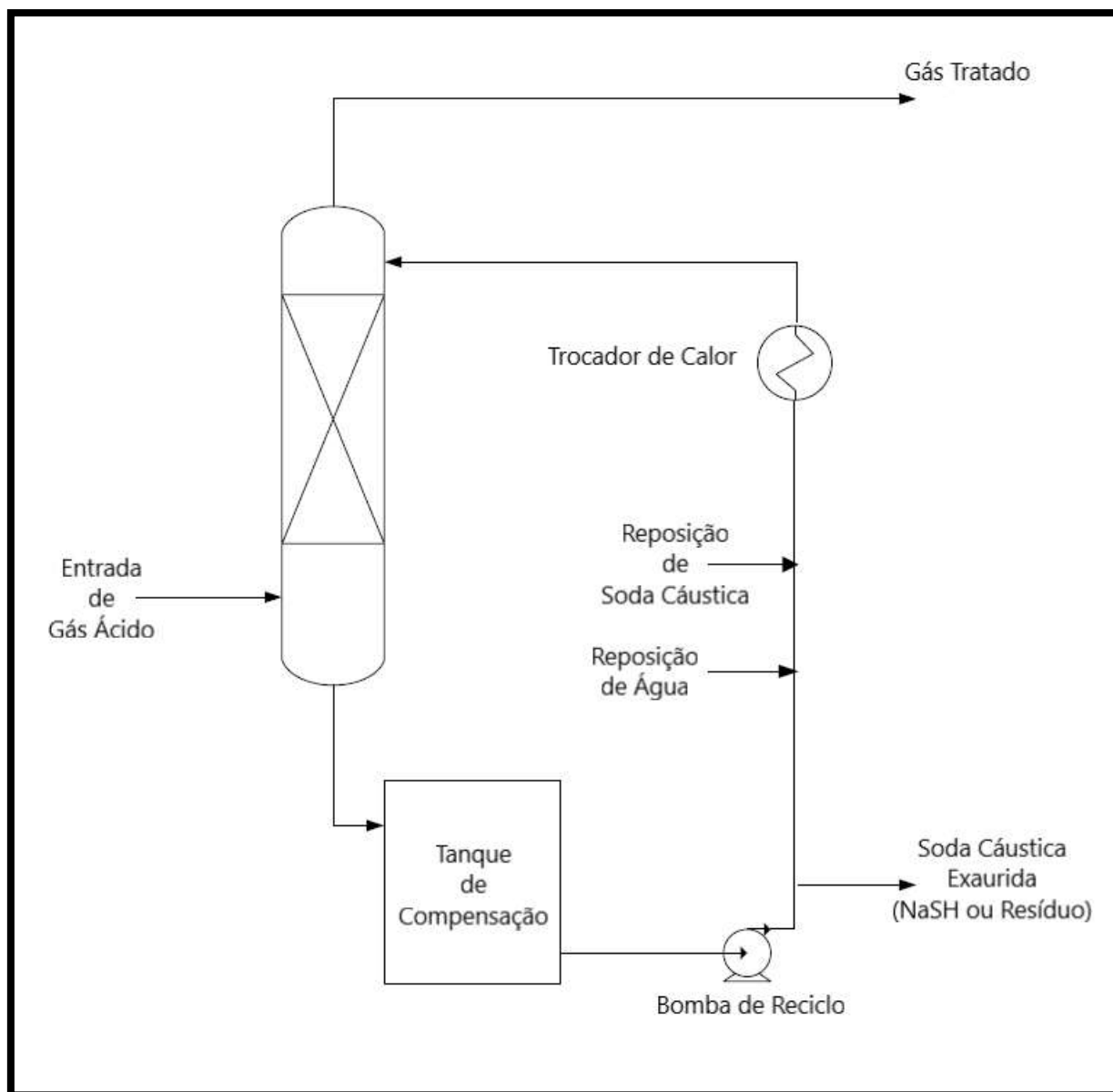
A *Paqell* não disponibiliza as reações completas da etapa de lavagem cáustica, mas cita que é usado hidróxido de sódio e o produto bissulfito de sódio é levado ao biorreator.

A literatura indica que a lavagem cáustica clássica para remoção de H<sub>2</sub>S de correntes gasosas é feita com hidróxido de sódio, as reações se dão pelas Equações (13) e (14).



Na lavagem cáustica clássica, o hidróxido de sódio não é recuperado (Figura 11). A formação de bissulfito de sódio como produto é a mais desejável pois pode ser vendido e gasta menor quantidade de NaOH para ser neutralizado do que o sulfito de sódio, como na reação 14.

A reação 14 não é aplicável para operação THIOPAQ O&G™ e não foi citada em nenhuma fonte consultada, mas é plausível que aconteça caso a relação pH e concentração de H<sub>2</sub>S esteja desbalanceada.



**Figura 11: Diagrama de blocos de um processo simples de lavagem cáustica (Adaptado de Mamrosh; McIntush; Fisher, 2014)**

No biorreator, NaOH é regenerado e levado de volta para a lavagem, o que é um ponto importante em relação à lavagem clássica onde a soda não é regenerada. Por conta do gasto do reagente, a lavagem cáustica clássica é geralmente implementada como uma etapa de polimento, depuração de correntes gasosas ácidas. No entanto, pode ser implementada em operações com produção de até 10ton/d de enxofre caso o pH seja moderado e o produto NaSH seja de alta qualidade para venda (Mamrosh; McIntush; Fisher, 2014).

É citado pela *Paquell* que há perda de sódio nos efluentes do biorreator, no fluxograma da Figura 9, há indicação de corrente de recuperação de compostos com sódio para o biorreator. Não há informação das concentrações, não há como analisar a relação entre consumo, recirculação e perda de sódio pelo processo. Espera-se que a perda seja baixa para não influenciar muito no custo do processo e adaptabilidade de implementação da planta como um todo.

#### 5.1.1.2.1 Temperatura e Pressão

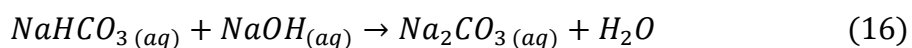
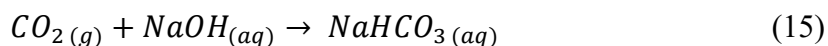
A reação de absorção do  $H_2S$  em solução alcalina (reação 13) é exotérmica, aproximadamente  $-14$  kcal/mol. A lavagem cáustica clássica precisa de regulação de temperatura, geralmente feita pelo resfriamento da solução alcalina circulante, buscando manter a temperatura de operação constante (Mamrosh; Mcintosh; Fisher, 2014).

A *Paquell* não informa a temperatura de operação de lavagem, se há resfriamento e em qual etapa estaria o resfriador. No entanto, se sabe que com o aumento de temperatura, a solubilização do  $H_2S$  na solução de lavagem fica cada vez mais difícil.

#### 5.1.1.3 Equilíbrio termodinâmico na presença de $CO_2$

A composição do gás proveniente das bacias de petróleo muda de acordo com a localização e método de produção. Além do  $H_2S$ , o  $CO_2$  é um contaminante ácido poluente causador do efeito estufa, sua presença no gás natural em quantidades consideráveis diminui o poder calorífico do gás natural e, portanto, este contaminante deve ser removido.

Se tratando de lavagem cáustica clássica, se há  $CO_2$  e  $H_2S$  presentes na corrente gasosa a ser pré-tratada, a remoção de  $H_2S$  se torna mais complicada. O  $CO_2$  também é absorvido pela solução alcalina de acordo com as reações representadas pelas Equações (15) e (16):



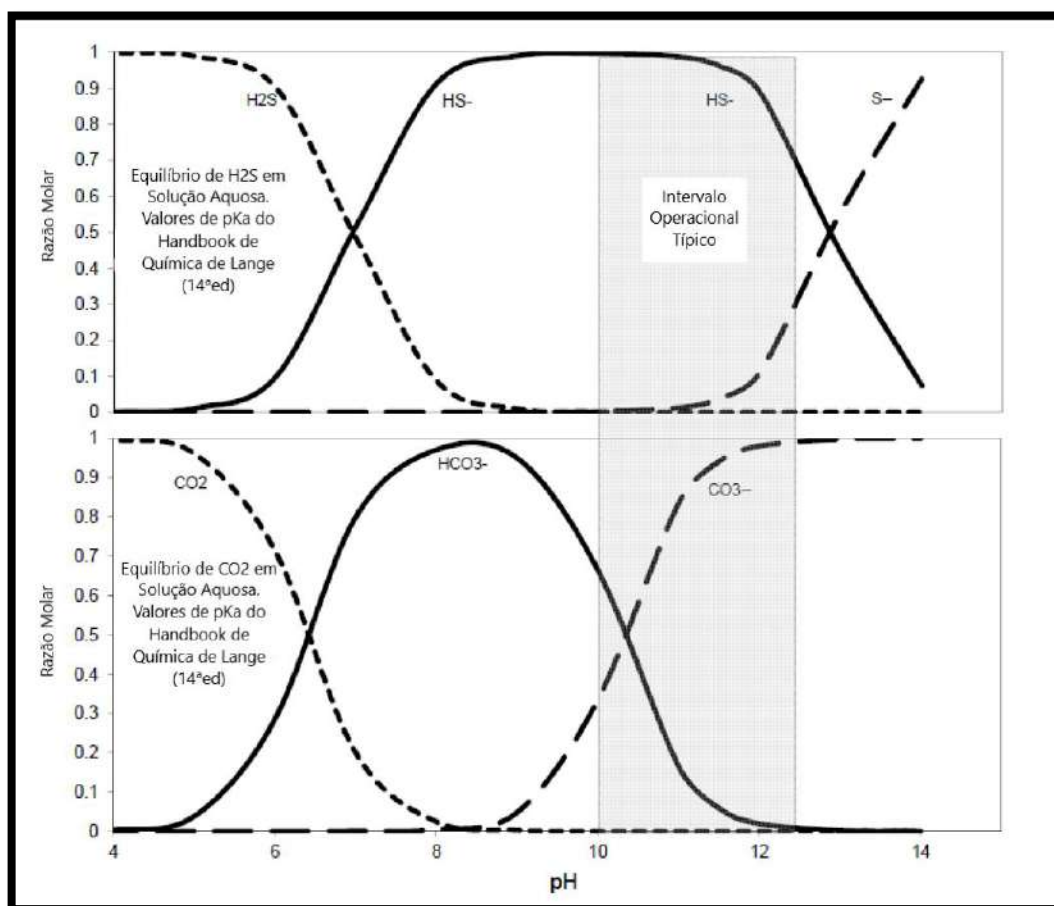
A presença de  $CO_2$  na corrente gasosa torna o consumo geral de  $NaOH$  na lavagem cáustica maior em relação a uma corrente semelhante somente com  $H_2S$  como contaminante ácido, tornando o processo mais oneroso. Além disso, os sais de bicarbonato precipitam com facilidade e podem causar entupimentos e danos aos equipamentos e tubulações.



A eficiência da solubilização das espécies e formação de sais é influenciada pelo pH da solução de lavagem, alterando o equilíbrio das diferentes espécies presentes (de acordo com o pKa medido em água a 25°C).

No intervalo de pH entre 10 e 14 (Figura 12), há prevalência das espécies  $\text{HS}^-$  (bissulfeto) e  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato). Este intervalo é escolhido para a operação da lavagem cáustica clássica por conta da diminuição da presença de espécies que possam causar precipitação, o bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e o sulfeto ( $\text{S}^{2-}$ ) (Mamrosh; McIntush; Fisher, 2014).

É relatado que os sais de bicarbonato são muito difíceis de limpar, mesmo com aumento da temperatura. Os sais de sulfeto são um pouco mais fáceis. Independente disso, ambos causam entupimento, diminuição da eficiência do processo e maior número de interrupções para limpeza e troca de peças (Mamrosh; McIntush; Fisher, 2014).



**Figura 12: Equilíbrio das espécies de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  de acordo com pH (Adaptado de Mamrosh; McIntush; Fisher, 2014)**

A Paqell relata que o pH de operação da lavagem cáustica do THIOPAQ O&G™ é “levemente alcalino”, entre 8 e 9 (Paqell, 2011) Pode-se observar que é uma faixa onde o  $\text{HS}^-$

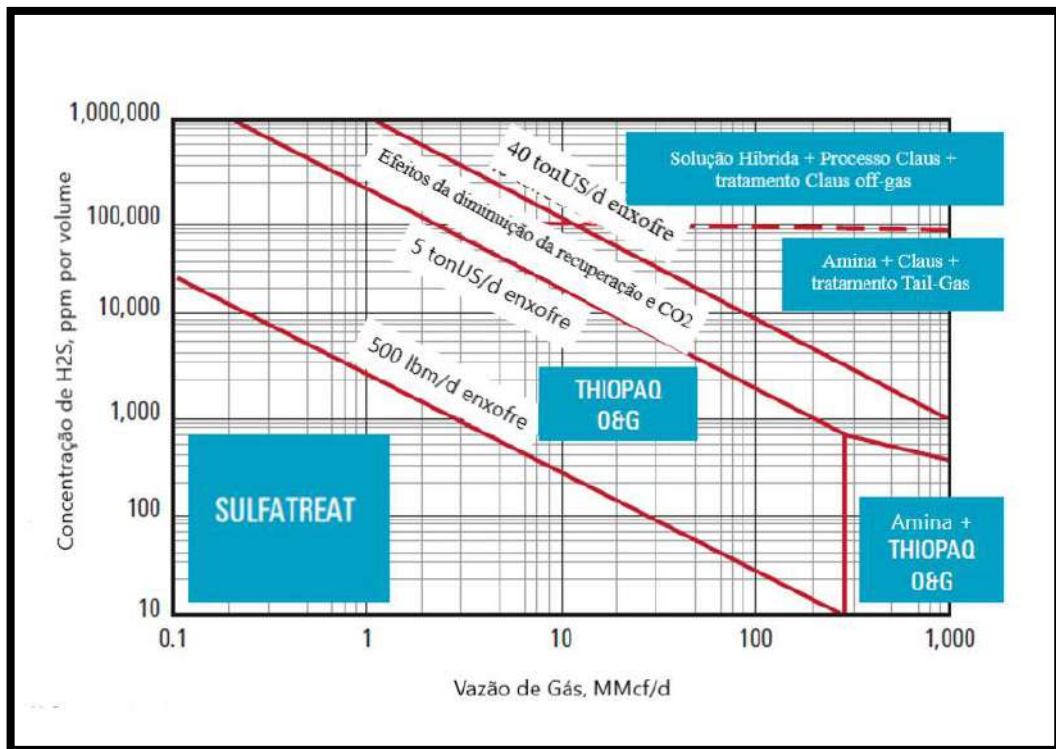
é muito bem solubilizado pela solução cáustica, no entanto o bicarbonato também, o que indicaria que poderia haver um problema de precipitação no processo TO&G.

Janssen *et al* (2000) relata que a etapa de lavagem cáustica do THIOPAQ O&G™ foi otimizada para não ocorrerem entupimentos, e foi relatado que uma das plantas funcionou durante pelo menos 5 anos com apenas 8 interrupções para limpeza.

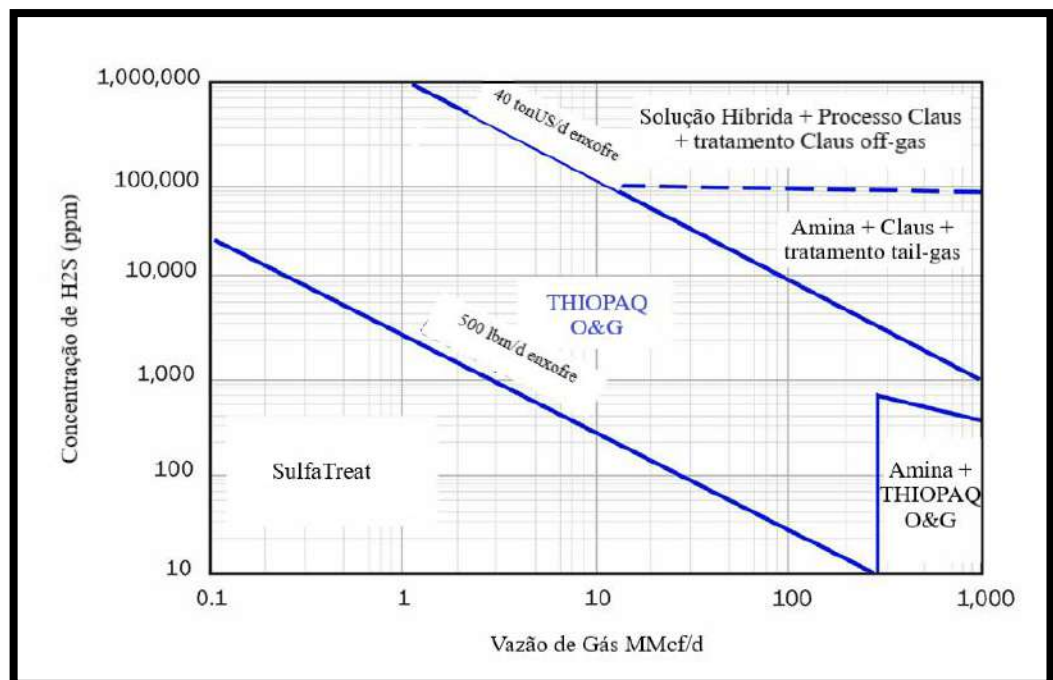
Entende-se, então, que a eficiência da etapa de remoção de H<sub>2</sub>S do THIOPAQ O&G™ pode ser bem sensível à presença de CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação da lavagem cáustica, levando a precipitação e entupimentos. No entanto, não é relatado esse cenário em nenhum estudo de caso. Pode ser uma escolha da empresa não relatar essa particularidade nos seus folhetos comerciais ou uma particularidade da operação em si.

## 5.2 PROPOSTA PARA AUMENTAR A TOLERÂNCIA DO PROCESSO AO CO<sub>2</sub>

A empresa americana *Schlumberger* (SLB), que licencia o SulfaTreat™, também licencia o THIOPAQ O&G™ nos EUA. Nas Figuras 13 e 14, respectivamente, há gráficos comparativos de seleção da tecnologia de remoção de H<sub>2</sub>S. Este material disponibilizado pela SLB não é voltado especificamente para navios PFSO, tampouco para o cenário brasileiro econômico e de exploração de petróleo, mas exhibe informações interessantes.



**Figura 13:** Esquema de seleção da tecnologia de remoção de H<sub>2</sub>S (Adaptado de Fact Sheet Schlumberger, 2016)



**Figura 14:** Esquema de seleção da tecnologia de remoção de H<sub>2</sub>S (Adaptado de Fact Sheet Schlumberger, 2024)

No eixo horizontal de ambos os gráficos, a escala da vazão de gás está em Milhões de pés cúbicos por dia, e no eixo vertical a escala de concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  está em ppmv. De acordo com (Fact Sheet *Schlumberger*, 2024; Fact Sheet *Schlumberger*, 2016), o THIOPAQ O&G™ pode ser aplicado no intervalo de produção de enxofre entre 500 lbm por dia e 40 tonUS por dia o que equivale a 227 kg/dia e 36.287kg/dia de enxofre.

Como informado por (Benschop *et al.*, 2002), correntes com apenas  $\text{H}_2\text{S}$  podem ser utilizadas até 1.000.000 ppm ou 100%  $\text{H}_2\text{S}$ . De acordo com os gráficos das figuras 13 e 14, esse tipo de corrente é tolerada com vazão a partir de 0,1 MMcfd/d ou 2.831,7 m<sup>3</sup>/dia até 1 MMcfd/d ou 28.317 m<sup>3</sup>/dia. O intervalo de aplicabilidade parece ser proporcional ao aumento da vazão com diminuição de  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente. Uma corrente com 100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  e vazão 100 MMcfd/d ou 2.831.700 m<sup>3</sup>/dia, está dentro da faixa de aplicabilidade.

Não há nenhuma explicação sobre o que seria “efeitos da diminuição da recuperação e  $\text{CO}_2$ ”. Pode-se deduzir de forma restrita que “os efeitos da diminuição da recuperação” possam ser derivados de inibição metabólica das bactérias por conta da alta concentração de  $\text{HS}^-$  no meio e/ou também por conta de limitações de dimensionamento da biorreação, visto que há um limite de vazão suportado para correntes de gás com 100%  $\text{H}_2\text{S}$ , que são direcionadas diretamente para o biorreator, o que indica que o tempo de residência necessário para manutenção do processo contínuo e conversão completa de enxofre pode não ser alcançado com vazões acima de 1 MMcfd/d ou 28.317 m<sup>3</sup>/dia. A menção “efeitos do  $\text{CO}_2$ ” pode se referir ao equilíbrio  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  na torre de lavagem cáustica mencionado no tópico 5.1.1.2, onde a presença de  $\text{CO}_2$  no gás pode levar ao entupimento do sistema, diminuição da eficiência do processo e aumento do consumo de soda.

Ainda dentro da zona de produção de enxofre entre 500 lbm/d e 40 tonUS/d, ou 227 kg/dia e 36.287kg/dia, existe uma região dos gráficos das figuras 13 e 14 onde o processo THIOPAQ O&G™ pode ser aplicado junto de um processo amina. É uma região que engloba os maiores valores de vazão de gás e menores concentrações de  $\text{H}_2\text{S}$ . Essa possibilidade foi citada por (Shell, 2011), porém sem desenvolvimento. A empresa alega que “é possível arranjar o processo THIOPAQ O&G™ após uma unidade de amina (por exemplo, quando a remoção de dióxido de carbono também é necessária) e substituir apenas a unidade de recuperação de enxofre, a unidade de tratamento de gás residual, o desgaseificador e, possivelmente, o incinerador por uma única unidade THIOPAQ O&G™”.

Pode-se deduzir que o TO&G só é economicamente viável nessas condições de concentração e vazão após o tratamento do gás, gerando corrente mais concentrada em  $\text{H}_2\text{S}$  e/ou

com menor concentração de CO<sub>2</sub>, dependendo do tipo de solvente utilizado. No gráfico da figura 13, essa região fica abaixo da linha de produção diária de enxofre de 5 tonUS/d ou 4.436kg/dia, o que pode indicar limitação do processamento de cargas maiores de enxofre mesmo com pré-tratamento do gás. O gráfico da figura 14 não mostra que essa região está abaixo da linha de produção diária de enxofre de 5 tonUS/d ou 4.436kg/dia, e não há nenhuma informação em (Fact Sheet *Schlumberger*, 2024) sobre otimização do processo ou dados diferentes de (Fact Sheet *Schlumberger*, 2016). Pode-se inferir que essa informação foi omitida ou que o limite de 5 tonUS/d não é mais relevante em 2024.

O limite de produção diária do enxofre do SulfaTreat™ nos gráficos das figuras 13 e 14 é 500 lbm/ dia ou 227 kg/dia. De acordo com (Melo, 2019), no Brasil o SulfaTreat™ é economicamente viável com alimentação abaixo de 500 kg/dia, uma margem superior maior do que a apresentada pela SLB, mas ambas estão na casa das centenas.

Nos gráficos das figuras 13 e 14 há duas áreas de aplicabilidade de processos clássicos, onde há alta carga de enxofre com produção de acima de 40 tonUS/d ou 36.287kg/dia ou 36 toneladas/dia e vazão acima de 1 MMcdf/d ou 28.317 m<sup>3</sup>/dia. Acima de 100.000 ppm H<sub>2</sub>S (10%v/v), correntes de gás são tratadas com Soluções Híbridas, provavelmente misturas híbridas entre 2 ou mais solventes já citados neste trabalho, para remoção de gases ácidos do gás, com o processo Claus para recuperação de enxofre. Abaixo de 100.000 ppm H<sub>2</sub>S (10%v/v), correntes de gás são tratadas com Aminas, já citadas neste trabalho, para remoção de gases ácidos e então processo Claus para recuperação de enxofre. Essas informações estão de acordo com o que é reportado por (Mokhatab *et al.*, 2019), para altas cargas de enxofre, o processo Claus é o mais economicamente viável para recuperação, e as Plantas de Amina e similares são os mais economicamente viáveis para remoção de gases ácidos de correntes gasosas.

Em dezembro de 2023, a produção de gás no Brasil foi 156.618.000 m<sup>3</sup>/dia. A escala dos gráficos vai até 1000 MMcdf/d ou 28.317.000 m<sup>3</sup>/dia. Uma milésima parte da produção de dezembro, corresponde a 156.618 m<sup>3</sup>/d e equivale a aproximadamente 5,5 Milhões de pés cúbicos por dia, pode-se extrapolar que seria um exemplo de produção de gás de 1 estação marinha. Esta vazão cai numa faixa de aplicabilidade do TO&G, onde a concentração de H<sub>2</sub>S no gás teria que estar entre aproximadamente 100.000 ppm e 1000 ppm H<sub>2</sub>S (10%v/v e 0,1%v/v), de acordo com os dados da SLB. Os gráficos das figuras 13 e 14 não podem ser usados como base de seleção da tecnologia de remoção de H<sub>2</sub>S no Brasil, porém oferecem noção de ordem de grandeza dos parâmetros necessários para viabilizar a aplicação do THIOPAQ O&G™.

Com as informações disponíveis sobre o THIOPAQ O&G™, pode-se concluir inicialmente que é uma alternativa de processamento de enxofre positiva de maneira geral, mas não é uma solução “*one size fits all*”. Como todo método de processamento de enxofre, existe uma janela de viabilidade que depende das características do gás extraído, do tipo de instalação, do local da instalação, do comércio internacional de óleo e gás e até do cenário político interno e externo.

Voltando para um contexto de navios FPSO, a recuperação de enxofre biológica por si só parece ser um potencial interessante para operações em alto mar:

- A operação não necessita de pressão e temperaturas altas como o processo Claus, que contempla alto consumo de energia e alto risco laboral
- É um processo contínuo, sem necessidade de pausas frequentes como na adsorção química com SulfaTreat™, apenas de manutenção.
- O microorganismo *Thiobacilli spp.* não é patogênico
- O meio de cultivo não é um perigo seres humanos
- O produto principal, enxofre elementar, não é tóxico para seres humanos e a pasta de enxofre está à temperatura ambiente quando recolhida.
- O ar que sai do biorreator possui baixíssima concentração de H<sub>2</sub>S, podendo estar dentro das especificações de liberação para atmosfera
- Com uso de controlador, o processo pode suportar variações da concentração da corrente de entrada
- A conversão de enxofre é proporcional ao metabolismo energético do microorganismo, uma plausível biorreação simples
- A janela de aplicabilidade vazão/concentração H<sub>2</sub>S é vasta, presume-se ser um processo adaptável

Os gráficos da SLB sugerem que as limitações operacionais do processo biológico têm a ver com a capacidade de processamento de altas cargas, a relação entre concentração de H<sub>2</sub>S no gás e a vazão do gás. Além disso, dentro da janela de aplicabilidade, outros pontos limitantes a considerar são:

- Complexidade e custo de acoplamento numa instalação marítima
- Sensibilidade do equipamento às condições marinhas, como corrosão por cloreto, e possível necessidade de adaptação.
- Necessidade de contratação de mão de obra qualificada
- Necessidade de armazenamento de meio de cultivo e reagentes

- Necessidade de armazenamento da pasta de enxofre elementar
- Necessidade de abastecimento periódico de matéria prima
- Necessidade de transferência do produto sólido para fora da instalação periodicamente

A literatura não aponta a lavagem cáustica por si só como meio usual de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  no contexto de petróleo e gás, portanto uma avaliação desse método só faz sentido dentro do THIOPAQ O&G™. A lavagem cáustica utiliza reagentes baratos, como NaOH que pode ser recuperado na biorreação, e apresenta boa eficiência de remoção de enxofre podendo produzir correntes limpas com menos de 4ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , de acordo com (Benschop *et al.*, 2008; Paqell, 2011). No entanto, esse tipo de remoção por absorção química de enxofre de correntes gasosas parece ser o gargalo da operação THIOPAQ O&G™ por conta da potencial sensibilidade observada na literatura à presença de  $\text{CO}_2$ .

A tecnologia de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  com zeólitas chama atenção como potencial variação da etapa de captura de  $\text{H}_2\text{S}$  do THIOPAQ O&G™ também como alternativa aos métodos clássicos de remoção de enxofre de correntes gasosas. Como visto anteriormente neste trabalho, as zeólitas do tipo 13X são considerados os melhores adsorventes para remoção de enxofre, o tamanho de poro próximo ao raio dinâmico do  $\text{H}_2\text{S}$  parece ser um dos motivos desta distinção. A adsorção física é vantajosa pois os sítios ativos das zeólitas podem ser regenerados e o  $\text{H}_2\text{S}$  não precisa consumir reagentes para ser removido da corrente principal. Os ciclos da operação de adsorção podem ser estendidos de acordo com a capacidade do adsorvente e das condições de operação. A eficiência pode ser modulada de acordo com a demanda e as variáveis operacionais. No entanto, não existe uma solução tecnológica para ser aplicado na indústria do petróleo, mas existem diversas linhas de pesquisa.

Yu *et al* (2022) sintetizaram experimentos feitos com zeólitas 13X em operação PSA. Atualmente, a adsorção por modulação de pressão (PSA) é a tecnologia mais amplamente utilizada para a separação de gases. Em comparação com outros adsorventes, as zeólitas possuem uma estrutura de poros uniforme com canais distribuídos de forma estreita e capacidade de regeneração relativamente boas, sendo, portanto, preferidas para serem usadas em processos de separação por adsorção. Melo *et al* (2006) investigou o uso de 13X para a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  de  $\text{CH}_4$ . Os resultados mostraram que uma capacidade máxima de adsorção (52,7 mg/g) foi obtida a 25 C, 49 Pa. A melhor capacidade de adsorção de  $\text{H}_2\text{S}$  usando 13X foi relatada por (Cruz *et al.*, 2005) alcançando quase 170 mg/g a pressão parcial de 8 kPa, 25 C. Além disso, a zeólita 13X teve uma capacidade satisfatória de remoção seletiva do  $\text{H}_2\text{S}$  na forma

de traços em propano com uma capacidade de armazenamento de mais de 62% (2500 kPa, 25 C) (Yu *et al.*, 2022).

Yang *et al* (2018) investigou o desempenho de adsorção de H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub> no gás de cauda (*Tail Gas*) simulado de Claus (20000 ppmv H<sub>2</sub>S, 10000 ppmv SO<sub>2</sub>, 15% em volume de vapor d'água e gás N<sub>2</sub> balanceado) em 13X-F. A zeólita 13X apresentou uma precisão maior e uma capacidade de adsorção de enxofre mais elevada para mistura de H<sub>2</sub>S e SO<sub>2</sub> do que o carvão ativado. Após 5 ciclos de adsorção-regeneração, a capacidade de saturação de enxofre em zeólita 13X-R foi de 148,1 mg de S/g de adsorvente, e a eficiência de regeneração permaneceu em 82%. Durante o processo de regeneração, uma pequena quantidade de enxofre pode ser claramente observada na saída do reator, o que evidenciou que o enxofre elementar foi formado no processo de dessulfurização por adsorção. A sugestão final foi adicionar um gás redutor no processo de regeneração para melhorar a eficiência e estabilidade da regeneração de 13X.

## 6 CONCLUSÃO

A aplicação de uma planta THIOPAQ O&G<sup>TM</sup> ainda não foi confirmada em navios FPSO, tendo sido implementada apenas em terra. A partir das informações de operação fornecidas pela *Paqell* e analisadas neste trabalho, um estudo de viabilidade econômica da tecnologia dentro do cenário brasileiro (tanto *onshore* quanto *offshore*) é razoável de ser proposto. O THIOPAQ O&G<sup>TM</sup> engloba uma etapa de remoção de H<sub>2</sub>S por lavagem cáustica que não parece ser robusta, mas possui um meio de recuperação de enxofre sustentável, dentro das expectativas mundiais de mudanças de matrizes energéticas. A tecnologia possui limitações que devem ser bem enquadradas antes de qualquer tomada de decisão.

Zeólitas, por sua vez, possuem boa seletividade na remoção de H<sub>2</sub>S, ainda na presença de CO<sub>2</sub>. Existem muitos tipos de zeólitas e materiais semelhantes (como MOFs), além de diversas maneiras de se construir uma operação de adsorção, tornando o processo dinâmico e otimizável de acordo com a demanda. A operação de adsorção com zeólitas pode ser regenerável, ao contrário da operação com leito fixo como SulfaTreat<sup>TM</sup>. A pesquisa com objetivo de desenvolvimento de um produto com tecnologia de adsorção física pode ser investigada usando zeólitas 13X e seus semelhantes visto que é uma área proeminente e inovativa no sentido de que novos tipos de zeólitas estão sendo descobertos e otimizados a cada ano.



A operação do biorreator do método THIOPAQ O&G<sup>TM</sup> não foi amplamente apreciada neste trabalho, mas há um grande leque para adaptação e pesquisa. Como discutido anteriormente, existem inúmeras espécies de microrganismos que metabolizam H<sub>2</sub>S e produzem enxofre elementar. A partir de dados mais precisos sobre o ambiente das plataformas, navios, condições em terra de exploração de petróleo como as mudanças de temperatura, os riscos envolvidos, disponibilidade de correntes de gasosas e etc, pode-se propor uma pesquisa investigando a melhor forma de aplicar uma biorreação para a recuperação de enxofre na indústria de petróleo e gás, com questões como qual seria o melhor tipo de biorreator e qual tipo de microrganismos melhor se adaptaria, e assim desenvolver uma tecnologia e produto brasileiro.

Outros métodos alternativos de remoção de H<sub>2</sub>S de correntes gasosas foram mencionados, muitos ainda aplicados em pequena escala e/ou aplicados com segredos de patentes. Apesar de não se apresentarem como solução para aplicação imediata em grande escala, a pesquisa em torno da otimização e aumento de escala é uma oportunidade para produção de tecnologias inovadoras e verdes, como líquidos iônicos, solventes eutéticos e misturas híbridas dentro da indústria do petróleo, que é classicamente poluidora.

A importância da recuperação do enxofre por meios biológicos vai além da otimização do processo. O enxofre produzido pelo método Claus é dificilmente reutilizável e os leitos fixos do SulfaTreat<sup>TM</sup> também são. O enxofre produzido no biorreator THIOPAQ O&G<sup>TM</sup> pode ser utilizado como matéria prima para produção de ácido sulfúrico e fertilizantes, por exemplo. O Brasil é um dos grandes produtores de cultivares do mundo e demanda fertilizantes sempre, o enxofre produzido nas plataformas pode ajudar a suprir a demanda e diminuir os gastos de importação.

Toda e qualquer proposta de mudança de pontos de uma matriz de exploração tão complexa como é do petróleo e gás deve levar em conta que cada diferencial de investimento perturba imensamente o custo de operação e dos produtos. A importância dos produtos de exploração de petróleo e gás, além de ser econômica, é social, pois toda a população do Brasil depende desses produtos para viver, não só dos combustíveis, mas também dos produtos de polímeros. Em tempos recentes, foram notáveis os impactos da cadeira de petróleo para o meio ambiente, não é somente o custo de produção que deve ser levado em consideração, mas também o custo ambiental. A indústria O&G tem o potencial de alavancar investimentos em tecnologias alinhadas com a transição energética, que se tornam cada vez mais necessários para contribuir com as metas mundiais de contenção dos prejuízos causados pela humanidade ao planeta Terra.

O Brasil se destaca como potência mundial tanto na exploração de petróleo e gás, quanto no desenvolvimento de tecnologias do ramo. A concepção e concretização de processos próprios é uma estratégia tanto econômica quanto de Estado. Podendo gerar produtos de maior valor agregado e não depender de métodos estrangeiros, assim fortalecendo o desenvolvimento humano, a economia interna, aumentando a robustez da indústria nacional e a relevância da produção tecnológica do Brasil no cenário internacional da transição energética.

## 7 REFERÊNCIAS

ABDIRAKHIMOV, M.; AL-RASHED, M. H.; WÓJCIK, J. **Recent Attempts on the Removal of H<sub>2</sub>S from Various Gas Mixtures Using Zeolites and Waste-Based Adsorbents**. *Energies*, v. 15, 5391, 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 16, De 17 de Junho de 2008: Estabelece as especificações do gás natural**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 jun. 2008.

BASU, P. **Biomass gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. London: Elsevier Academic Press, 2018.

BENSCHOP, A. A. et al. **The Shell-Paques / THIOPAQ Gas Desulphurisation Process: Successful Start Up First Commercial Unit**. 2002.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). **Gás para o desenvolvimento: perspectivas de oferta e demanda no mercado de gás natural do Brasil**. Rio de Janeiro: BNDES, fev. 2021.

CAMPBELL, J. M.; HUBBARD, R. A. (ed); SNOW-McGREGOR, K. (ed.). **Gas Conditioning and Processing: Volume 2: The Equipment Modules**. 9. ed. Norman, OK: John M. Campbell & Company, 2014.

CHEN, B. et al. **Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications**. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, p. 16811–16831, 2014.

CRUZ, A. J. et al. **Physical adsorption of H<sub>2</sub>S related to the conservation of works of art: The role of the pore structure at low relative pressure.** Adsorption, v. 11, n. 6, p. 569–576, 2005.

DMT CLEAR GAS SOLUTIONS. **Sulfurex BR.** [S. l.], 2024. Disponível em: <https://www.dmt-cgs.com/products/sulfurex-br/>. Acesso em: 5 dez. 2024.

DNV (DET NORSKE VERITAS). **Hydrogen Forecast to 2050: Energy Transition Outlook 2022.** [S. l.]: DNV, 2022.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco Energético Nacional.** 2023

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Balanco Energético Nacional.** 2025

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Boletim de Conjuntura da Indústria do Óleo & Gás Número 15 – 2º Semestre/2023.** Rio de Janeiro: EPE, mar. 2024.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Nota Técnica EPE/DPG/SPG/09/2020: Demanda de gás natural nos mercados nacional e internacional – Horizonte 2020-2030.** Rio de Janeiro: EPE, dez. 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Plano Nacional de Energia 2050.** Brasília, DF: EPE, 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Programa de Transição Energética: Neutralidade de carbono até 2050 – Cenários para uma transição eficiente no Brasil.** Rio de Janeiro: EPE, 2023.

FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS (FGV). **Caderno FGV Energia: Geopolítica da Energia de Baixo Carbono e seus Impactos para a Transição Energética do Brasil.** Rio de Janeiro: FGV Energia, 2024.

FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS (FGV). **Caderno FGV Energia: Hidrogênio de Baixo Carbono – A Importância dos Avanços em Questões Estruturantes**. Rio de Janeiro: FGV Energia, 2024.

GALVANIC APPLIED SCIENCES INC. **Sulphur Measurement Handbook**. Houston: Galvanic Applied Sciences Inc., 2005.

HOU, N. et al. **H<sub>2</sub>S biotreatment with sulfide-oxidizing heterotrophic bacteria**. Biodegradation, [S. l.], v. 29, n. 6, p. 511–524, dez. 2018.

JANSSEN, A. J. H.; ARENA, B. J.; KIJLSTRA, S. **New Developments of the THIOPAQ Process for the Removal of H<sub>2</sub>S from Gaseous Streams**. 2000.

LIU, T. et al. **A multi-scale approach for the discovery of zeolites for hydrogen sulfide removal**. Computers & Chemical Engineering, v. 91, p. 206–218, 2016.

LOHWACHARIN, J.; ANNACHHATRE, A. P. **Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor**. Bioresource Technology, Kidlington, v. 101, n. 7, p. 2114–2120, abr. 2010.

LOPES, L. F. et al. **Controle de H<sub>2</sub>S (Sulfeto de Hidrogênio) e CO<sub>2</sub> (Dióxido de Carbono) em uma planta de produção da camada pré-sal Brasileira**. Ciência e Natura, v. 42, e3, 2020.

MADIGAN, M. T. et al. **Brock Biology of Microorganisms**. 15. ed. Boston: Pearson, 2018.

MAMROSH, D. L.; MCINTUSH, K. E.; FISHER, K. **Caustic scrubber designs for H<sub>2</sub>S removal from refinery gas streams**. In: Annual Meeting of the American Fuel and Petrochemical Manufacturers (AFPM), 2014. *Anais...* [S. l.]: AFPM, 2014. p. 671–698. Paper AM-14-48.

MELO, D. C. **Processamento offshore de Gás Natural Rico em CO<sub>2</sub> no Pré-Sal: Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental**. 2019. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Programa Nacional do Hidrogênio**. Brasília, DF: MME, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/programa-nacional-do-hidrogenio-1>. Acesso em: 11 jul. 2025.

Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 15: Atividades e Operações Insalubres. Anexo nº 11: Agentes Químicos cuja Insalubridade é Caracterizada por Limite de Tolerância e Inspeção no Local de Trabalho**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 8 jun. 1978. Atualizado pela Portaria MTP nº 1.359, de 17 dez. 2021.

MOKHATAB, S. et al. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: Principles and Practices**. 4. ed. Cambridge: Gulf Professional Publishing, 2019.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>. Acesso em: 11 jul. 2025.

OSHA (OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH ADMINISTRATION). **Hydrogen Sulfide - Hazards**. Washington, DC: OSHA, 2024. Disponível em: <https://www.osha.gov/hydrogen-sulfide/hazards>. Acesso em: 11 jul. 2025.

PAQELL. **Thiopaq O&G Desulphurisation: The Power Of Nature**. 2011. (Fact Sheet)

PAQUES. **THIOPAQ® Biogas desulphurisation**. [folheto]. 2021.

PAQUES. **THIOPAQ® Dessulfurização de biogás**. [folheto]. 2021.

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Governo institui Programa de Desenvolvimento do Hidrogênio de Baixa Emissão de Carbono**. Brasília, DF: Presidência da República, set. 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/planalto/pt-br/acompanhe-o-planalto/noticias/2024/09/governo-institui-programa-de-desenvolvimento-do-hidrogenio-de-baixa-emissao-de-carbono>. Acesso em: 11 jul. 2025.

PUDI, A. et al. **Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends**. Separation and Purification Technology, v. 298, 121448, 2022.

SAFAEI, M. et al. **A review on metal-organic frameworks: Synthesis and Applications**. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 118, p. 401–422, 2019.

SCHLUMBERGER. **High-Performance H<sub>2</sub>S Adsorbents**. 2022. [folheto]. Disponível em: <https://www.slb.com/-/media/files/mi/brochure/h2s-removal-biogass.pdf>. Acesso em 11 jul. 2025.

SCHLUMBERGER. **H<sub>2</sub>S Removal Adsorbents**. [folheto]. 2017. Disponível em: <https://www.slb.com/-/media/files/mi/brochure/h2s-removal-adsorbents-br.pdf>. Acesso em 11 jul. 2025.

SCHLUMBERGER. **Thiopaq O&G Biodesulfurization Process**. 2016. (Fact Sheet).

SCHLUMBERGER. **Thiopaq O&G Biodesulfurization Process**. 2024. (Fact Sheet).

SCHLUMBERGER. **THIOPAQ O&G Biodesulfurization System**. 2025. (Data Sheet). Disponível em: [https://www.slb.com/-/media/feature/products/data-sheets/thiopaq\\_o,-a-,g\\_data\\_sheet.pdf](https://www.slb.com/-/media/feature/products/data-sheets/thiopaq_o,-a-,g_data_sheet.pdf). Acesso 11 jul. 2025.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 3. ed. Hoboken: Wiley, 2011.

SENADO FEDERAL. **Uso do hidrogênio de baixa emissão de carbono agora é lei**. Brasília, DF: Senado Federal, set. 2024. Disponível em: <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2024/09/30/uso-do-hidrogenio-de-baixa-emissao-de-carbono-agora-e-lei>. Acesso em: 11 jul. 2025.

SHELL. **THIOPAQ O&G Technology for the removal and conversion of hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S)**. [folheto]. Shell Global Solutions, 2011.

SPEIGHT, J. G. **Natural Gas: A Basic Handbook**. 2. ed. Houston: Gulf Professional Publishing (Elsevier), 2018.

TORTORA, G. J. et al. **Microbiologia**. 10. ed. Porto Alegre: Artmed, 2012.

VEOLIA WATER TECHNOLOGIES. **Sulfothane**. 2024. Disponível em: <https://www.veoliawatertechnologies.com/en/solutions/technologies/sulfothane>. Acesso em: 11 jul. 2025.

YANG, K. et al. **Adsorption mechanism and regeneration performance of 13X for H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>**. Energy & Fuels, v. 32, n. 12, p. 12742–12749, 2018.

YU, T. et al. **Review of Hydrogen Sulfide Removal from Various Industrial Gases by Zeolites**. Separations, v. 9, n. 9, 229, 2022.