

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE CONSTRUÇÃO CIVIL  
ESPECIALIZAÇÃO EM ENGENHARIA DE SEGURANÇA DO TRABALHO**

**OTAVIO LUIS SCROCCARO**

**VERIFICAÇÃO, ANÁLISE E CONTROLE DAS CONCENTRAÇÕES DE H<sub>2</sub>S  
EM UMA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

**MONOGRAFIA DE ESPECIALIZAÇÃO**

**CURITIBA**

**2016**

**OTAVIO LUIS SCROCCARO**

**VERIFICAÇÃO, ANÁLISE E CONTROLE DAS CONCENTRAÇÕES DE H<sub>2</sub>S  
EM UMA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

Monografia apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Especialista em Engenharia de Segurança do Trabalho.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Luciene Ferreira Schiavoni Wiczick.

**CURITIBA**

**2016**

**OTAVIO LUIS SCROCCARO**

**VERIFICAÇÃO, ANÁLISE E CONTROLE DAS CONCENTRAÇÕES DE  
H<sub>2</sub>S EM UMA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA**

Monografia aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Especialista no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela comissão formada pelos professores:

Orientadora:

---

Prof. M.Sc. Luciene Ferreira Schiavoni Wiczick  
Departamento Acadêmico de Construção Civil, UTFPR – Câmpus Curitiba.

Banca:

---

Prof. Dr. Rodrigo Eduardo Catai (orientador)  
Departamento Acadêmico de Construção Civil, UTFPR – Câmpus Curitiba.

---

Prof. Dr. Adalberto Matoski  
Departamento Acadêmico de Construção Civil, UTFPR – Câmpus Curitiba.

---

Prof. M.Eng. Massayuki Mário Hara  
Departamento Acadêmico de Construção Civil, UTFPR – Câmpus Curitiba.

Curitiba  
2017

“O termo de aprovação assinado encontra-se na Coordenação do

“Nós somos o que fazemos  
repetidamente, a excelência não  
é um feito, e sim, um hábito.”  
(Aristóteles 384A.C. – 322A.C.)

## **AGRADECIMENTOS**

A todos que, contribuíram, participaram ou incentivaram o desenvolvimento e a elaboração deste trabalho, expresso aqui meus sinceros agradecimentos.

A professora e orientadora Luciene F. Schiavoni Wiczick, pelos conhecimentos transmitidos e pela constante disponibilidade durante a orientação dos trabalhos.

Aos Professores do Departamento Acadêmico de Construção Civil, da UTFPR pela amizade e pelo conhecimento transmitido ao longo do curso.

À minha família, pela paciência e pelo constante apoio e estímulo que me levou a conclusão desse trabalho.

## RESUMO

Através dos anos a indústria petroquímica brasileira se ampliou e modernizou, possuindo hoje uma diversa gama de atuação. No ramo petrolífero, existem 12 refinarias de petróleo no Brasil, sendo que a grande maioria foi construída nas décadas de 1950 e 1960. Apesar de que hoje quase todas possuem uma rotina de manutenção bem definida em suas unidades de processo, os vazamentos e falhas nas tubulações e equipamentos invariavelmente acabam ocorrendo. Nas diversas etapas do refino do petróleo, há sempre a formação de gases inerentes às reações do processo. Por se tratar de hidrocarbonetos, esses gases muitas vezes são prejudiciais ou até mesmo letais dependendo do tipo, concentração e tempo de exposição aos seres humanos. Um desses gases formado é o sulfeto de hidrogênio ou  $H_2S$ , também conhecido como gás sulfídrico. Sendo o  $H_2S$  um composto extremamente prejudicial à saúde e letal em altas concentrações, este trabalho tem por objetivo verificar e quantificar as concentrações de  $H_2S$  nos diversos equipamentos avaliados e analisar as condições de risco e exposição dos trabalhadores de uma indústria petroquímica ao  $H_2S$ , mais especificamente em uma refinaria de petróleo. Essa verificação é realizada através de medições com aparelho específico para detecção de  $H_2S$ , com as amostragens realizadas de acordo com a NR-15. Esse trabalho também visa verificar as medidas de proteção e controle adotadas para minimizar os riscos da exposição ao  $H_2S$ . Os resultados se mostraram satisfatórios e dentro dos limites estabelecidos pela norma vigente, levando em consideração a idade das instalações, o perigo envolvido no processo, e a complexibilidade das atividades desenvolvidas pelos trabalhadores.

**Palavras-chave:**  $H_2S$ . Petróleo. Enxofre. Hidrogênio.

## ABSTRACT

Over the years, the Brazilian petrochemical industry has expanded and modernized, having today a diverse range of activities. In the oil sector, there are 12 oil refineries in Brazil, most of which were built in the 1950s and 1960s. Although almost all of them nowadays have a well defined maintenance routine in their process units, leaks and failures in pipes and equipment invariably occur. In the various stages of petroleum refining, there is always the formation of gases inherent in the reactions of the process. Because they are hydrocarbons, these gases are often harmful or even lethal depending on the type, concentration and time of exposure to humans. One such gas formed is hydrogen sulfide or H<sub>2</sub>S, also known as sulfide gas. As H<sub>2</sub>S is a highly harmful and highly lethal compound at high concentrations, this work aims to verify and quantify the concentrations of H<sub>2</sub>S in the various equipment and to analyze the conditions of risk and exposure of the workers of a petrochemical industry to the H<sub>2</sub>S, more specifically in a oil refinery. This verification is performed by measurements with specific apparatus for detection of H<sub>2</sub>S, with the samplings carried out according to NR-15. This work also aims to verify the protection and control measures adopted to minimize the risks of H<sub>2</sub>S exposure. The results were satisfactory, taking into account the age of the facilities, the danger involved in the process, and the complexity of the activities carried out by the workers.

**Key-words:** H<sub>2</sub>S. Oil. Sulphur. Hydrogen.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Extração de petróleo nos Estados Unidos em 1923.....	16
Figura 2 – Amostra de petróleo .....	17
Figura 3 – Esquema de destilação a 3 estágios.....	20
Figura 4 – Torre de destilação atmosférica .....	22
Figura 5 – Torre de destilação a vácuo .....	23
Figura 6 – Amostra de enxofre .....	25
Figura 7 – Unidade de hidrodessulfurização de enxofre .....	27
Figura 8 – Esquema simplificado de hidrodessulfurização de enxofre.....	28
Figura 9 – Permutador de calor aberto.....	33
Figura 10 – Vaso de pressão .....	34
Figura 11 – Instalação de reatores químicos.....	35
Figura 12 – Torres da unidade de hidrodessulfurização .....	36
Figura 13 – Bomba industrial.....	37
Figura 14 – Vista da unidade de remoção de H <sub>2</sub> S .....	38
Figura 15 – Localização dos equipamentos na unidade de remoção de H <sub>2</sub> S .....	39
Figura 16 – Aparelho de medição de H <sub>2</sub> S .....	40
Figura 17 – Medição de H <sub>2</sub> S .....	41
Figura 18 – Placa com informações de segurança e meio ambiente .....	47
Figura 19 – Placa com informações sobre H <sub>2</sub> S.....	48
Figura 20 – Placa com indicação de rota de fuga .....	49
Figura 21 – Lava olhos e chuveiro de emergência.....	49



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação do petróleo segundo o grau API.....	18
Quadro 2 – Características do H <sub>2</sub> S .....	29
Quadro 3 – Comparativo entre diversos compostos tóxicos .....	30
Quadro 4 – H <sub>2</sub> S – tempo de exposição x efeitos.....	31
Quadro 5 – Efeitos do H <sub>2</sub> S na saúde .....	32
Quadro 6 – Limites de tolerância x Fator de desvio .....	42
Quadro 7 – Grau de insalubridade dos compostos de enxofre .....	46

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Resultados das medições de H <sub>2</sub> S no vaso de pressão .....	43
Gráfico 2 – Resultados das medições de H <sub>2</sub> S na torre .....	43
Gráfico 3 – Resultados das medições de H <sub>2</sub> S no permutador de calor.....	44
Gráfico 4 – Resultados das medições de H <sub>2</sub> S no reator .....	44
Gráfico 5 – Resultados das medições de H <sub>2</sub> S nas bombas .....	44
Gráfico 6 – Resultados das medições de H <sub>2</sub> S no tanque de armazenamento .....	45
Gráfico 7 – Comparativo das médias por equipamento .....	45

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
GLP	Gás liquefeito de petróleo
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio
NR	Norma regulamentadora
ASTM	American Society for Testing and Materials
ed.	Edição
Ed.	Editor
NBR	Norma Brasileira Regulamentadora
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
ppm	Parte por milhão
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
API	American Petroleum Institute
RAT	Resíduo atmosférico
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
atm	Atmosfera
HDS	Hidrodessulfurização de enxofre
DEA	Dietanolamina
HDT	Hidrotratamento
AR	Análise de risco
PT	Permissão de trabalho
LV	Lista de verificação
RAS	Recomendações adicionais de segurança
ARO	Análise de risco operacional
RF	Resistente a fogo
LT	Limite de tolerância
FD	Fator de desvio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
1.2	JUSTIFICATIVA	14
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	15
2.1	PETRÓLEO	15
2.1.1	Origem do petróleo	15
2.1.2	Propriedades físicas e químicas do petróleo	17
2.1.3	Processo de destilação do petróleo	19
2.2	ENXOFRE	24
2.2.1	Propriedades físicas e químicas do enxofre	24
2.2.2	Processo de hidrodessulfurização de enxofre	26
2.3	H <sub>2</sub> S – SULFETO DE HIDROGÊNIO	29
2.3.1	Origem e propriedades do H <sub>2</sub> S	29
2.3.2	Consequências da exposição ao H <sub>2</sub> S	30
2.4	EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS	33
2.4.1	Permutadores de Calor	33
2.4.2	Vasos de Pressão	34
2.4.3	Reatores	35
2.4.4	Torres	36
2.4.5	Bombas Industriais	37
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	38
3.1	DEFINIÇÃO DO LOCAL A SER AVALIADO	38
3.2	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS	40
3.3	MÉTODOS E PROCESSOS DE MEDIÇÃO	41
<b>4</b>	<b>ANÁLISE E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS</b>	43
4.1	RESULTADOS DAS MEDIÇÕES REALIZADAS	43
4.2	COMPARATIVO DOS RESULTADOS COM AS NORMAS VIGENTES	46
4.3	MEDIDAS DE PROTEÇÃO E CONTROLE À EXPOSIÇÃO AO H <sub>2</sub> S	47
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	50
	<b>REFERÊNCIAS</b>	51

## 1 INTRODUÇÃO

Nos diversos ramos da indústria petroquímica, o refino de petróleo é um dos mais antigos, desenvolvidos e complexos processos de qual faz parte.

Desde a antiguidade, o petróleo já era utilizado por vários povos do oriente médio e de diversas maneiras diferentes, seja para colar pedras, engraxar couros ou embalsamar corpos. Mas foi somente em meados do século XIX, que a moderna indústria petrolífera se iniciou. Com o aumento da utilização do petróleo, se fez necessário a construção de refinarias para processar o petróleo bruto, transformando em diversos tipos de derivados como gasolina, nafta, querosene, GLP, propeno, propano entre outros (THOMAS, 2004).

Nas diversas etapas do refino, as reações decorrentes dos processos acabam gerando gases prejudiciais à saúde dos seres humanos. Um dos compostos formados mais comum e prejudicial é o sulfeto de hidrogênio ou  $H_2S$ , também conhecido como gás sulfídrico. Por se tratar de um gás altamente tóxico e que na maioria das vezes não se consegue identificá-lo sem auxílio de equipamentos adequados e nem a tempo de se tomar as devidas precauções e medidas de controle, esse trabalho tem por propósito a verificação, análise e controle das condições dos trabalhadores que atuam diretamente com esses produtos e conseqüentemente podem ficar expostos ao  $H_2S$  (PETROBRAS, 2008).

### 1.1 OBJETIVOS

#### 1.1.1 Objetivo Geral

Este estudo tem por objetivo geral, verificar, analisar e quantificar as concentrações de  $H_2S$  a que os trabalhadores de uma refinaria de petróleo estão expostos.

#### 1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) Identificar as concentrações de  $H_2S$  existentes e compará-las com os limites estipulados pela norma vigente;

- b) Análisar a planta da unidade assim como os equipamentos existentes, visando identificar a existência de medidas de proteção e controle em caso de vazamentos e acidentes.
- c) Verificar a utilização de EPI's e se estes estão adequados.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

No mundo moderno, o petróleo e seus derivados são largamente utilizados e consumidos em diversos tipos de processos e situações. Para se obter o produto final almejado, o petróleo precisa ser refinado, passando por várias unidades de processo, cada qual possuindo etapas e características específicas.

Em praticamente todas as etapas do refino do petróleo, são gerados gases altamente prejudiciais aos seres humanos, porém que são inerentes ao processo. Um desses gases, e objeto deste trabalho, é o sulfeto de hidrogênio, ou  $H_2S$ .

Portanto, é de vital importância assegurar que todos os trabalhadores envolvidos com refino de petróleo, não estejam expostos ao  $H_2S$ . A medição das concentrações de  $H_2S$  e as medidas de controle e proteção, também devem ser estudadas e implementadas para se preservar a saúde e a vida desses trabalhadores.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PETRÓLEO

#### 2.1.1 Origem do Petróleo

Apesar de haver mais de uma teoria a respeito de como o petróleo se origina, hoje tem-se como mais aceitável a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio. Essa combinação está relacionada a decomposição de matéria orgânica ao longo de milhões de anos, que foi se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformando-se na substância oleosa que é o petróleo (SHAH, 2007).

Com o passar do tempo as deposições de matéria orgânica ficam sujeitas a um aumento de temperatura e pressão, originado pelo peso das camadas de sedimentos depositadas por cima. A transformação da matéria orgânica está assim dividida em quatro fases distintas: diagênese, catagênese, metagênese e metamorfismo (SHAH, 2007).

O petróleo já era utilizado desde a antiguidade e nos mais diversos tipos de aplicações. Alguns povos do oriente médio, assentavam tijolos com asfalto e utilizavam betume na calafetação de embarcações. No Egito antigo, ele era usado na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto os gregos e romanos o utilizava para fins militares, iluminação e de construção. Nas civilizações pré-colombianas, o petróleo também era conhecido e largamente utilizado, seja para pavimentação de estradas, decorar e impermeabilizar potes cerâmicos, como para cerimônias religiosas (THOMAS, 2004).

Geralmente, o petróleo utilizado pelas civilizações antigas era aquele que aflorava à superfície do solo, pois se ele não encontrar formações rochosas impermeáveis que o prendam, sua movimentação no subsolo será constante, com a consequente possibilidade de aparecer à superfície (SHAH, 2007).

A moderna indústria petrolífera data de meados do século XIX. Foi em 1850, que James Young, na Escócia, descobriu que o petróleo podia ser extraído do carvão e xisto betuminoso, e criou processos de refinação. Mas foi somente em 1859 nos Estados Unidos, quando o norte-americano Edwin Laurentine Drake perfurou o primeiro poço no estado da Pensilvânia, que a moderna indústria do

petróleo se iniciou realmente, através da exploração comercial do produto na sociedade moderna. A produção de óleo cru nos Estados Unidos, passou de dois mil barris em 1859, para aproximadamente três milhões em 1863, e para dez milhões de barris em 1874 (THOMAS, 2004).



Figura 1 – Extração de petróleo nos Estados Unidos em 1923.  
Fonte: UT NEWS, 2016.

Já no Brasil, a história do petróleo começa em 1858, quando o Marquês de Olinda concede a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, na então província da Bahia. Contudo, o primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo foi perfurado somente em 1897 por Eugênio Ferreira Camargo, no estado de São Paulo (THOMAS, 2004).

Em 03 de outubro de 1953, o então presidente Getúlio Vargas, sanciona a lei 2004 que dispunha sobre a política nacional do petróleo, definindo as atribuições do Conselho Nacional do Petróleo, estabelecendo o monopólio estatal do petróleo e a criação da Petrobras (DIAS e QUAGLINO, 1993).

Atualmente, o petróleo é uma das substâncias mais importantes utilizada pelo homem. Além de ser a principal fonte energética utilizada pelas indústrias e pelos meios de transporte, é também matéria-prima para as plantas petroquímicas, sendo utilizado na manufatura de inúmeros bens de consumo (MINADEO, 2002).



### 2.1.2 Propriedades físicas e químicas do petróleo

O petróleo é basicamente composto de hidrocarbonetos (moléculas de carbono e hidrogênio), com menores parcelas de enxofre, nitrogênio e oxigênio. No estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho escuro (THOMAS, 2004).

Apesar de assemelhar-se a um produto líquido, o petróleo cru é uma emulsão constituída por componentes no estado líquido, no qual estão dispersos componentes gasosos e sólidos. As diferenças em suas propriedades físicas são explicadas pela quantidade relativa de cada série e de cada componente individual, sendo que os hidrocarbonetos formam cerca de 80% de sua composição. Sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) e enxofre elementar correspondem em maior parte de sua constituição em elementos inorgânicos (FARAH, 2006).



Figura 2 – Amostra de Petróleo  
Fonte: PETROBRAS, 2008.

Todos os tipos de petróleos possuem efetivamente os mesmos hidrocarbonetos, porém em quantidades distintas. A quantidade relativa de cada classe é muito variável de petróleo para petróleo. Como consequência, as características dos tipos de petróleo serão diferentes, de acordo com essas quantidades. Entretanto, a quantidade relativa dos compostos individuais dentro de uma mesma classe de hidrocarbonetos apresenta pouca variação, sendo quase da mesma ordem de grandeza para diferentes tipos de petróleos (FARAH, 2006).

De acordo com a estrutura de hidrocarbonetos, classificam-se em: saturados, insaturados e aromáticos. Os saturados, também conhecidos como alcanos ou parafínicos são aqueles que apresentam apenas ligações simples entre átomos de carbono apresentando cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não. Já os insaturados ou olefinas possuem pelo menos uma dupla ou tripla ligação entre carbonos. Enquanto os aromáticos ou arenos apresentam pelo menos um anel de benzeno na sua estrutura (THOMAS, 2004).

Conforme suas densidades, os óleos podem ser classificados em leves, médios, pesados e extrapesados como especificado pelo *American Petroleum Institute* - API. Alguns fatores afetam o grau API dos óleos: idade geológica, profundidade do reservatório, tectonismo, salinidade e teor de enxofre (SZKLO, 2005).

CLASSIFICAÇÃO	GRAU API
Leve	Acima de 31,1
Médio	22,3 a 31,1
Pesado	10,0 a 22,3
Extrapesado	Inferior a 10,0

Quadro 1 – Classificação do petróleo segundo o grau API  
Fonte: SZKLO, 2005.

Segundo o teor de enxofre da amostra, tem-se a seguinte classificação para o óleo bruto (SZKLO, 2005):

- Alto teor de enxofre: > 1,0%;
- Baixo teor de enxofre: <1,0%;
- Petróleo doce: < 0,5%;
- Petróleo azedo: > 2,5%.

Outras grandezas também definem um tipo de óleo bruto, como o índice de acidez naftêmica, o teor de sal, o ponto de fluidez, viscosidade, poder calorífico, massa volumétrica e o teor de cinzas (SOARES, LEAL e BORTOLUCCI, 2006).

### 2.1.3 Processo de destilação do petróleo

Após ser extraído, seja de poços em terra ou no mar, o petróleo é transferido para as refinarias, onde fica armazenado em tanques de estocagem, para que posteriormente venha a ser refinado. Com o refino, obtem-se os mais diversos produtos derivados do petróleo (MARIANO, 2005).

Em praticamente todos os processos petroquímicos existentes a separação de uma das fases dos seus componentes é uma exigência. A destilação é o processo de separação mais utilizado nas indústrias. A facilidade de mudanças na operação em relação a pressões, temperaturas e principalmente a diversidade de aplicações estão entre as vantagens da utilização deste processo (ABADIE, 1999).

Primeiramente, uma substância no estado líquido é aquecida até alcançar a temperatura de ebulição, transformando-se em vapor. A fase gasosa entra em contato com a fase líquida, assim, ocorre uma passagem de massa do líquido para o vapor e deste para aquele. Os dois estados contêm, de forma geral, os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. Ao mesmo tempo, tem-se uma transferência de massa do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação. O resultado é uma maior quantidade da proporção do componente mais volátil no vapor, e do componente menos volátil no líquido. Em seguida, o vapor é resfriado até que toda a massa retorne ao estado líquido (ABADIE, 1999).

A destilação pode ser feita em várias etapas e em diferentes níveis de temperatura e pressão, conforme o objetivo que se deseje. Seus rendimentos são variáveis, em função do óleo processado. A unidade de destilação de petróleo existe sempre, independente de qual seja o esquema de refino. É o principal processo, a partir do qual todos os demais são alimentados (PETROBRAS, 2008).

Os principais tipos de destilação podem ser divididos em:

- **Integral:** onde a mistura é separada em dois produtos, vapor e líquido. É também conhecida como destilação de equilíbrio ou “flash”.
- **Diferencial:** Dá-se pelo aquecimento de um líquido até a formação da primeira bolha de vapor, retirada do contato com o restante do líquido e condensada. O aquecimento continua, então, retirando-se do restante do líquido e condensando o vapor. A destilação é interminente.

- **Fracionada:** É a separação dos componentes por sucessivas vaporizações e condensações proporcionando produtos com grau de pureza.

Um outro fator importante no processo de destilação, além da temperatura de aquecimento do óleo, é a pressão a que ele está sendo submetido. Sabe-se que a temperatura de ebulição de um determinado líquido é função da pressão que sobre ele está exercendo o ambiente. Quanto maior for a pressão exercida, maior será a temperatura de ebulição do líquido. Logicamente, baixando-se a pressão, reduz-se também a temperatura de ebulição do líquido em questão (PETROBRAS, 2008).

A conjugação dos parâmetros temperatura e pressão permite que o petróleo seja separado em suas diversas frações. De um modo geral, todas as unidades de destilação de petróleo possuem os seguintes equipamentos: torres de fracionamento, retificadores, fornos, permutadores de calor, tambores de acúmulo e refluxo, bombas e instrumentos de medição e controle (PETROBRAS, 2008).

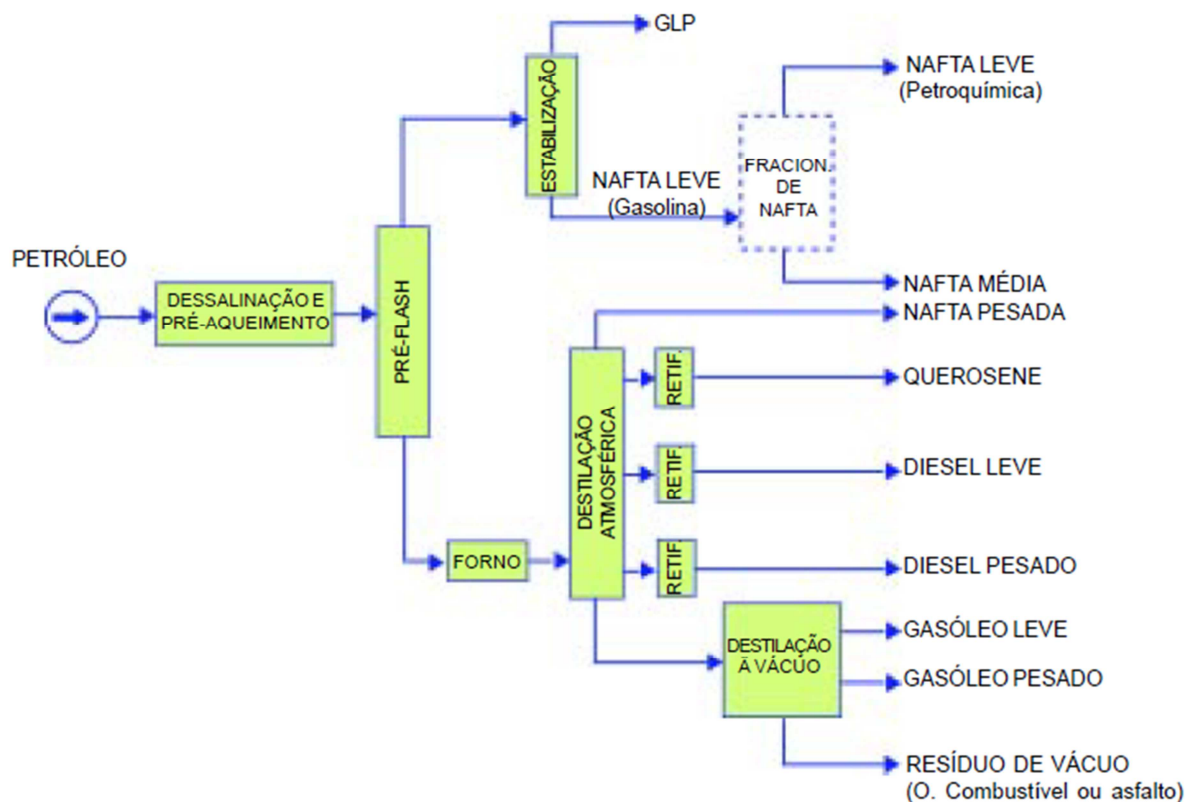


Figura 3 – Esquema de destilação a 3 estágios  
Fonte: PETROBRAS, 2008.

O processo de destilação inicia-se com o bombeamento contínuo de petróleo cru através de vários permutadores de calor, onde este é gradativamente aquecido, ao mesmo tempo em que resfria os produtos acabados que saem da unidade. O conjunto dos permutadores de calor dessa seção é também conhecido como bateria de pré-aquecimento (PETROBRAS, 2008).

Antes do petróleo ser enviado à seção de fracionamento, deverá passar pela dessalgadora, para a remoção de sais, água e partículas sólidas suspensas. Esses contaminantes, se não removidos do cru, podem causar sérios danos a unidades de destilação, limitando o tempo de campanha, e provocando operação ineficiente da unidade. O petróleo dessalgado flui pelo topo do tambor e continua seu fluxo dentro da unidade, enquanto que a salmoura (água, sais e sedimentos) é, contínua e automaticamente, descartada do vaso de dessalgação (PETROBRAS, 2008).

O petróleo, após ser dessalgado ou dessalinizado, passa numa segunda bateria de pré-aquecimento, onde sua temperatura é elevada ao máximo valor possível conseguido por troca térmica com as correntes quentes que deixam o processo. Quanto mais alta for a temperatura atingida no pré-aquecimento, menor será a quantidade de combustível gasta nos fornos para o aquecimento final do óleo. O petróleo após deixar o último trocador da bateria de pré-aquecimento, ainda está com uma temperatura abaixo da requerida para que ocorra um fracionamento eficaz. Com o objetivo de elevar-se mais a temperatura, possibilitando assim, que as condições ideais de fracionamento sejam atingidas, a carga é introduzida em fornos tubulares, onde recebe energia térmica produzida pela queima de óleo e/ou gás combustível (PETROBRAS, 2008).

Para que se consiga a vaporização de todos os produtos que serão retirados na torre de destilação atmosférica, a carga deverá ser aquecida até o valor estipulado, porém não deve ser ultrapassada uma temperatura limite, a partir da qual tem início a decomposição das frações pesadas presentes no óleo bruto. O craqueamento térmico é uma ocorrência altamente prejudicial e indesejável em unidades de destilação, porque provoca o acúmulo de coque nos tubos dos fornos e nas regiões das torres, causando diversos problemas operacionais. A temperatura limite a que se pode aquecer o petróleo, em que se inicia a decomposição térmica, corresponde a 400°C (PETROBRAS, 2008).

Na saída dos fornos, com a temperatura próxima de 400°C, boa parte do petróleo já se encontra vaporizado, e, nessas condições, a carga é introduzida na

torre. O ponto de entrada é conhecido como zona de vaporização ou “zona de flash”, e é o local onde ocorre a separação do petróleo em duas correntes: uma constituída de frações vaporizadas que sobem em direção ao topo da torre, e outra, líquida, que desce em direção ao fundo (PETROBRAS, 2008).



Figura 4 – Torre de destilação atmosférica  
Fonte: O Autor, 2016.

As torres possuem em seu interior bandejas e recheios, que permitem a separação do cru em cortes pelos seus pontos de ebulição, porque, à medida que as bandejas estão mais próximas ao topo, suas temperaturas vão diminuindo. Assim, o vapor ascendente, ao entrar em contato com cada bandeja, tem uma parte de seus componentes condensada. À medida que os vapores seguem em direção ao topo, trocam calor e massa com o líquido existente em cada bandeja. Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura de uma determinada bandeja, aí ficam retidos, enquanto a parte restante do vapor prossegue em direção ao topo até encontrar outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno repete-se (PETROBRAS, 2008).

Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhuma bandeja, saem pelo topo, sendo condensados em trocadores de calor fora da torre. O líquido, depois de resfriado, é recolhido em um tambor de acúmulo. Deste, uma parte retoma a torre como refluxo de topo e a outra parte é enviada para armazenamento ou alimentação de outro sistema. As frações intermediárias, que

saem lateralmente na torre, possuem componentes mais leves que são retidos no líquido, quando o vapor atravessa a bandeja de retirada (PETROBRAS, 2008).

Uma torre de destilação de petróleo que trabalhe em condições próximas da atmosférica tem como produtos laterais o óleo diesel, o querosene, e a nafta pesada. Pelo topo saem vapores de nafta leve e GLP, que são condensados fora da torre, para, depois serem separados. O resíduo da destilação atmosférica que deixa o fundo da torre é conhecido como resíduo atmosférico (RAT). Dele ainda podem ser retiradas frações importantes, através da destilação a vácuo (SZKLO, 2005).

O resíduo atmosférico é um subproduto da destilação atmosférica do petróleo, é tem baixo valor comercial. Sua única utilização prática é como óleo combustível. Contudo, nele estão contidas frações de elevado potencial econômico, tais como os gasóleos, que não podem ser separados por meio da destilação usual, pois, devido a suas altas temperaturas ebulição à pressão atmosférica, é impossível vaporizá-los, em razão do limite de 400°C, imposto pela decomposição térmica dos hidrocarbonetos pesados (SZKLO, 2005).



Figura 5 – Torre de destilação a vácuo  
Fonte: O Autor, 2016.

A temperatura de ebulição varia diretamente com a pressão. Logo, se baixada a pressão, as temperaturas de ebulição das frações também cairão, ou seja, elas serão vaporizadas a uma temperatura menor que a necessária à sua vaporização

quando se trabalha sob pressão atmosférica. Assim, trabalhando-se a pressões sub-atmosféricas, é possível retirar-se do cru reduzido os gasóleos, por meio da destilação a vácuo (SZKLO, 2005).

A destilação a vácuo é empregada usualmente em dois casos: produção de óleos lubrificantes ou produção de gasóleos para carga da unidade de craqueamento catalítico. As torres de vácuo possuem normalmente um grande diâmetro, pois o volume ocupado por uma determinada quantidade de vapor é bem maior em pressões reduzidas que em pressões atmosféricas (ABADIE, 1999).

O produto residual da destilação é conhecido como resíduo de vácuo. É constituído de hidrocarbonetos de elevadíssimas massas molares, além de contar com uma razoável concentração de impurezas. Conforme as suas especificações, pode ser vendido como óleo combustível ou asfalto (ABADIE, 1999).

## 2.2 ENXOFRE

### 2.2.1 Propriedades físicas e químicas do enxofre

O enxofre, um não metal insípido e inodoro, é facilmente reconhecido na forma de cristais amarelos que ocorrem em diversos minerais de sulfito e sulfato, ou mesmo em sua forma pura (especialmente em regiões vulcânicas). A temperatura ambiente, o enxofre encontra-se no estado sólido. Este não metal tem uma coloração amarelada, é um material com características de ser mole, frágil e leve. Desprende um odor característico de ovo podre ao misturar-se com o hidrogênio, e arde com chama azulada formando dióxido de enxofre. Insolúvel em água, porém se dissolve em dissulfeto de carbono (MAINIER e RODRIGUES, 1994).

O enxofre tem a letra S como símbolo químico, valências 2, 4 e 6, número atômico 16 e peso atômico igual a 32,064. Todas as formas de enxofre (alfa, beta e gama) têm fórmula S<sub>8</sub>, o que significa dizer que o peso molecular de quaisquer das formas alotrópicas desse elemento químico equivale a oito vezes o número atômico. Sua dureza Mohs varia de 1,5 a 2,5 (SOUZA, 2016).

As reservas mundiais de enxofre representam o enxofre associado ao gás natural, petróleo, sulfetos metálicos de cobre, chumbo, zinco, molibdênio e ferro, na forma de elemento nativo nos depósitos em rochas sedimentares deformadas e vizinhas a domos salinos, em depósitos vulcânicos (resultantes da sublimação de



vapores sulfurosos de origem magmática) e arenitos betuminosos. Na forma de sulfatos (gipsita e anidrita) os recursos são abundantes, podendo ser obtidos através de processo industrial (BACIC, 2008).



Figura 6 – Amostra de enxofre  
Fonte: O Autor, 2016.

O dissulfeto de carbono, o sulfeto de hidrogênio, e o dióxido de enxofre devem ser manuseados com cautela. Além de ser bastante tóxico (mais que o cianureto), o dióxido de enxofre reage com a água da atmosfera produzindo a chuva ácida, e em altas concentrações reage com a água dos pulmões formando ácido sulfuroso que provoca hemorragias, enchendo os pulmões de sangue com a consequente asfixia. É muito fétido mesmo em baixas concentrações. Quando a concentração aumenta o sentido do olfato rapidamente se satura desaparecendo o odor, passando despercebida a sua presença no ar, deixando as vítimas expostas aos seus efeitos, possivelmente letais (SOUZA, 2016).

O ciclo do enxofre é complexo pelo grande número de estados de oxidação que este elemento pode assumir, incluindo o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), entre outros. Esse ciclo é constantemente alterado através principalmente da queima de combustíveis fósseis. Ao queimar esses tipos de combustíveis, o enxofre é lançado no ar, sobe a atmosfera sob a forma de dióxido de enxofre, um composto altamente poluidor. Quando o dióxido de enxofre se junta à umidade da atmosfera, forma o ácido sulfúrico, um dos principais componentes da chuva ácida (BACIC, 2008).

O manuseio do enxofre depois de aquecido é uma atividade que libera gases tóxicos e assim pode ser classificada como insalubre de grau máximo, conforme anexo 11 da Norma Regulamentadora número 15 (BRASIL, 2016).

### 2.2.2 Processo de hidrodessulfurização de enxofre

A hidrodessulfurização é um dos diversos processos de hidrotratamento (HDT) existentes na indústria petroquímica. Segue abaixo, algumas das reações que compõe o processo de hidrotratamento mais comuns (MARIANO, 2005):

- Hidrodessulfurização;
- Hidrodesnitrogenação;
- Hidrodesoxigenação;
- Hidrodesalogenação.

As modernas refinarias precisam do hidrogênio para processos de hidrotratamento e de hidrocraqueamento, com o objetivo de produzir derivados mais nobres e de melhor qualidade a partir de cargas residuais. Muitas refinarias produzem uma quantidade de hidrogênio suficiente para pequenas unidades de hidrotratamento, utilizando o gás residual oriundo da operação de reforma catalítica de nafta (produção de gasolina de alta octanagem) (PETROBRAS, 2008).

Hidrodessulfurização é um processo químico catalítico altamente utilizado para remover enxofre via inserção de hidrogênio, visando otimizar a obtenção dos derivados de produtos de petróleo refinado e de gás natural tais como gasolina e nafta, querosene, óleo diesel e óleos combustíveis (BELATO, LIMA e ROSA, 2004).

O propósito de se remover o enxofre é reduzir as emissões de dióxido de enxofre que resultam do uso destes combustíveis em veículos automotivos, aeronaves, locomotivas, navios e usinas termoeletricas movidas a gás ou óleo, caldeiras residenciais e industriais, entre outros. Outra importante razão para remover-se enxofre das correntes de nafta numa refinaria de petróleo é que o enxofre, mesmo quando em concentrações extremamente baixas, envenena os catalisadores de metais nobres nas unidades de reforma catalítica (MARIANO, 2005).

Os processos de hidrodessulfurização industrial incluem instalações para a captura e remoção do sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) gasoso. Em refinarias de petróleo, o gás sulfeto de hidrogênio é então subsequentemente convertido nos subprodutos enxofre elementar ou ácido sulfúrico. Das 64 milhões de toneladas métricas de enxofre produzidas mundialmente em 2005, a grande maioria foi subproduto de refinarias e outras plantas processadoras de hidrocarbonetos (MARIANO, 2005).

No processo de hidrodessulfurização a carga que entra no reator é composta geralmente por naftas ou destilados, oriundos de uma destilação (atmosférica ou a vácuo) ou de uma unidade de craqueamento (catalítico ou térmico).



Figura 7 – Unidade de hidrodessulfurização de enxofre  
Fonte: O Autor, 2016.

O processo tem início quando a corrente de alimentação é misturada com o hidrogênio, pré-aquecido em uma câmara de aquecimento entre 300 °C e 430°C, e é transferido sob alta pressão em torno de 70 atm em um reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo. No reator, os compostos de enxofre e hidrogênio da alimentação são convertidos em H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos. Os produtos oriundos da reação deixam o reator para logo em seguida serem resfriados a uma baixa temperatura e então entrarem num separador de líquidos e gases. O hidrogênio efluente da alta pressão de separação é reciclado para se combinar depois com a carga que entra e a baixa pressão com o H<sub>2</sub>S obtido é enviado a uma câmara de tratamento, onde o H<sub>2</sub>S é removido. O gás limpo é então combinado com o combustível oriundo dos fornos. A corrente líquida é normalmente o produto do hidrotreamento e é enviado normalmente a uma coluna de separação para remoção de H<sub>2</sub>S e outras impurezas (PETROBRAS, 2008).

Dentre os principais tratamentos para remoção de H<sub>2</sub>S das frações leves das cargas hidrodessulfurizadas podemos destacar o tratamento com dietanolamina (DEA) e a lavagem cáustica com solução de NaOH. Outro processo bastante utilizado é o tratamento Merox. Este processo é utilizado tipicamente em frações

leves e intermediárias como GLP e querosene e consiste na extração caustica de  $H_2S$  e mercaptanas com posterior oxidação a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. Isto é feito em presença de um catalisador organometálico (ftalocianina de cobalto) dissolvido na solução de soda cáustica. O  $H_2S$  oriundo dos processos de separação depois da hidrodessulfurização pode ser ainda direcionado a uma unidade de oxidação catalítica, com catalisadores a base de vanádio, onde será oxidado cataliticamente para  $SO_x$ . O  $SO_x$  formado pode então ser aproveitado para manufatura de ácido sulfúrico e como fertilizante (PETROBRAS, 2008).

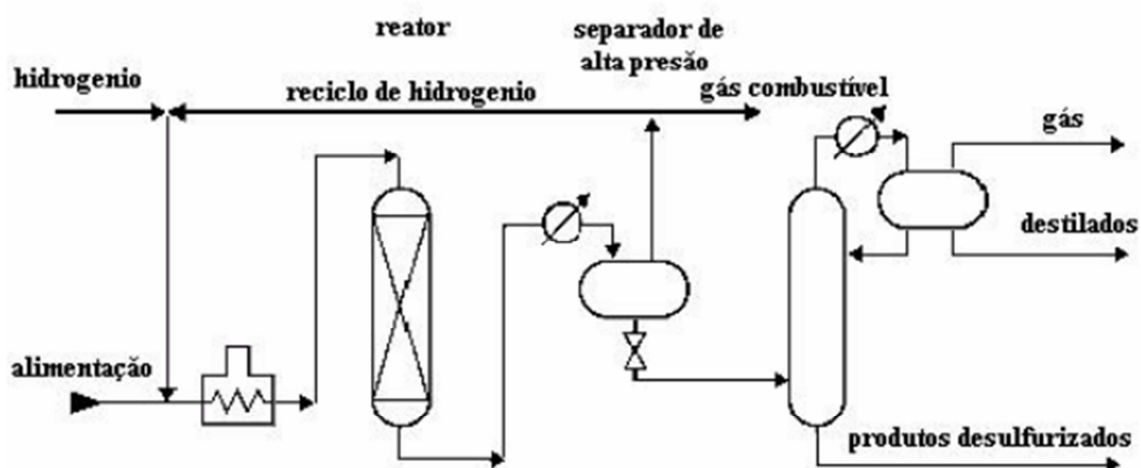


Figura 8 – Esquema simplificado de hidrodessulfurização de enxofre  
Fonte: PETROBRAS, 2008

O sulfureto de hidrogênio produzido pela HDS é convertido em enxofre elementar por um procedimento conhecido como o processo Claus – refinarias têm, geralmente, uma unidade Claus para esta finalidade. Grande parte do enxofre recuperado desta forma é utilizada na produção de ácido sulfúrico. Embora os depósitos de enxofre sejam ainda extraídos, hoje a produção de enxofre acontece a partir do petróleo através do HDS e processos Claus (PETROBRAS, 2008).

O processo de hidrotratamento é considerado essencial e estratégico para o aproveitamento de cargas residuais e de óleos pesados. A remoção do enxofre, devido à grande quantidade dele nas cargas mais pesadas, as leis ambientais cada vez mais severas e a melhoria na qualidade dos produtos finais, é importante para agredir menos o meio ambiente (MARIANO, 2005).

## 2.3 H<sub>2</sub>S – SULFETO DE HIDROGÊNIO

### 2.3.1 Origem e propriedades do H<sub>2</sub>S

O sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) também conhecido como gás sulfídrico, é um gás incolor, mais pesado que o ar e que forma mistura explosiva em contato com este. É altamente tóxico, com cheiro característico de ovo podre em baixas concentrações. Já em concentrações mais elevadas ele acaba por inibir o olfato. É solúvel em água e queima facilmente produzindo uma chama de coloração azulada e liberando dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Suas demais características podem ser vistas logo abaixo, conforme quadro1 (SILVA, 2007).

Pode ter origem na natureza como também nos processos industriais. Na natureza é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão vulcânica, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. Nos processos industriais, geralmente é oriunda de mecanismos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas e do refino e produção de derivados de petróleo (MAINIER e ROCHA, 2003).

<b>CARACTERÍSTICAS DO H<sub>2</sub>S</b>
01 - Peso molecular = 34,0809 g/mol
02 - Peso específico = 1,189
03 - Densidade = 1,539 g/l a 25,5°C e 20,0 atm a 25,5°C
04 - Pressão de vapor =17,7 atm a 20°C
05 - Temperatura de autoignição = 260°C
06 - Temperatura de ebulição = -60,4°C
07 - Limite inferior de explosividade = 4,3%
08 - Limite superior de explosividade = 46%
09 - Solubilidade na água = 0,672g/100ml de água
10 - Inflamável = sim

Quadro 2 – Características do H<sub>2</sub>S

Fonte: SILVA, 2007.

### 2.3.2 Consequências da exposição ao H<sub>2</sub>S

O H<sub>2</sub>S é um gás altamente tóxico e irritante, que atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. A intoxicação pela substância pode ser aguda, subaguda e crônica, dependendo da concentração do gás no ar, da duração, da frequência da exposição e da suscetibilidade individual. Os efeitos da intoxicação com este gás são sérios, similar aos do monóxido de carbono, conforme pode ser visto no quadro abaixo, porém mais intensos e podem permanecer por um longo período de tempo, podendo causar danos permanentes (TRISTÃO, 2005).

NOME COMUM	FÓRMULA QUÍMICA	LIMITE DE TOLERÂNCIA (8hs DE TRABALHO)	LIMITE PERIGOSO	CONCENTRAÇÃO LETAL
CIANETO DE HIDROGÊNIO	HCN	10ppm	150ppm p/ 1 hora	300ppm
SULFETO DE HIDROGÊNIO	H <sub>2</sub> S	8ppm	250ppm p/ 1 hora	600ppm
DIÓXIDO DE ENXOFRE	SO <sub>2</sub>	4ppm	X	1000ppm
MONÓXIDO DE CARBONO	CO	39ppm	450ppm p/ 1 hora	1000ppm
GÁS CLORO	Cl <sub>2</sub>	0,8ppm	4ppm p/ 1 hora	1000ppm
DIÓXIDO DE CARBONO	CO <sub>2</sub>	3900ppm	5%	10%

Quadro 3 – Comparativo entre diversos compostos tóxicos  
Fonte: TRISTÃO, 2005.

Este gás tóxico paraliza o sistema nervoso que controla a respiração, incapacitando os pulmões de funcionar, provocando asfixia. O H<sub>2</sub>S é um gás volátil, e a principal via de penetração é a respiratória. Experimentos com animais de laboratório mostraram absorção através da pele; contudo, no homem, a absorção por essa via é discutida (TRISTÃO, 2005).

É capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar um ser humano em questão de minutos. Quando se respira, o H<sub>2</sub>S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o H<sub>2</sub>S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Mas também pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos,

como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, à medida que a concentração de H<sub>2</sub>S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H<sub>2</sub>S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando na paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa se asfixia e acaba morrendo (TRISTÃO, 2005).

CONCENTRAÇÃO DO H <sub>2</sub> S (ppm)	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	EFEITOS
0,0005 - 0,13	1 minuto	Percepção do odor
10 -21	6 - 7 horas	Irritação ocular
50 -100	4 horas	Conjuntivite
150 - 200	2 - 15 minutos	Perda de olfato
200 - 300	20 minutos	Inconsciência, hipotensão, convulsão, tontura e desorientação
900	1 minuto	Inconsciência e morte
1800 - 3700	instantes	Morte

Quadro 4 – H<sub>2</sub>S – tempo de exposição x efeitos  
Fonte: TRISTÃO, 2005.

A perda do olfato resulta da interação do H<sub>2</sub>S com o zinco, que é importante nas reações de percepção do olfato. Isso ocorre de 2 a 15 minutos, em concentrações acima de 100 ppm. Desta forma, o odor do H<sub>2</sub>S não é parâmetro seguro para se avaliarem concentrações perigosas. A ação irritante do H<sub>2</sub>S sobre a pele e as mucosas gastrointestinal decorre da formação de sulfeto de sódio, surgindo coceira, queimação e hiperemia (vermelhidão). Nos olhos surgem conjuntivite, lacrimejamento e opacificação da córnea. No aparelho digestivo, o H<sub>2</sub>S irrita a mucosa gastrointestinal e produz náusea e vômito. A biotransformação do H<sub>2</sub>S ocorre muito rapidamente e envolve em parte reações de oxidação pela hemoglobina oxigenada e por enzimas hepáticas, formando sulfatos e tiosulfatos que são eliminados pela urina e pelas fezes. Quando este mecanismo de

desintoxicação é insuficiente, como em concentrações muito elevadas, acima de 700 ppm, o H<sub>2</sub>S é eliminado inalterado no ar expirado (TRISTÃO, 2005).

EFEITOS NA SAÚDE	
Baixas concentrações	Irritação dos olhos, nariz, garganta ou sistema respiratório; os efeitos podem ser retardados.
Moderadas concentrações	Efeitos mais severos nos olhos e sistema respiratório, dor de cabeça, tontura, náusea, tosse, vômito e dificuldade para respirar.
Altas concentrações	Choque, convulsões, incapacidade de respirar, coma, morte; os efeitos podem ser extremamente rápidos (dentro de algumas respirações).

Quadro 5 – Efeitos do H<sub>2</sub>S na saúde  
Fonte: OSHA, 2016.

Ainda não se tem plena certeza se os efeitos da exposição controlada em baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio, é cumulativa ou não, e, se os efeitos são completamente reversíveis. A exposição aguda é usualmente rápida e completa e as seqüelas resultantes podem ser irreversíveis. Apesar do seu odor característico e desagradável, o H<sub>2</sub>S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função. Considerando os aspectos tóxicos do H<sub>2</sub>S, é importante que todo pessoal envolvido no trabalho industrial esteja suficientemente informado sobre os riscos apresentados, bem como esteja adequadamente treinado para, em caso de emergência, prestar a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual como máscaras com filtros especiais para H<sub>2</sub>S e com suprimento portátil de ar (oxigênio) estejam prontamente disponíveis (MAINIER e ROCHA, 2003).

De acordo com o Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (Occupational Safety and Health Administration) – foram registrados, no período de 1984 -1994, 1480 menções sobre contaminações diretas e indiretas com H<sub>2</sub>S, ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho. Dessas mortes, 60 ocorreram em estabelecimentos comerciais de vários segmentos enquanto 18 mortes ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo.



## 2.4 EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS

### 2.4.1 Permutadores de Calor

Permutadores de Calor são equipamentos projetados para realizar a troca térmica entre dois fluídos através da interface metálica do equipamento. Normalmente o que se espera com esses equipamentos é atender as necessidades do processo ou a economia de energia que seria perdida para o ambiente. Durante o processo de troca térmica pode ou não haver mudança do estado de fase (condensação ou evaporação) dos fluídos envolvidos (PETROBRAS, 2003).

Em geral são classificados quanto a sua finalidade em permutadores para aquecimento, permutadores para resfriamento e os intercambiadores (troca térmica entre dois fluídos de processo). Dentre os permutadores para aquecimento estão os geradores de vapor, os aquecedores ou préaquecedores e os refeedores. Já os permutadores para resfriamento têm-se os condensadores e os resfriadores ou “coolers” (PETROBRAS, 2003).

Já com relação ao seu tipo construtivo, os permutadores mais utilizados são:

- Casco e tubos;
- Tubo duplo ou Bi-tubulares;
- Resfriadores a ar;
- Trocadores de placas;
- Espirais.

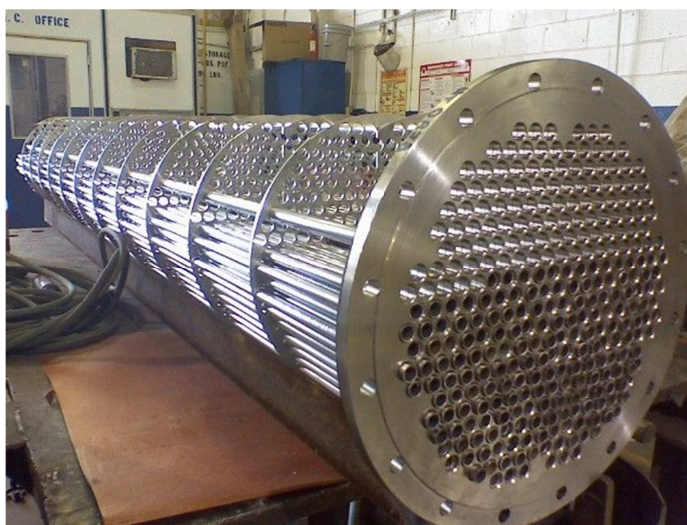


Figura 9 – Permutador de calor aberto

Fonte: PETROBRAS, 2003

### 2.4.2 Vasos de Pressão

Vasos de pressão é o termo genérico utilizado para qualquer recipiente estanque, de qualquer tipo, dimensão, formato ou finalidade, e que seja capaz de conter um fluido sob pressão. Eles podem estar sujeitos a chamas, no caso das caldeiras e fornos, assim como não sujeitos a chamas, que apesar de não apresentarem fogo, podem trabalhar com temperaturas elevadas e são os casos dos vasos de armazenamento e acumulação, esferas, torres e reatores (TELLES, 1996).

Segundo a norma da Petrobrás N-253, entende-se como vaso de pressão todos os reservatórios de qualquer tipo, dimensões ou finalidade, não sujeitos à chama, que contenham qualquer fluido em pressão manométrica igual ou superior a 103 kPa (1,05 kgf/cm<sup>2</sup>) ou submetidos à pressão externa. São comumente aplicados em indústrias químicas, petroquímicas, refinarias de petróleo, usinas de açúcar, entre outras, e abrangem os mais variados tipos de uso (PETROBRAS, 2003).



Figura 10 – Vaso de pressão  
Fonte: O Autor, 2016.

No Brasil é a NR-13 (Norma Regulamentadora 13 – Caldeiras, Vasos de Pressão e Tubulações) que regulamenta os requisitos mínimos para gestão da integridade estrutural dos vasos de pressão. Ela estabelece as condições de uso, os critérios de projeto, de inspeção, de manutenção e de operação, tendo como objetivo a diminuição de acidentes envolvendo estes equipamentos e visando principalmente à segurança e saúde dos trabalhadores (BRASIL, 2016).

### 2.4.3 Reatores

Reatores químicos são dispositivos de processos projetados para conter reações químicas de interesse em escala industrial. A transferência de massa, a quantidade de movimento e a energia, ocorrem junto a uma reação química, devendo ser conduzidos de uma forma segura e controlável. Nestes equipamentos, problemas de fluxo de massa, mistura de reagentes, tempos de residência, controle de temperatura e pressão, conversão química, desativação de catalisadores, entre outros fatores, devem ser considerados (PETROBRAS, 2003).



Figura 11 – Instalação de reatores químicos  
Fonte: O Autor, 2016.

A classificação primária dos reatores químicos pode ser feita com base na forma de energia usada na realização da reação. Por esse critério eles podem ser termoquímicos, eletroquímicos, fotoquímicos e bioquímicos. Também podem ser divididos quanto ao número de fases envolvidas em homogêneos e heterogêneos. Nos reatores homogêneos, apenas uma fase está presente e contém os produtos e os reagentes, sendo normalmente uma mistura de gases ou de líquidos. Já nos reatores heterogêneos, temos a presença de duas ou mais fases, sendo comuns as misturas, líquido-líquido, líquido-gás, líquido-sólido e gás-sólido. Quando a reação química envolve uma fase sólida, normalmente esta aparece na forma de um catalisador e o produto desejado resultará da catálise de um ou mais reagentes na fase líquida ou gasosa (PETROBRAS, 2003).

#### 2.4.4 Torres

As torres são equipamentos que servem para realizar destilação, absorção, retificação, extração, reações, entre outras finalidades. São compostas de um casco cilíndrico vertical, fechado nas extremidades superior e inferior por dois tampos, normalmente elipsoidais, formando um vaso de pressão vertical, e por seus diversos acessórios, denominados “internos”. A altura e diâmetro da torre são determinados em função do volume dos vapores e dos líquidos (PETROBRAS, 2003).

As torres podem ser divididas em três seções distintas. A seção de topo é por onde saem os produtos leves (gases e vapores). A seção intermediária é por onde entra a carga e, conforme o caso, por onde são retirados os produtos intermediários. Já a seção de fundo é por onde saem os produtos pesados (PETROBRAS, 2003).

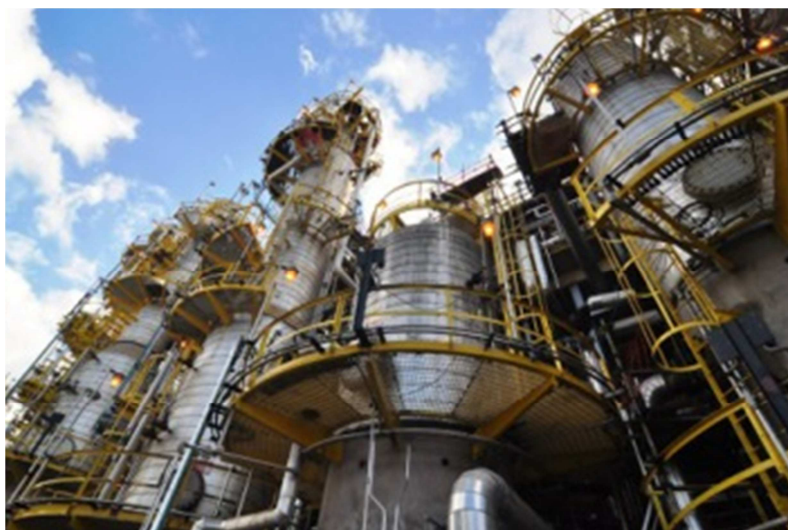


Figura 12 – Torres da unidade de hidrodessulfurização  
Fonte: O Autor, 2016.

Além de sua finalidade, os tipos de torres são definidos pelos diferentes “internos”. Nas torres de pratos ou bandejas, em seu interior são montadas as bandejas ou pratos em número variado e com um espaçamento determinado. Os pratos possuem vertedores que tem a função de formar um nível de líquido sobre o prato e direcionar o líquido que transborda para o prato abaixo, formando-se assim uma corrente descendente de líquido e outra ascendente de vapor e gases. Já as torres recheadas são torres que contêm, ao invés de pratos, seções preenchidas com elementos diversos, denominados “recheios” cuja finalidade é prover uma enorme superfície de contato líquido-vapor (PETROBRAS, 2003).

#### 2.4.5 Bombas Industriais

Bomba é uma máquina operatriz hidráulica que transfere energia ao fluido com a finalidade de transportá-lo de um ponto a outro. Recebe energia de uma fonte motora qualquer e cede parte dessa energia ao fluido sob forma de energia de pressão, energia cinética ou ambas, ou seja, ela aumenta a pressão e a velocidade do líquido. A bomba é classificada pela sua aplicação ou pela forma com que a energia é cedida ao fluido. Normalmente existe uma relação estreita entre a aplicação e a característica da bomba que, por sua vez, está intimamente ligada à forma de ceder energia ao fluido (PETROBRAS, 2003).



Figura 13 – Bomba industrial  
Fonte: O Autor, 2016.

A escolha de uma bomba para uma determinada operação é influenciada pela quantidade de líquido que se pretende transportar, pela carga contra a qual há que bombear o líquido, pela natureza do líquido, pela fonte de energia e pelo ciclo de uso da bomba (contínuo ou intermitente). Dentre os vários tipos de bombas industriais existentes, podemos citar: bombas de deslocamento positivo, bombas alternativas, bombas radiais, bombas diafragma, bombas eletromagnéticas, bombas a jato e bombas centrífugas, sendo essa última a mais utilizada. Nela a energia fornecida ao líquido é primordialmente do tipo cinética, sendo posteriormente convertida na maior parte em energia de pressão (PETROBRAS, 2003).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 DEFINIÇÃO DO LOCAL A SER AVALIADO

Em uma refinaria de petróleo, o enxofre está presente em quase todas as unidades de processo, seja em seu estado natural, seja como elemento presente em um produto, como também em compostos na forma de vapores e gases (como o  $H_2S$ ), após reações do processo no qual ele é submetido. Para esse estudo, foi estipulada a avaliação de uma unidade na qual a presença de  $H_2S$  em seus processos seja abundante, pois assim tanto a possibilidade de exposição dos trabalhadores é maior, quanto à verificação da presença ou não do  $H_2S$  nos locais de trabalho se torna mais relevante para fins de análise e controle. Logicamente que isso não descarta também a necessidade de análise e controle em áreas com menor possibilidade de exposição.

Levando em consideração as informações citadas acima, e após uma vasta verificação das unidades que poderiam servir como base para realização desse estudo, optou-se por realizar essa análise na unidade de Remoção de  $H_2S$ , que fica dentro da unidade de Hidrodessulfurização de Enxofre, na planta de Destilação de Petróleo, conforme pode ser visto na figura 14.



Figura 14 – Vista da unidade de remoção de  $H_2S$   
Fonte: O Autor, 2016.

Vários são os equipamentos contidos em uma unidade de destilação. Especificamente na unidade de remoção de  $H_2S$ , foram selecionados alguns equipamentos para serem avaliados com relação a presença ou não de  $H_2S$ . Na figura abaixo pode-se ver a localização dos equipamentos na planta:

1. Vaso de Pressão;
2. Torre;
3. Permutador de Calor;
4. Reator;
5. Bombas;
6. Tanque de Armazenamento.

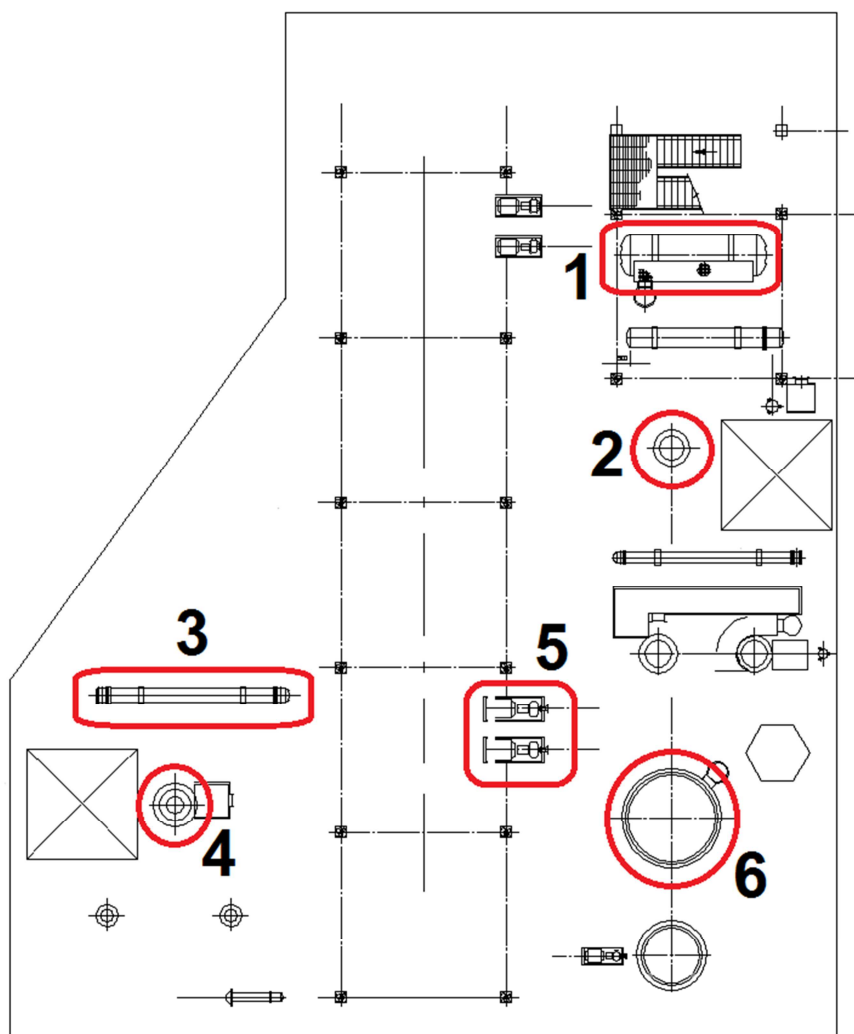


Figura 15 – Localização dos equipamentos na Unidade de Remoção de  $H_2S$   
Fonte: O Autor, 2016.

### 3.2 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

O aparelho utilizado nesse estudo foi o detector de gás sulfídrico ALTAIR PRO, da marca MSA. Também conhecido como “mini H<sub>2</sub>S”, ele funciona através de um sistema de alarme triplo, que alerta os usuários para possíveis riscos de gás, independentemente de deficiências auditivas ou visuais. Utiliza alarmes audíveis de mais de 95 decibéis, luzes de LED brilhantes e vibração, para alertar os usuários e aqueles próximos de uma situação perigosa.



Figura 16 – Aparelho de medição de H<sub>2</sub>S  
Fonte: O Autor, 2016.

Possui um sensor interno no qual detecta concentrações entre 0 ppm até 200 ppm de H<sub>2</sub>S. O aparelho funciona acusando e registrando a leitura das concentrações de H<sub>2</sub>S, automaticamente. Além de aparecer à indicação da concentração de H<sub>2</sub>S no leitor digital, o aparelho também aciona um alarme sonoro para concentrações consideradas potencialmente perigosas ao ser humano (acima de 4 ppm). Assim sendo, pode-se sair rapidamente e com segurança da área aferida.



### 3.3 MÉTODOS E PROCESSOS DE MEDIÇÃO

De acordo com a NR-15, a avaliação das concentrações dos agentes químicos através de métodos de amostragem instantânea, de leitura direta ou não, deverá ser feita pelo menos em 10 (dez) amostragens, para cada ponto - ao nível respiratório do trabalhador. Entre cada uma das amostragens deverá haver um intervalo de, no mínimo, 20 (vinte) minutos (BRASIL, 2016).

Portanto foram estipuladas 10 amostragens com intervalo de 20 minutos entre elas, para cada equipamento conforme item 3.1 da página 38 deste trabalho. Outro fator definido para maior abrangência das verificações foi à realização das medições com os equipamentos em operação, como também durante a parada e abertura dos equipamentos para manutenção. Dessa forma poderiam-se analisar de maneira mais profunda as possibilidades de exposição dos trabalhadores.



Figura 17 – Medição de H<sub>2</sub>S  
Fonte: O Autor, 2016.

Todo o processo prévio e necessário para a realização das medições foi rigorosamente seguido, seja pela requisição e emissão da permissão de trabalho, da autorização de entrada na área na casa de controle da unidade, pela prévia verificação e liberação da área pelo SMS e operador responsável, como também pela utilização dos EPI's necessários.

Cada uma das concentrações obtidas nas referidas amostragens não deveria ultrapassar os valores obtidos na equação 1, sob pena de ser considerada situação de risco grave e iminente.

$$\text{Valor máximo} = \text{L.T.} \times \text{F.D.} \quad (\text{Eq.1})$$

Sendo “L.T.” o limite de tolerância para o agente químico conforme pode ser visto no quadro 13 da página 45 deste trabalho, e “F.D.” o fator de desvio conforme quadro a seguir.

<b>L.T.</b> <b>(ppm ou mg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>F.D.</b>
0 a 1	3
1 a 10	2
10 a 100	1,5
100 a 1000	1,25
Acima de 1000	1,1

Quadro 6 – Limites de tolerância x Fator de desvio  
Fonte: BRASIL - NR-15, 2016.

Ou seja, no caso do H<sub>2</sub>S, nenhuma amostra poderá ultrapassar 16 ppm, caso contrário, será considerada situação de risco grave e iminente (Equação 2).

$$\text{Valor máximo} = 8 \times 2 = 16 \text{ ppm} \quad (\text{Eq.2})$$

O limite de tolerância será considerado excedido, quando a média aritmética das concentrações ultrapassar os valores fixados no quadro 13 da página 45 deste trabalho.

## 4 ANÁLISE E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

### 4.1 RESULTADOS DAS MEDIÇÕES REALIZADAS

Após a realização das medições conforme ítem 3.3 da página 40 deste trabalho chegou-se nos resultados apresentados nos gráficos a seguir:

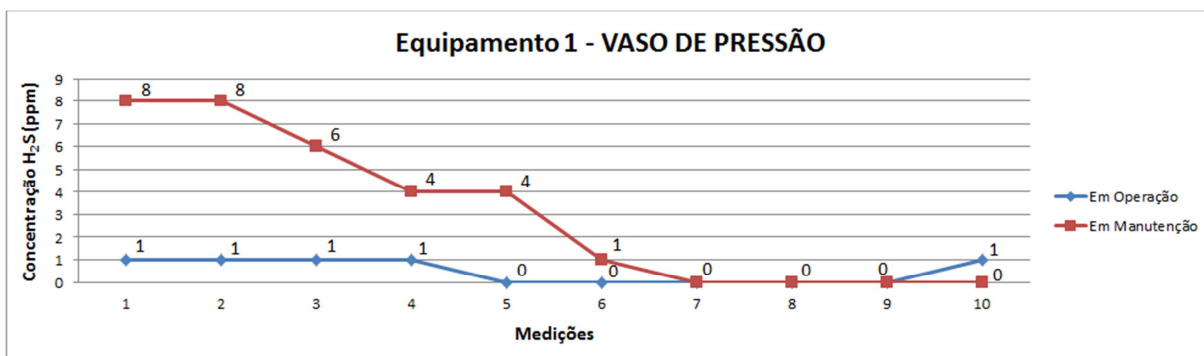


Gráfico 1 – Resultados das medições de H<sub>2</sub>S no vaso de pressão  
Fonte: O Autor, 2016.

No primeiro ponto analisado (Vaso de Pressão), de maneira geral, as medições realizadas com o equipamento em operação ficaram acima das medições realizadas com o equipamento em manutenção. Contudo em nenhum caso as medições ultrapassaram o limite de tolerância de 8 ppm, estipulado pela NR-15.

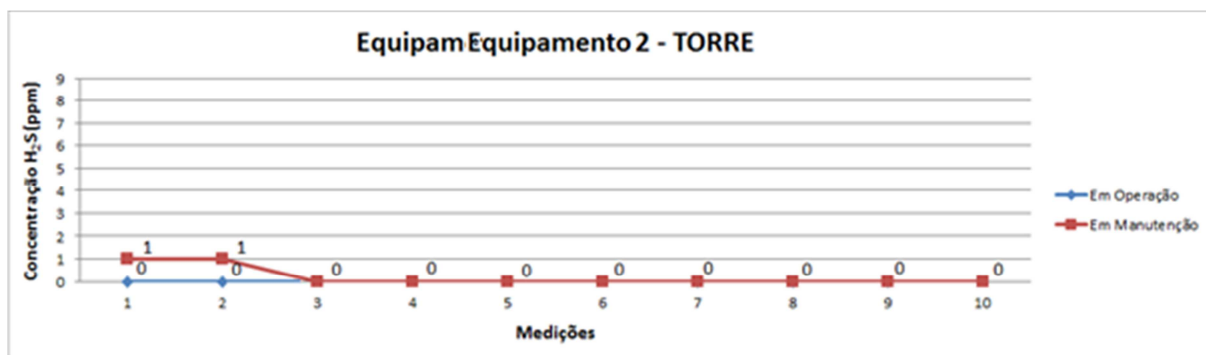


Gráfico 2 – Resultados das medições de H<sub>2</sub>S na torre  
Fonte: O Autor, 2016.

Para o segundo ponto analisado (Torre), as medições realizadas tanto com o equipamento em operação quanto em manutenção não apresentaram uma grande variação, já que em 8 dos 10 pontos medidos o resultado em ambos foi de 0 ppm.

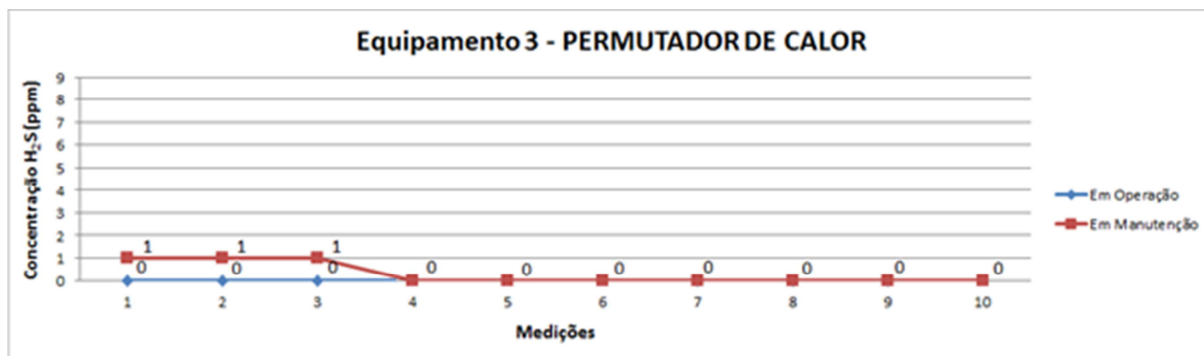


Gráfico 3 – Resultados das medições de H<sub>2</sub>S no permutador de calor  
Fonte: O Autor, 2016.

Idem ao equipamento anterior, no terceiro ponto analisado (Permutador de Calor), tanto as medições realizadas em operação como em manutenção também se mostraram muito próximas, sendo 7 medições com resultado igual a 0 ppm.

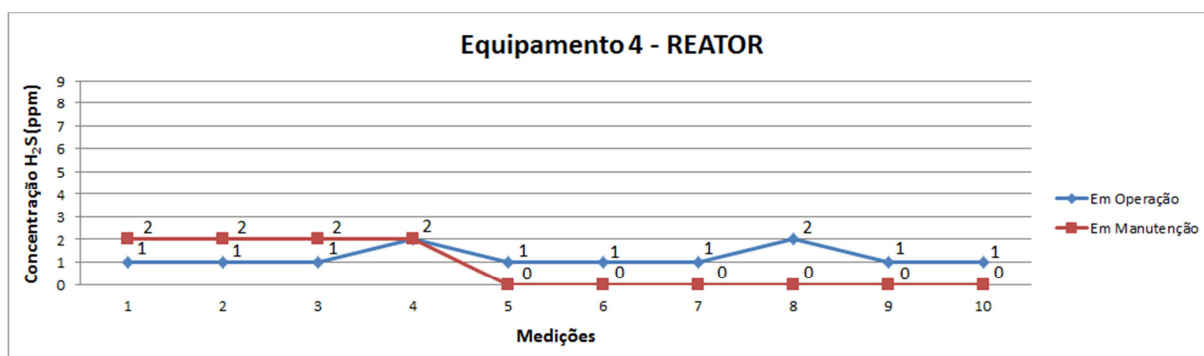


Gráfico 4 – Resultados das medições de H<sub>2</sub>S no reator  
Fonte: O Autor, 2016.

No quarto ponto analisado (Reator), as medições realizadas com o equipamento em operação se mantiveram em torno de 1 ppm, enquanto com o equipamento em manutenção, os resultados variaram de 0 ppm a 2 ppm.

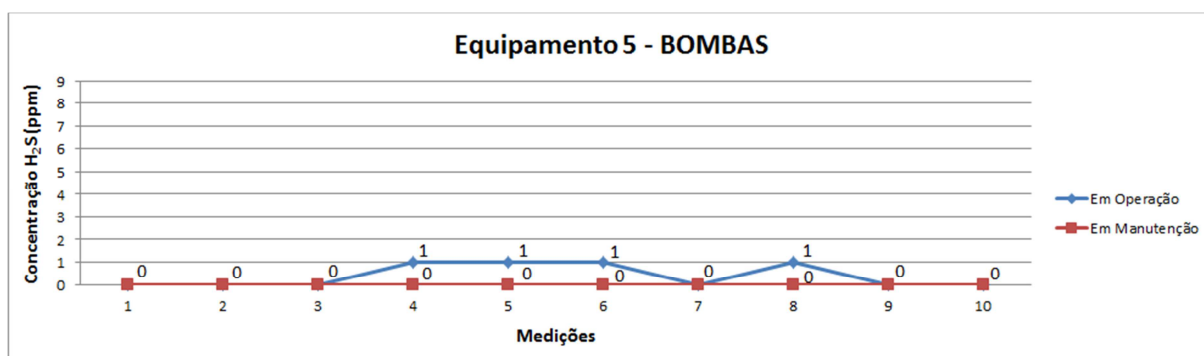


Gráfico 5 – Resultados das medições de H<sub>2</sub>S nas bombas  
Fonte: O Autor, 2016.

No quinto ponto analisado (Bombas), todas as medições realizadas com o equipamento em manutenção obtiveram resultado igual a 0 ppm. Já as medições com o equipamento em manutenção, os resultados variaram de 0 ppm a 1 ppm.

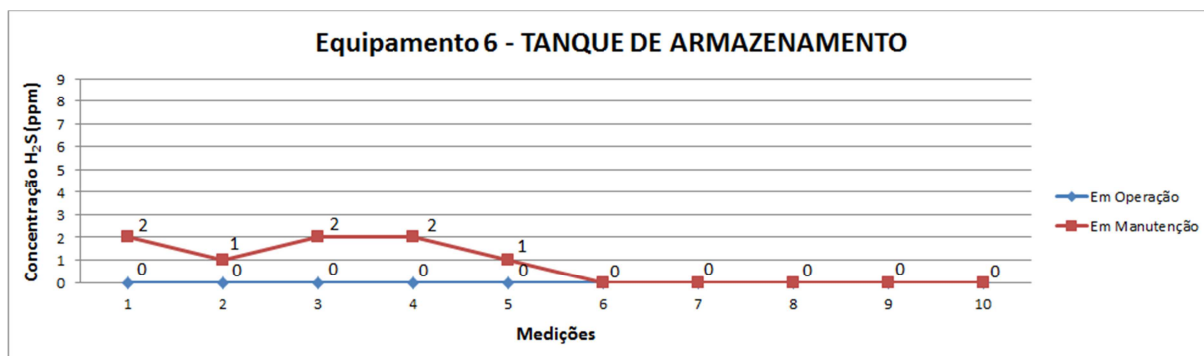


Gráfico 6 – Resultados das medições de H<sub>2</sub>S no tanque de armazenamento  
Fonte: O Autor, 2016.

Para o sexto e último ponto analisado (Tanque de Armazenamento), todas as medições realizadas com o equipamento em operação obtiveram resultado igual a 0 ppm. Já as medições realizadas com o equipamento em manutenção, os resultados variaram de 0 ppm a 2 ppm.

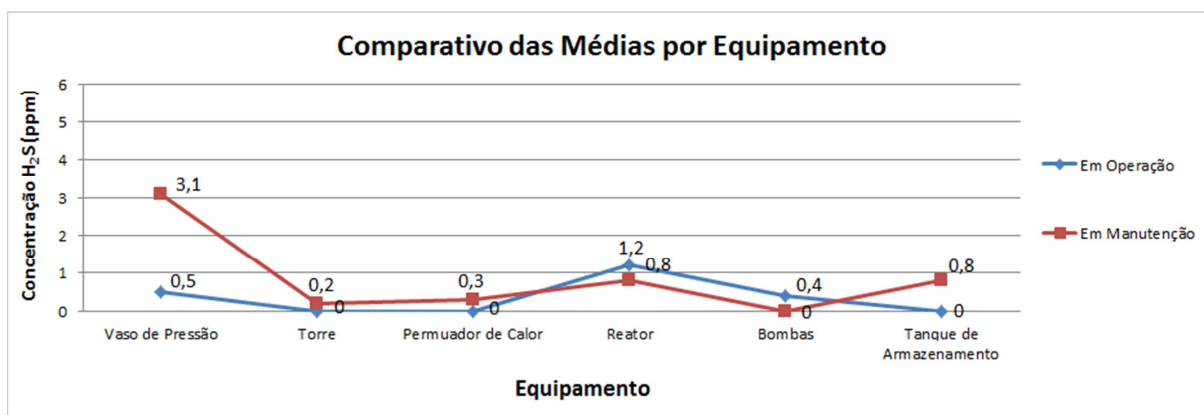


Gráfico 7 – Comparativo das médias por equipamento  
Fonte: O Autor, 2016.

Com relação às médias obtidas nas 10 medições realizadas, tanto em operação como em manutenção, verificou-se que a maior variação no resultado se deu no Vaso de Pressão. Já para todos os outros equipamentos, a variação nos resultados foi muito pequena, ficando abaixo de 1 ppm.

## 4.2 COMPARATIVO DOS RESULTADOS COM AS NORMAS VIGENTES

De acordo com os resultados obtidos nas medições, verificou-se que as concentrações de H<sub>2</sub>S encontradas na área industrial respeitam os limites de tolerância contidos na norma vigente (NR 15 – Atividades e Operações Insalubres).

AGENTES QUÍMICOS	VALOR TETO	ABSORÇÃO TAMBÉM P/ PELE	ATÉ 48 HORAS P/ SEMANA		GRAU DE INSALUBRIDADE A SER CONSIDERADO NO CASO DE SUA CARACTERIZAÇÃO
			ppm	mg/m <sup>3</sup>	
Dióxido de Enxofre	-	-	4	10	máximo
Gás Sulfídrico (H <sub>2</sub> S)	-	-	8	12	máximo

Quadro 7 – Grau de insalubridade dos compostos de enxofre

Fonte: BRASIL, 2016.

De todas as 120 medições realizadas, seja com os equipamentos em operação ou em manutenção, o valor máximo das concentrações não ultrapassou o limite de norma (8 ppm). O menor valor aferido foi 0 ppm e o maior foi 8 ppm, este último medido no vaso de pressão durante a abertura para manutenção. Outro fator importante é que nenhuma amostra ultrapassou 16 ppm, situação que caracterizaria situação de risco grave e iminente, segundo a equação 1 apresentada neste trabalho.

Os limites de tolerância acima citados, são válidos para jornadas de trabalho de até 48 horas por semana. A NR-15 estipula que para jornadas de trabalho que excedam 48 horas semanais, dever-se-á cumprir o disposto no art. 60 da CLT (Consolidação das leis do trabalho).

Portanto todas as medições foram aceitáveis, ou seja, ficaram dentro dos valores máximos permitidos e dos limites de tolerância estabelecidos pela NR-15.

### 4.3 MEDIDAS DE PROTEÇÃO E CONTROLE À EXPOSIÇÃO AO H<sub>2</sub>S

Em toda a área industrial, as medidas tomadas com relação à segurança dos equipamentos e principalmente das pessoas estavam presentes e em grande número. Rotas de fuga, detectores de gás, chuveiros de emergência, lava olhos, placas de sinalização e advertência, estavam por toda a planta, assim como a documentação prévia do trabalho a ser realizado. Análise preliminar de risco, permissão de trabalho, lista de verificação, recomendações adicionais de segurança e análise de risco operacional, são alguns exemplos de documentos obrigatórios para realização de qualquer tipo atividade dentro da área industrial. A existência de padrões, procedimentos e regras para cada tipo de atividade e equipamento, tornava ainda maior a segurança do processo.



Figura 18 – Placa com informações de segurança e meio ambiente  
Fonte: O Autor, 2016.

Na área industrial a utilização de alguns EPI's era obrigatória. Capacete com jugular, óculos de segurança, protetor auricular, bota de segurança, calça e camisa RF (resistente a fogo), sendo a camisa de manga comprida e luvas de raspa de couro eram itens obrigatórios em qualquer unidade. Para alguns casos, tipos de trabalhos ou acesso a certas unidades, eram necessários à utilização de outros EPI's, de acordo com a análise preliminar de risco e os padrões específicos para cada caso. Na unidade de Hidrodessulfurização de enxofre, também era necessária a utilização de detectores multigás. Outro equipamento de utilização obrigatória para a entrada na unidade era o rádio de comunicação interno.

Na unidade de remoção de H<sub>2</sub>S, as placas de sinalização e advertência continham a descrição do produto, o impacto causado em caso de contato com pessoas, os primeiros socorros, os EPI's necessários de utilização obrigatória na unidade e também como proceder em caso de fogo ou derramamento do produto. Lembrando que essas placas serviam mais como um lembrete, já que elas por si só, não substituíam toda documentação e treinamentos necessários para os trabalhos dentro das unidades. As placas eram colocadas em pontos estratégicos, onde se pudesse ter uma fácil visualização e continham informações rápidas e sucintas.



Figura 19 – Placa com informações sobre H<sub>2</sub>S

Fonte: O Autor, 2016.

Outra medida importante e que estava presente em todos os pontos da unidade eram as indicações das rotas de fuga, conforme pode ser visto na figura 20. Eram através delas que todas as pessoas na unidade podiam se orientar em caso de algum acidente. Essas rotas eram previamente estudadas para que fossem aplicadas da melhor maneira possível. Elas eram diariamente verificadas pelos profissionais da área de segurança durante suas rotas de inspeção, e em caso de obstrução pela realização de algum trabalho, elas eram revistas. Se atestada a necessidade de mudança da rota de fuga original durante um período específico de tempo, eram colocadas novas placas e avisos nos locais adequados.

Também antes de qualquer trabalho dentro da unidade, as equipes eram treinadas e orientadas sobre as rotas de fuga. Essas informações eram repassadas tanto pelo encarregado do serviço (líder da equipe), como pela documentação emitida pela área em questão.



As rotas de fuga levavam aos pontos de encontro, locais onde todas as pessoas de uma determinada área se reuniam, para que posteriormente pudessem evacuar a unidade e a refinaria caso necessário. Os pontos de encontro também faziam parte do plano de abandono e emergência da refinaria.



Figura 20 – Placa com indicação de rota de fuga  
Fonte: O Autor, 2016.

Todas as unidades continham lava olhos e chuveiros de emergência em vários pontos estratégicos. Nos casos de algum tipo de intoxicação, onde houvesse a necessidade imediata de lavagem com água, esses equipamentos estavam sempre próximos, bem sinalizados e com fácil operação, conforme pode ser visto na figura 21.



Figura 21 – Lava olhos e chuveiro de emergência  
Fonte: O Autor, 2016.

## 5 CONCLUSÃO

Após a realização das medições constatou-se que a Unidade de Remoção de H<sub>2</sub>S e os equipamentos nela contidos, não apresentavam vazamentos significativos de H<sub>2</sub>S, ou seja, foram identificados alguns poucos pontos com pequenas concentrações de H<sub>2</sub>S, mas abaixo do máximo permitido pelas normas vigentes. Todos os procedimentos de segurança realizados antes, durante e após a execução de qualquer tipo de trabalho eram repetidos e rigorosamente seguidos.

Tanto os EPI's básicos necessários para entrada e permanência dentro das unidades industriais, como os EPI's específicos para alguns tipos de trabalhos, estavam de acordo com o especificado na análise de risco e eram corretamente utilizados. Também havia auditorias diárias nas frentes de trabalho, para a verificação do cumprimento de todas as normas e padrões relacionados.

Dessa forma conclui-se que o nível de segurança e controle existente era alto, e a possibilidade de algum tipo de acidente por vazamento de H<sub>2</sub>S ou qualquer outro tipo de produto era baixo. Levando em consideração a complexidade das atividades e o risco inerente a elas, as condições de trabalho eram satisfatórias. Os requisitos estipulados de segurança, meio ambiente e saúde do trabalho eram rigorosamente cumpridos, fazendo com que o ambiente fosse muito seguro.

## REFERÊNCIAS

- ABADIE, E.; **Processos de Refinação**. Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.
- ANDRADE, J. B.; MARTINS, C. R. **Química Atmosférica do Enxofre (IV): Emissões, Reações em Fase Aquosa e Impactos Ambientais**. Química Nova, v. 25, n. 2, p. 259-272, 2002.
- ASTM STANDARD D 2892 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum. 2003.
- ASTM STANDARD D 5854 Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid of Petroleum and Petroleum Products. 1996.
- ASTM STANDARD D 4294 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, 2008.
- BACIC, I. M. G. R.; **Enxofre**. Sumário Mineral, DNPM, 2008.
- BACOCOLI, G. **A exploração de petróleo no Brasil**. 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, Rio de Janeiro, ed. Petrobras/Depex, 1986.
- BELATO, D. A. S.; LIMA, J. R. D.; ROSA, C. A. R., **Tecnologia de hidrotreatamento para produção de destilados médios de alta qualidade**. Petro & Química, v. 263, p. 142, 2004.
- BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 13** – Caldeiras, Vasos de Pressão e Tubulações. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2016. Disponível em: < <http://trabalho.gov.br/images/Documentos/SST/NR/NR13.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2016.
- BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 15** – Atividade e Operações Insalubres. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2016. Disponível em: < <http://trabalho.gov.br/images/Documentos/SST/NR/NR15/NR15-ANEXO15.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2016.
- BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 16** – Atividades e Operações Perigosas. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2016. Disponível em: < <http://trabalho.gov.br/images/Documentos/SST/NR/NR16.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2016.
- BRIDGENS, W.A.G, **Refinery Emergency Planning**. CONCAWE, 1988.
- CANCIAN, R. V.; **Estudo da Distribuição de Enxofre em Frações de Petróleos e Análise Multivariada das Frações**. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo.
- CORRÊA, O. L. S.; **Petróleo: Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Rio de Janeiro: Interciências, 2003.

DALMASCHIO, G. P.; **Estudo de sequestrantes de H<sub>2</sub>S em um Petróleo do Espírito Santo**. 2009. Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo.

DIAS, J.L.M. & QUAGLINO, M.A. **A questão do petróleo no Brasil, uma história da Petrobras**. CPDOC/SERINST, Fundação Getúlio Vargas-Petrobras, 1993. 213 p.

DIAS, D.S. e RODRIGUES, A.P. **Petróleo, livre mercado e demandas sociais**. Instituto Liberal: Rio de Janeiro, 1994.

FARAH, M. A. **Caracterização de frações de petróleo pela viscosidade**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

FEPAM. **Manual de Análise de Riscos Industriais**. Projeto de Manual de Análise de Risco Março, 2001.

GUIMARAES, R. C. L.; **Caracterização de Petróleo e Interpretação de Resultados**. Rio de Janeiro, RJ: PETROBRAS/CENPES/PDP/AP, 2004.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. de O.; **H<sub>2</sub>S: Novas Rotas de Remocao Quimica e Recuperacao de Enxofre**. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.

MAINIER, F. B.; RODRIGUEZ, M. R. **H<sub>2</sub>S: um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza**. In: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo, 1994, Rio de Janeiro. 5º Congresso Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro : Instituto Brasileiro de Petróleo, 1994

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 1ª. Rio de Janeiro, RJ: Interciência, 2005. 230 p.

MINADEO, R.; **Petróleo, a maior indústria do mundo**. Thex Editora: Rio de Janeiro, 2002.

MORAIS, V. S., **Implantação de Metodologia para Determinação de Enxofre Total em Petróleo e Derivados no LABPETRO-UFES**. 2008. Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo.

MOURA, P. de & CARNEIRO, F.O. **Em busca do petróleo brasileiro**. Rio de Janeiro/Ouro Preto-MG, Ed. Fundação Gorceix, 1976. 360 p.

OSHA - Occupational Safety and Health Administration - **Hydrogen Sulfide (H<sub>2</sub>S)**. Disponível em: <[https://www.osha.gov/Publications/hydrogen\\_sulfide.html](https://www.osha.gov/Publications/hydrogen_sulfide.html)>. Acesso em: 28 out. 2016.

PANDEY, R. A.; MALHOTRA, S. **Dessulfuration of gaseous fuels with recovery of elemental sulfur**. An overview critical reviews in environmental Science and Technology, 29(3), 292 268, 1999.

PETROBRAS. **Curso de formação de operadores de refinaria**. Processos de Refino. Rio de Janeiro, 2008.

PETROBRAS. **Equipamentos Industriais – Estáticos**. Programa de Formação de Operadores de Produção e Refino de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, 2003.

SANTOS, E. M. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. Cap. II, p73 188, São Paulo – Annablume, Fapesp, Petrobrás/ 2002.

SHAH, S.; **A História do Petróleo**. L&PM Editores: Porto Alegre, 2007.

SILVA, R. A. S.; **Controle de H<sub>2</sub>S na Produção de Petróleo**. Monografia, Universidade Federal de Sergipe, 2006.

SOARES, J. C.; LEAL, W. V.; BORTOLUCCI, E. J.; **Propriedades do Petróleo (Óleo Cru)**. Material didático de Engenharia de petróleo e gás. São Paulo, 2011.

SOUZA, J. R. **Dessulfurização do gás natural – cromatografia usando peneiras moleculares, 2002**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, L.A.; **Enxofre**. Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/enxofre.htm>>. Acesso em 24 de outubro de 2016.

SZKLO, A. **Fundamentos do refino de petróleo**: Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005

TELLES, P. C. S; **Vaso de Pressão**. Ed. LTC, 2<sup>o</sup> Edição, Rio de Janeiro, 1996.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2<sup>a</sup>. Rio de Janeiro, R.J.: Interciência, 2004.

TRISTAO, M. L. B.; **Controle e Detecção de H<sub>2</sub>S**. Apostila de Curso, CENPES/PDEDS/QM. Natal, 2005.

UOP METHOD 163 - **Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons**. 2005.

UT NEWS; **Oil past and Present**. The University of Texas at Austin – Disponível em: <<http://news.utexas.edu/2011/01/31/oil-past-and-present>>. Acesso em: 22 de novembro de 2016.