



ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H₂S PARA SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE ÓLEO E GÁS

Vanessa Moura de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Março de 2012

ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H₂S PARA SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE
ÓLEO E GÁS.

Vanessa Moura de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares, D.Sc.

Prof. Áurea Echevarria, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2012

Souza, Vanessa Moura de

Estudo de Sequestrantes de H₂S para Sistemas de Produção de Óleo e Gás/ Vanessa Moura de Souza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

XVII, 107p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 104-107.

1. Sequestrantes de H₂S. 2. Sulfeto de Hidrogênio 3. Permeação de Hidrogênio. 4. Titulação Potenciométrica. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Não há fatos eternos, como não há verdades absolutas.”

(Friedrich Nietzsche)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, **Maria do Rosário Moura dos Santos** e **José Pinto de Souza Filho**, por todo amor e atenção. São sem dúvida as peças chave da minha educação pela incansável dedicação e incentivo. Tenho profunda gratidão por todas as noites de sono perdidas, por todo recurso investido, pela preocupação e por sempre terem me colocado na frente até mesmo dos seus próprios problemas. Em especial ao meu pai, mesmo que não mais entre nós, pelos seus ensinamentos que permanecem vivos e me orientam sempre que preciso.

A minha irmã, **Roselúcia Moura de Souza**, por todo amor, preocupação, amizade, companheirismo e incentivo.

A grande amiga, Mestre **Aline Yae Kina**, que vem me acompanhando nessa jornada há sete anos. Sempre complementando as minhas idéias com a sua grande criatividade e me auxiliando nos temas mais complexos, sanando dúvidas e dando sugestões.

Ao professor **Sérgio Souto Maior Tavares** pela aceitação, incentivo, confiança, amizade e principalmente pelos ensinamentos que foram fundamentais na conclusão dessa etapa.

Ao meu orientador, Professor **José Antônio da Cunha Ponciano Gomes**, pela oportunidade, incentivo, amizade e também pelas idéias e pelos ensinamentos.

Ao Professor **Fernando Benedicto mainier** pela orientação prestada desde o início das atividades acadêmicas.

Aos Doutores **Juan Manuel Pardal** e **José Adailson de Souza** pela amizade, ajuda e auxílio prestados e pelos ensinamentos conferidos durante toda iniciação científica.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão, por estarem sempre solícitos a ajudar. Às Mestres **Adriana Barbosa** e **Janaína Cardoso** por todo suporte na parte de química orgânica e analítica. Ao Mestre **Eduardo Alencar** pela ajuda prestada nas mais diferentes atividades e pelo empenho em solucionar todos os problemas técnicos ocorridos durante o percurso, principalmente os da rede elétrica. Ao Mestre **Otávio Corrêa** por todo suporte com os ensaios de permeação e também pela amizade e pelas piadas contadas ao longo dia. Ao Engenheiro **Fúlvio Faria** por ter liberado a máquina tração BTM nas vezes que precisei, realizando seus ensaios nos horários mais estranhos, chegando a ser considerado por muitos um fantasma. À Doutora **Laisa Cristina Cândido** por toda contribuição nos assuntos de H₂S.

Aos Técnicos **Flávio Antunes** e **Alecir Zenaide de Oliveira** por estarem sempre dispostos a ajudar e encontrando sempre boas soluções para os problemas mais diversos que surgem durante a montagem dos experimentos. Ao Alecir Zenaide também pelo bom humor e pelas piadas que tornavam os dias bem mais descontraídos.

Aos químicos **André Bonfim** e **Bruno Moura** pelo auxílio na interpretação das curvas de titulação.

Ao químico **André Vinícius dos Santos Canuto** pelas dicas, pelos esclarecimentos e pelos reagentes cedidos.

À professora **Eliane D'Elia** pelas dicas, sugestões e auxílio na interpretação de resultados.

Aos meus grandes amigos da **turma “Eq 105”**, pela amizade e por todo suporte e incentivo nos estudos durante a graduação, não me deixando desistir naqueles momentos de instabilidade. Em especial ao grande “Mestre”, na verdade ainda Engenheiro, **Paolo Contim Nicolato**, pela amizade e pelo “disk dúvidas 24h”.

Às amigas **Lívia Monteiro Olivieri** e **Marcella Duarte Braz** por estarem sempre dispostas a ouvir meus desabafos e pelos bons conselhos.

Às **companheiras de ap**, pela amizade e pela paz que proporcionam ao nosso lar que sem dúvida tornou esse período bem tranquilo para o desenvolvimento do trabalho, em especial à **Lívia Tomás Paula** por todas as providências tomadas para solucionar a nossa mudança.

E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H₂S PARA SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE ÓLEO E GÁS.

Vanessa Moura de Souza

Março/2012

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O H₂S é um gás tóxico, incolor e de odor desagradável que está presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás. A sua redução ou remoção são frequentemente requeridas devido a questões de segurança, meio-ambiente e integridade estrutural. Existem diversos métodos de remoção de H₂S presente em corrente multifásica e monofásica. O presente trabalho terá enfoque em produtos químicos, conhecidos como sequestrantes de H₂S, que são injetados diretamente nas linhas de produção de petróleo e gás.

Foram estudadas diferentes metodologias para avaliação da eficiência desses produtos em meio aquoso, tendo sido constatada uma grande dificuldade, que é seleção de uma técnica analítica adequada para determinação do teor de sulfeto diretamente na solução em que se adiciona o sequestrante. A primeira alternativa considerada tem sido o uso da titulação potenciométrica com nitrato de prata. Entretanto, foram identificadas uma série de limitações desse método que serão discutidas no presente trabalho. Duas novas metodologias são propostas e os resultados obtidos foram bastante satisfatórios. Uma delas se baseia nos ensaios de tração com baixa taxa de deformação, sendo possível avaliar o efeito do sequestrante sobre o comportamento mecânico dos materiais em meios corrosivos contendo H₂S. A outra técnica proposta se baseia nos ensaios de permeação de hidrogênio desenvolvidos por Devanathan *et. al.*(1962)[12], explorando-se o efeito que o H₂S provoca na corrente de permeação.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF H₂S SCAVENGERS FOR OIL AND GAS PRODUCTION SYSTEMS.

Vanessa Moura de Souza

March/2011

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Hydrogen sulfide is a toxic and colorless gas which is present in oil and gas production streams. Its removal or reduction is often needed because of security, environment, structural integrity and products specification. There are many methods that remove H₂S from multiphase and monophasic streams. This work will focus on chemical products, known as H₂S scavenger, which are injected directly in the production streams.

In this work different methodologies were studied in order to analyze the efficiency of these products in aqueous media. Many difficulties were found in the selection of an appropriate analytical technique to evaluate sulfide concentration over time taking aliquots directly into the test solution. The first choice considered was the potentiometric titration with silver nitrate. However it was found many limitations which will be discussed in the present study. Two different methodologies are proposed in this work and the results were quite satisfactory. The first one is based on tensile tests at low strain rate, which makes possible the evaluation of the scavenger effect on the mechanical behavior of materials in corrosive environments containing H₂S. The other proposed technique is based on hydrogen permeation tests developed by Devanathan et. al. (1962) [12], exploiting the effect that H₂S causes in the permeation current.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| I - INTRODUÇÃO | 1 |
| II - Revisão Bibliográfica | 3 |
| II.1 - O H ₂ S | 3 |
| II.1.1 - Propriedades do H ₂ S | 3 |
| II.1.2 - Origem do H ₂ S | 7 |
| II.1.3 - Considerações de Segurança | 8 |
| II.1.4 - Corrosividade do H ₂ S | 13 |
| II.2 - Métodos de remoção | 13 |
| II.3 - Sequestrantes de H ₂ S | 17 |
| II.3.1 - Definição | 17 |
| II.3.2 - Características de um bom sequestrante | 17 |
| II.3.3 - Identificação de produtos sequestrantes e análise de desempenho | 17 |
| II.3.4 - Riscos associados ao uso e descarte dos sequestrantes | 41 |
| II.4 - Metodologia de Teste dos Sequestrantes Propostas na Literatura | 42 |
| II.5 - Metodologias de Teste dos Sequestrantes Propostas no Presente Trabalho | 55 |
| II.5.1 - Titulação Potenciométrica | 56 |
| II.5.2 - Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD) – ASTM G129-00 | 57 |
| II.5.1 - Permeação de Hidrogênio | 58 |
| III - Metodologia | 61 |
| III.1 - Produtos testados | 61 |
| III.2 - Titulação Potenciométrica | 62 |
| III.2.1 - Reagentes e Equipamentos | 62 |
| III.2.2 - Procedimentos | 64 |
| III.3 - Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD) – ASTM G129-00 | 68 |
| III.3.1 - Materiais, Reagentes e Equipamentos | 68 |
| III.3.2 - Procedimentos | 72 |

| | |
|---|-----|
| III.4 - Permeação de Hidrogênio..... | 74 |
| III.4.1 - Materiais, Reagentes e Equipamentos..... | 74 |
| III.4.2 - Procedimentos..... | 77 |
| IV - Resultados e discussão..... | 78 |
| IV.1 - Titulação Potenciométrica..... | 78 |
| IV.2 - Ensaio de tração com baixa taxa de deformação (BTD) – ASTM G129-00..... | 87 |
| IV.2.1 - Curvas de polarização do aço L-80 1% Cr nas soluções testadas..... | 87 |
| IV.2.2 - Resultados de tempo de ruptura e redução de área obtidos com os ensaios de tração BTD..... | 90 |
| IV.3 - Ensaio de Permeação de Hidrogênio..... | 93 |
| V - Conclusões..... | 102 |
| VI - Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 103 |
| VII - Bibliografia..... | 104 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura II.1: Influência da temperatura na partição do H ₂ S [4]. | 4 |
| Figura II.2: Influência do nível do tanque na concentração de <i>headspace</i> [4]. | 5 |
| Figura II.3: Estabilidade do H ₂ S em função do pH [8]. | 7 |
| Figura II.4: Venda de sequestrantes líquidos [24]. | 18 |
| Figura II.5: Classificação das principais tecnologias de seqüestro [29]. | 25 |
| Figura II.6: Reação da triazina com o H ₂ S [12]. | 29 |
| Figura II.7: Diagrama de equilíbrio E _h -pH para espécies de enxofre [26]. | 33 |
| Figura II.8: Comparação da absorção de sulfeto entre fluidos contendo gluconato e Fe ₂ O ₃ respectivamente [11]. | 34 |
| Figura II.9: Resultados obtidos por Grahame et al nos ensaios de teste dos sequestrantes [21]. | 36 |
| Figura II.10: Resultados apresentados por Grahame et AL para os ensaios de avaliação da influência do CO ₂ na eficiência de seqüestro da 1,3,5-Tris (2-hidroxietyl)hexahidro-triazina [21]. | 37 |
| Figura II.11: Percentual de ferro remanescente na solução e eficiência de seqüestro de sulfeto na presença de 3 ppm de Fe ²⁺ , 15 ppm de S ²⁻ , 5% de NaCl, 60 ppm de sequestrante em pH 5 [8]. | 39 |
| Figura II.12: Aparato utilizado nos ensaios de Castillo et al(2000) [10]. | 42 |
| Figura II.13: Equipamento utilizado por Wilson (1996) para ensaios de laboratório [48]. | 43 |
| Figura II.14: Aparato utilizado por Salma (2000) em seus experimentos [42]. | 44 |
| Figura II.15: Aparato utilizado nos experimento de Al-Humaidan <i>et al</i> (1999)[3], Tung <i>et al</i> (2001) [46] e Nars-El-Din <i>et al</i> (2007) [33]. | 45 |
| Figura II.16: Representação esquemática da unidade utilizada por Salma et al (2000) [43]. | 47 |
| Figura II.17: Aparato experimental utilizado por Al-Duail el <i>et al</i> (2010) [2]. | 48 |
| Figura II.18: Desenho esquemático do sistema utilizado por Magalhães e Bonfim para avaliação de sequestrantes a alta temperatura [30]. | 50 |
| Figura II.19: Foto ilustrativa do aparato de teste utilizado por Magalhães e Bonfim para teste dos sequestrantes em alta temperatura [30]. | 50 |
| Figura II.20: Gráfico representativo dos parâmetros utilizados por Magalhães e Bonfim como critérios de seleção dos sequestrantes de H ₂ S [30]. | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura II.21: Torre de vidro sinterizado (esquerda), detector fotométrico de chama específico para enxofre (direita superior) e câmara amostradora de três vias com septo (direita inferior) [21]. | 52 |
| Figura II.22: Gráfico representativo do parâmetro utilizado por Grahame et al para obter a eficiência relativa entre os produtos [21]. | 53 |
| Figura II.23: Medidas obtidas por Carl <i>et al</i> para variação do teor de sulfeto ao comparar diferentes metodologias para desaerar as soluções [8]. | 54 |
| Figura II.24: Efeito do pH na determinação da concentração inicial de sulfeto à temperatura ambiente [8]. | 55 |
| Figura II.25: Reações envolvidas na permeação de hidrogênio. | 59 |
| Figura II.26: Representação esquemática de uma célula de permeação de hidrogênio convencional [12]. | 60 |
| Figura III.1: Titulador potenciométrico utilizado nas análises. | 63 |
| Figura III.2: Papel acetato de chumbo utilizado para auxiliar nas interpretações das curvas de titulação potenciométrica. | 64 |
| Figura III.3: Sistema utilizado para gerar H ₂ S a partir da reação entre o sulfeto de ferro e o ácido nítrico. | 65 |
| Figura III.4: Configuração esquemática das células. | 65 |
| Figura III.5: Células utilizadas para estudo do método potenciométrico. | 66 |
| Figura III.6: Curvas de titulação potenciométrica típicas de soluções contendo enxofre mercaptídico e gás sulfídrico segundo a Norma N-2458 da Petrobras [34]. | 67 |
| Figura III.7: Microestrutura do aço L-80 1% Cr utilizados nos ensaios de tração BTD. | 69 |
| Figura III.8: Aspecto e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração BTD. | 69 |
| Figura III.9: Máquina de tração BTD utilizada para testar os sequestrantes. | 71 |
| Figura III.10: Potenciostato /galvanostato da Metrohm, modelo Autolab 302-N utilizado para fazer as curvas de polarização do aço L-80 nas soluções testadas. | 71 |
| Figura III.11: Exemplo de uma medida do diâmetro de um corpo de prova após o ensaio de tração BTD realizada com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV). | 73 |
| Figura III.12: Corpo de prova de aço SAE 1020 conectado ao fio de cobre por sistema de rosqueamento. | 74 |
| Figura III.13: Sistema utilizado nos ensaios de permeação de hidrogênio. | 76 |
| Figura III.14: Célula de acrílico utilizada nos ensaio de permeação. | 77 |

| | |
|---|----|
| Figura IV.1: Concentrações de H ₂ S obtidas por titulação nos ensaios realizados na presença do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina. | 79 |
| Figura IV.2: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) antes da adição do sequestrante. | 79 |
| Figura IV.3: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas 10 minutos após a 1 ^a injeção do agente sequestrante. | 80 |
| Figura IV.4: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas após 1 hora e 30 minutos da 1 ^a injeção do agente sequestrante, uma segunda injeção foi feita na solução C antes da retirada da alíquota. | 80 |
| Figura IV.5: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas 24h após a 1 ^a injeção do agente sequestrante. | 80 |
| Figura IV.6: Colorações apresentadas pelo papel acetato de chumbo utilizado para verificar a ocorrência das reações de sequestro. | 81 |
| Figura IV.7: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo 10 minutos após a 1 ^a injeção. Análises realizadas antes (a) e depois (b) da alcalinização. . | 81 |
| Figura IV.8: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo após 1 hora e 30 minutos da 1 ^a injeção do agente sequestrante. Uma segunda injeção foi feita na solução C antes da retirada da alíquota. As análises foram feitas antes (a) e depois (b) da alcalinização. | 81 |
| Figura IV.9: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo 24 horas após a 1 ^a injeção. Análises realizadas antes (a) e depois (b) da alcalinização. | 82 |
| Figura IV.10: Concentrações de H ₂ S obtidas por titulação nos ensaios realizados na presença dos sequestrantes Glioxal e Urotropina. | 83 |
| Figura IV.11: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo antes e 30 minutos após a primeira (b), segunda (c) e terceira (d) injeção. As amostras E correspondem ao glioxal e F à urotropina. | 84 |
| Figura IV.12: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas antes da injeção dos sequestrantes glioxal e urotropina respectivamente. . | 85 |
| Figura IV.13: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas 30 minutos após a 1 ^a injeção dos sequestrantes glioxal e urotropina respectivamente. | 85 |
| Figura IV.14: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas 30 minutos após a 2 ^a injeção dos sequestrantes glioxal e urotropina respectivamente. | 85 |

| | |
|---|----|
| Figura IV.15: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas 30 minutos após a 3ª injeção dos sequestrantes glioxal e urotropina respectivamente. | 85 |
| Figura IV.16: Curvas de titulação potenciométrica típicas de soluções contendo enxofre mercaptídico e gás sulfídrico segundo a Norma N-2458 da Petrobras [34]. | 86 |
| Figura IV.17: Digrama E-pH do equilíbrio termodinâmico do sistema tiosulfato-H ₂ S em solução aquosa [32]. A região indicada pelo quadrado vermelho consiste na faixa de potencial e pH medidos para o aço L-80 1% Cr nas diferentes soluções. | 88 |
| Figura IV.18: Curvas de polarização do aço L-80 nos diferentes meios experimentados. | 89 |
| Figura IV.19: Resultados de tempo de ruptura obtidos com os ensaios de tração BTB. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo as cores vermelhas e azuis correspondentes a dois ensaios para mesma condição. | 91 |
| Figura IV.20: Resultados de redução de área obtidos com os ensaios de tração BTB. . | 91 |
| Figura IV.21: Imagens dos corpos de prova após os ensaios de tração BTB obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura submetidas ao ar (a), solução sem a presença de sequestrante (b), solução na presença dos produtos comercial (c), triazinana (d) urotropina (e) e glioxal (f). | 92 |
| Figura IV.22: Curvas de permeação obtidas nos ensaios realizados com a membrana de paládio e injeção do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina | 94 |
| Figura IV.23: Curvas de permeação obtidas nos ensaios realizados com a membrana de paládio e injeção do sequestrante urotropina. | 94 |
| Figura IV.24: Curvas de permeação obtidas nos ensaios realizados com a membrana de paládio e injeção do sequestrante glioxal. | 95 |
| Figura IV.25: Curva de permeação obtida utilizando-se o corpo de prova de aço 1020 na ausência e na presença do aditivo sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina. | 96 |
| Figura IV.26: Análises com papel acetato de chumbo que confirmam a ação do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina no decorrer dos ensaios de permeação. C1 corresponde à célula em que não foi feita a adição do produto e C2 a célula que recebeu o aditivo. Amostras retiradas 30 minutos após a injeção (a) e 24 horas após o início do ensaio (b). | 96 |

| | |
|--|-----|
| Figura IV.27: Curva de permeação obtida utilizando-se o corpo de prova de aço 1020 na ausência e na presença dos aditivos sequestrantes 1,3,5-tri(2-hidroxi-etil)-hexahidro-1,3,5-triazina, Urotropina e glioxal. | 97 |
| Figura IV.28: Análises com papel acetato de chumbo realizadas durante os ensaios de permeação na presença de glioxal e urotropina. As alíquotas foram retiradas 24h após o início do ensaio. | 98 |
| Figura IV.29: Solução que recebeu a injeção da urotropina ao final do ensaio. É possível observar um precipitado branco que acredita-se ser a tritiane produzida pela reação do H ₂ S com o formaldeído. | 99 |
| Figura IV.30: Curva de permeação obtida utilizando-se o corpo de prova de aço 1020 na ausência e na presença dos aditivos sequestrantes 1,3,5-tri(2-hidroxi-etil)-hexahidro-1,3,5-triazina, Urotropina e glioxal na razão de 1 ppm de aditivo para cada ppm de H ₂ S, juntamente com as curvas obtidas nos ensaios realizados com a injeção de glioxal e urotropina em uma razão de 30 ppm de aditivo para cada ppm de H ₂ S. | 100 |
| Figura IV.31: Solução que recebeu a injeção de urotropina na razão de 30/1 (ppm de aditivo/ ppm de H ₂ S) ao final do ensaio. | 100 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela II-1: Propriedades do sulfeto de hidrogênio [4]..... | 3 |
| Tabela II-2: Razões de partição de alguns produtos de petróleo [4]. | 4 |
| Tabela II-3: Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos [31]..... | 9 |
| Tabela II-4: Resumo dos acidentes ocorridos com sulfeto de hidrogênio[31]. | 11 |
| Tabela II-5: Níveis de H ₂ S de alguns produtos de petróleo [4]..... | 12 |
| Tabela II-6: Critérios de seleção do método de remoção [24]. | 15 |
| Tabela II-7: Características dos sequestrantes comerciais [9]..... | 19 |
| Tabela II-8: Comparação entre a absorção de H ₂ S dada pelos fornecedores e aquelas obtidas na velocidade inicial de reação [9]..... | 20 |
| Tabela II-9: Seletividade ao H ₂ S em presença de CO ₂ [9]. | 21 |
| Tabela II-10: Comparação da acroleína com outros sequestrantes usando uma razão molar 3:1 (reagente para sulfeto), iniciando os testes com 100 ppm de H ₂ S e aguardando 10 min para reação [25]..... | 24 |
| Tabela II-11: Condições dos testes de campo realizados por Leppin (1995) [29] | 26 |
| Tabela II-12: Sumário das informações obtidas sobre a formação de sólidos e de espumas [29]..... | 26 |
| Tabela II-13: Sumário de custos operacionais e de capital estimados para o tratamento com sequestrante [29]..... | 27 |
| Tabela II-14: Resultado dos testes com o produto B [12]. | 30 |
| Tabela II-15: Sequestrantes testados por Carl et al, 2011 [8]..... | 40 |
| Tabela II-16: Composição molar das misturas gasosas testadas no laboratório [42]..... | 44 |
| Tabela III-1: Produtos selecionados para serem testados. | 61 |
| Tabela III-2: Reagentes utilizados nos ensaios de titulação potenciométrica. | 62 |
| Tabela III-3: Composição nominal do aço L-80 utilizado nos ensaio de tração BTD. ... | 68 |
| Tabela III-4: Tabela de reagentes químicos utilizados nos ensaios de tração BTD. | 70 |
| Tabela III-5: Composição da solução utilizada nos ensaios de tração BTD. | 70 |
| Tabela III-6: Produtos testados nos ensaio de tração BTD. | 73 |
| Tabela III-7: Composição química nominal do aço carbono SAE 1020. | 74 |
| Tabela III-8: Lista dos reagentes utilizados nos ensaios de permeação de hidrogênio. . | 75 |
| Tabela IV-1: Condições experimentadas nos primeiros testes de titulação potenciométrica. | 78 |

| | |
|--|----|
| Tabela IV-2: Condições experimentadas nos testes do glioxal e da urotropina por titulação potenciométrica..... | 83 |
| Tabela IV-3: pH das soluções testadas nos ensaio de tração BTD..... | 87 |

I - INTRODUÇÃO

O H_2S é um gás tóxico, incolor e de odor desagradável que está presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás. Ele pode ser de origem natural do reservatório, ou aparecer após o início da produção. É encontrado desde pequenas até altas concentrações. A sua redução ou remoção são frequentemente requeridas devido a questões de segurança, meio-ambiente e integridade estrutural. Existem diversos métodos de remoção de H_2S presente em corrente multifásica e monofásica. O presente trabalho terá enfoque em sequestrantes líquidos utilizados em unidades de produção de petróleo e gás, sendo o seu objetivo a determinação de parâmetros relacionados à eficiência desses produtos. Para alcançar o objetivo proposto foi necessário o desenvolvimento de uma metodologia adequada e também uma vasta revisão da literatura para identificar os compostos que vem sendo utilizados com tal propósito.

Existe uma grande dificuldade na seleção de uma técnica analítica que seja capaz de medir a concentração de gás dissolvido na solução em um sistema submetido à alta pressão e temperatura. Outra dificuldade consiste no fato das moléculas sequestradoras serem potenciais interferentes das análises e, portanto, um estudo prévio a esse respeito seria necessário para validação de técnicas para cada composto que se queira analisar. Muitas análises requerem uma drástica mudança do meio, muitas vezes levando as alíquotas de pH ácido à básico, o que pode deslocar o equilíbrio de muitas reações.

As metodologias mais bem consolidadas e que têm sido utilizadas para estas análises nos dias de hoje contornam este problema retirando alíquotas ao longo do tempo de um gás que atravessa a solução teste. Entretanto, essas metodologias não são capazes de distinguir o sulfeto que reagiu com o produto adicionado daquele que se estabilizou na solução devido a uma possível elevação do pH ocasionada pelo produto sequestrante. Seria de grande interesse que estas medidas fossem feitas diretamente na solução com o objetivo de conseguir simular situações bem próximas da realidade.

Foram estudadas diferentes metodologias para avaliação da eficiência desses produtos em meio aquoso. Três técnicas foram testadas em condições de pressão e temperatura ambientes. A primeira alternativa considerada tem sido o uso da titulação potenciométrica com nitrato de prata. Entretanto, foram identificadas uma série de limitações desse método que serão discutidas neste trabalho. Duas novas metodologias são propostas e os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, ambas apresentam o

potencial de serem levadas à condições de alta pressão e temperatura. Uma delas se baseia no efeito de fragilização causado pelo H_2S sobre estruturas metálicas e utiliza o ensaio de tração à baixa taxa de deformação (BTD) para comparar a resistência exibida pelo material na solução teste com e sem a adição do sequestrante. A outra metodologia se baseia no princípio da célula de permeação de hidrogênio desenvolvida por Devanathan [12], técnica que permitiria a percepção do efeito sequestrante a partir de medidas da corrente de permeação.

II -Revisão Bibliográfica

II.1 - O H₂S

II.1.1 - Propriedades do H₂S

O sulfeto de hidrogênio é um gás tóxico e incolor que é frequentemente reconhecido pelo seu odor característico de ovos podres. É um componente comum de vários produtos de petróleo e pode causar uma série de problemas de segurança, meio ambiente e corrosão. Sob condições normais de temperatura e pressão se apresenta sob a forma gasosa (Tabela II-1)[4].

Tabela II-1: Propriedades do sulfeto de hidrogênio [4].

| Propriedade | Resultado |
|-----------------------------------|--------------------------|
| Aparência | Gás incolor |
| Número CAS** | 7783-06-4 |
| Formula Molecular | H ₂ S |
| Peso Molecular | 34,08 |
| Ponto de Ebulição | -79,59°F (-60,33°C) |
| Peso Específico | 0.916 a -60°C |
| Pressão de Vapor (atmosferas) | 20 a 25,5°C |
| Ponto de Fusão | -121,9°F (-85,49°C) |
| Solubilidade em Água | 1 grama em 242 ml a 20°C |
| Limites de Explosividade | 4,3% a 45% |
| pH de uma Solução Aquosa Saturada | 4,5 |
| pKa a 25°C | 6,97- 12,90 |

*Dados obtido do “Harzardous Chemicals Data Book” por G. (Weiss 1980) e “H₂S Contamination of Residual Fuel Oil” por J. Weers et al., EPRI Workshop Fuel Oil Utilization.

***Chemical Abstracts Service* (CAS): número de registro de moléculas pela sociedade americana de química.

Sendo um gás, possui a tendência de evoluir de líquidos e contaminar vapores ao redor. A razão entre a quantidade de H₂S que evolui do líquido e a quantidade que permanece no líquido é denominada coeficiente de partição. Esse valor irá variar

dependendo das condições presentes e do tipo de material contaminado (Tabela II-2) [4].

Tabela II-2: Razões de partição de alguns produtos de petróleo [4].

| Líquido | Coefficiente de Partição (ppm Vapor/Fase Líquida de H ₂ S) |
|------------------------------------|--|
| Asfalto Quente (> 150°C) | 400:1 |
| Óleo Combustível (<i>Bunker</i>) | 100:1 |
| Diesel | 50:1 |
| Gasolina | 20:1 |

Entre as condições que podem interferir no coeficiente de partição estão [4]:

- Temperatura: A solubilidade do H₂S em um líquido é inversamente proporcional à temperatura do líquido (Figura II.1). Assim, um óleo quente contendo H₂S irá liberar mais H₂S para a fase vapor que um óleo frio com a mesma concentração.

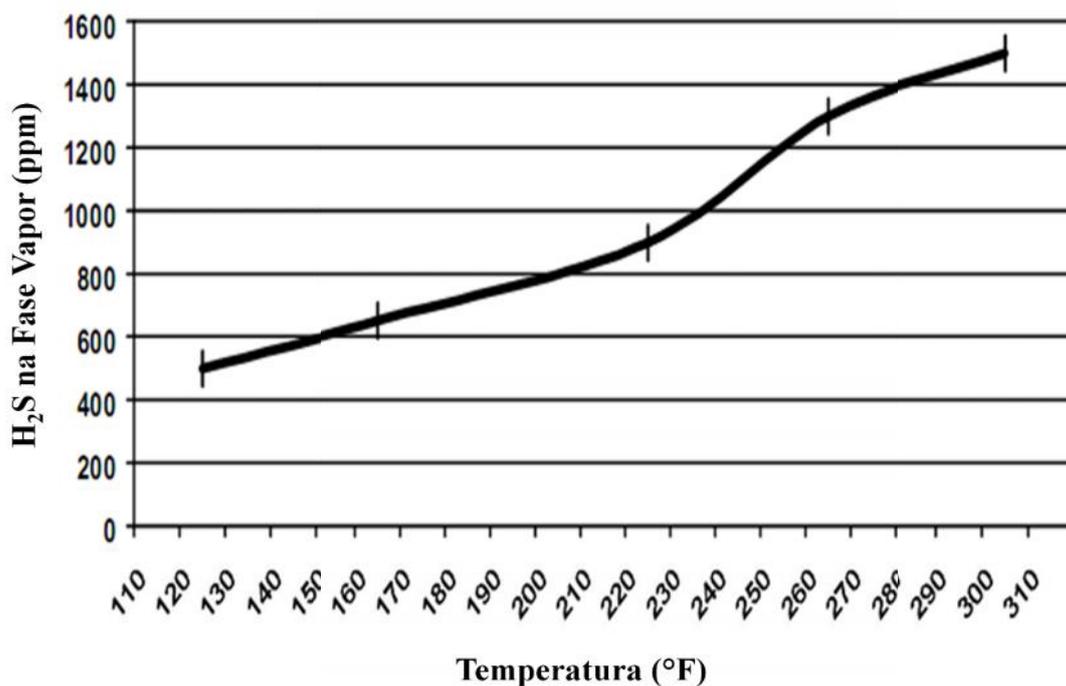


Figura II.1: Influência da temperatura na partição do H₂S [4].

- Viscosidade: Óleos viscosos podem aprisionar H₂S na fase líquida. A concentração de H₂S na fase vapor poderá ter um leve aumento antes que o equilíbrio líquido-vapor seja atingido.

- Agitação: A circulação em um tanque ou a transferência de material para outro tanque pode provocar a liberação de sulfeto da fase líquida. A agitação permite que o H₂S escape de líquidos viscosos mais facilmente. Uma vez que passe para fase vapor é muito difícil que seja absorvido novamente na fase líquida.

- Volume de *headspace**: A concentração de H₂S no espaço de vapor na superfície irá mudar com o nível do tanque. Um tanque 90% cheio irá apresentar uma maior concentração de vapor no espaço livre do que se estivesse apenas 50% cheio. Quanto maior a capacidade preenchida do tanque, menor o espaço de vapor, o H₂S liberado do óleo ficará concentrado em um menor espaço e a liberação de H₂S do óleo tende a diminuir (Figura II.2).

*O termo “volume de *headspace*” se refere ao volume gás acima de um líquido confinado em um recipiente fechado.

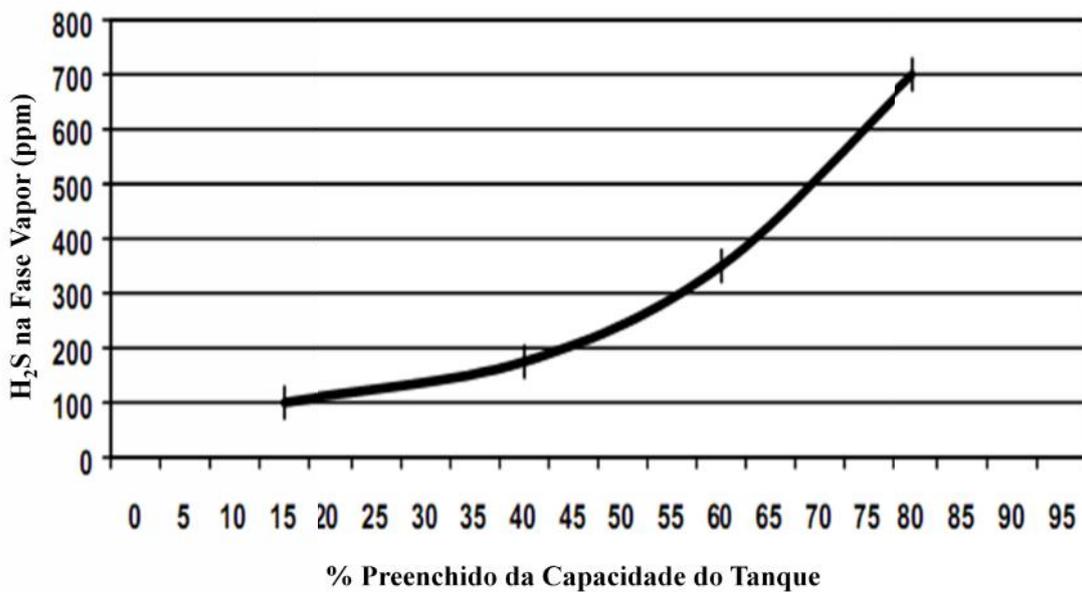


Figura II.2: Influência do nível do tanque na concentração de *headspace* [4].

- Intemperismo: Durante o estoque e o transporte, os níveis de H₂S tendem a diminuir por intemperismo. Esse fenômeno consiste na perda de gás por aberturas do tanque, absorção nas paredes do tanque e pela reação com o oxigênio ou outras espécies químicas presentes no óleo.

Pequenas quantidades de H₂S em um hidrocarboneto líquido podem dar origem a grandes quantidades de gás na fase vapor. Em investigações de campo foi estabelecido que cada ppm (mg/Kg) de H₂S no líquido pode gerar de 20 a 400 ppm (V/V) na fase

vapor. Maiores razões são observadas em combustíveis que são agitados, quentes, contém grandes quantidades de H_2S e possuem uma baixa viscosidade [4].

O sulfeto de hidrogênio pode estar presente em todas as correntes de processo da refinaria, desde gases até asfaltos. Em gases e hidrocarbonetos destilados ele é normalmente removido por processos de destilação e *stripping* (técnica baseada no borbulhamento de gás) ou por métodos de adoçamento tais como a lavagem cáustica. Entretanto, quando perturbações ocorrem na unidade, o sulfeto de hidrogênio poderá contaminar novamente esses produtos [4].

O fundo de um tambor de produtos, tais como combustíveis residuais e asfaltos, é submetido a tão altas temperaturas que o H_2S pode ser gerado nas linhas para o armazenamento. Produtos de petróleo, quando expostos a temperaturas acima de $148,9^\circ C$ podem sofrer uma geração de H_2S adicional pela quebra de compostos sulfurados inerentes ao óleo. A quantidade de compostos sulfurados que serão quebrados e, portanto a quantidade de H_2S que vai ser gerado, é dependente da estrutura do composto sulfurado presente no óleo e das temperaturas de processo[4].

Em sistemas aquosos, o pH terá um papel importante na quantidade de H_2S que será liberado do líquido em adição aos fatores já mencionados. Em pH básico a maior parte do H_2S estará sob a forma de íons sulfeto ou hidrosulfeto. Sob essas formas o sistema não apresentará problemas de segurança ou odor. Entretanto, quando essa água é descartada ela pode entrar em contato com águas mais ácidas, que irão diminuir o pH e provocar a formação de sulfeto de hidrogênio. Assim, cuidados devem ser tomados sempre no tratamento de águas sulfuradas[4].

A forma estável do H_2S depende do pH do meio. Isto pode ser observado na Figura II.3. Para um pH menor que 7, e fração total de sulfetos igual a 1 íon g/l, a forma predominante é o H_2S , para um pH acima de 7 há uma predominância dos íons HS^- , já para valores altos de pH a forma estável é o S^{2-} [18].

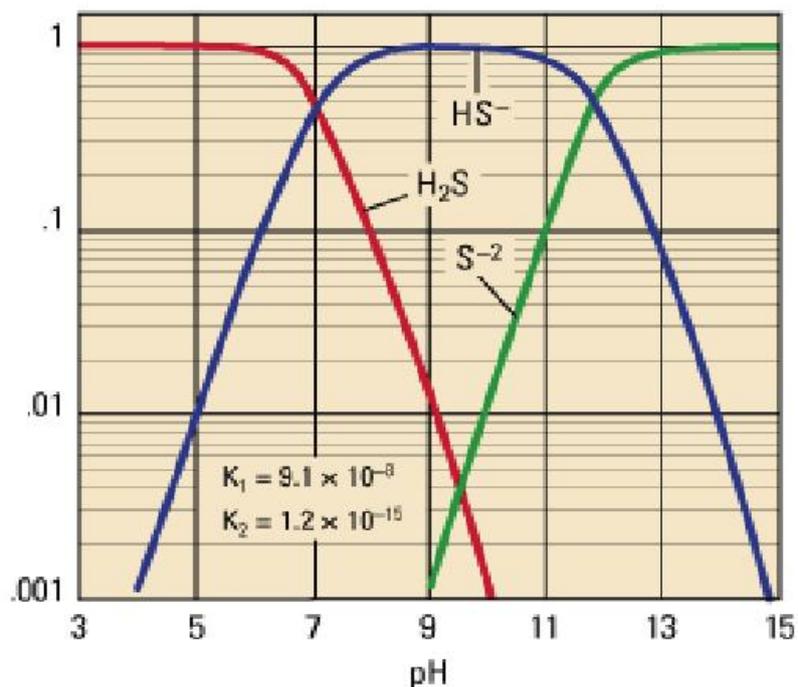


Figura II.3: Estabilidade do H₂S em função do pH [8].

II.1.2 - Origem do H₂S

O sulfeto de hidrogênio é encontrado na natureza, sendo proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão ou de minérios sulfetados. É originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos. A geração natural do H₂S, portanto, está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações [31].

Entre os mecanismos descritos na literatura para geração de H₂S nos campos de petróleo e gás natural, destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos sulfetados. Esses mecanismos necessitam de uma fonte de enxofre, tal como: sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄); um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de sub-superfície e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxi-redução.

No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica (CH₂O), salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são

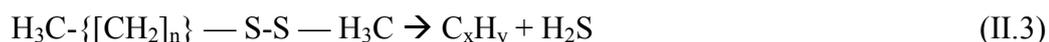
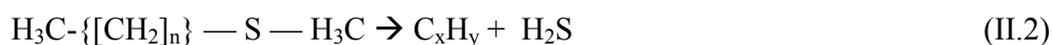
fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H₂S, conforme mostra a Equação (II-1) [31].



Mat. Orgânica BRS

Os volumes gerados de H₂S por estes mecanismos dependem da disponibilidade da fonte e das condições geológicas reinantes. Isto indica que as concentrações de sulfeto de hidrogênio encontradas na natureza são aleatórias e caso haja falha geológica, possivelmente, poderão ocorrer vazamentos, cujas consequências são indetermináveis. Este mecanismo pode gerar H₂S que pode variar desde 10 ppm a 100.000 ppm [31].

A decomposição térmica de moléculas de sulfetos e dissulfetos orgânicos de alto peso molecular inseridas nas rochas matrizes pode gerar H₂S, conforme mostram as Equações (II-2) e (II-3) [31]:



Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é geralmente conhecida, sendo oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc [31].

II.1.3 - Considerações de Segurança

O sulfeto de hidrogênio, devido à sua toxidez, é capaz de irritar os olhos, atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar em questão de minutos. Através da respiração, o H₂S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente, o sistema de proteção oxida o H₂S, transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Pode ocorrer também a reação com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, à medida que a concentração de H₂S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H₂S age no centro nervoso do cérebro que

comanda a respiração e como consequência ocorre a paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar resultando na morte do indivíduo[31].

A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada a baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio. Não se sabe se é cumulativa ou não, nem se os efeitos são completamente irreversíveis. A exposição aguda tem efeitos instantâneos e as sequelas resultantes podem ser irreversíveis. Na ótica de Reiffenstien et al. (1992) [41], alguns pesquisadores acreditam que a intoxicação por sulfeto de hidrogênio é cumulativa e nenhum nível está seguro. Segundo Goodman & Gilman (1987) [20], além do seu odor característico e desagradável, o H₂S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, devido à fadiga do sistema olfatório sensitivo pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função [31].

Considerando os aspectos tóxicos do H₂S, é importante que todas as pessoas envolvidas nos diversos segmentos industriais e nas comunidades próximas às instalações estejam suficientemente informadas sobre os riscos apresentados na Tabela II-3, bem como estejam adequadamente treinadas para, em caso de emergência, prestar a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual, tais como máscaras com filtros especiais para H₂S e/ou com suprimento portátil de ar (oxigênio), estejam prontamente disponíveis [31].

Tabela II-3: Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos [31].

| Concentração de H ₂ S no ar (ppm) | Tempo de exposição | Efeito nos seres humanos |
|--|--------------------|--|
| 0,05-5 | 1 min | Detecção do odor característico |
| 10-30 | 6-8h | Irritação dos olhos |
| 50-100 | 30min-1h | Conjuntivite, dificuldades de respiração |
| 150-200 | 2-15min | Perda de olfato |
| 250-350 | 2-15min | Irritação dos olhos |
| 350-450 | 2-15min | Inconsciência, convulsão |
| 500-600 | 2-15min | Distúrbios respiratórios e circulatórios |
| 700-1500 | 0-2min | Colapso, morte |

O Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) - registrou, no período de 1984 a 1994, 1480 menções sobre contaminações diretas e indiretas com H₂S, ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho. Dessas mortes, 60 ocorreram em estabelecimentos comerciais de vários segmentos, enquanto 18 ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo [31].

No Brasil têm ocorrido vários acidentes com vazamentos de H₂S para o meio ambiente acarretando, conseqüentemente, intoxicações e mortes que nem sempre são registradas pela mídia e nem pelos Órgãos de Saúde Pública. O jornal Estado de S. Paulo (1996) informa que três operários morreram no Rio Grande de Sul ao entrar em um silo de estocagem de milho. A deterioração do milho gerou altos teores de H₂S ocasionando o envenenamento dos operários[31].

Em outro acidente, segundo Balbi (2001) [5], ocorreu um vazamento de gás natural contaminado com sulfeto de hidrogênio na plataforma P-37 da Petrobrás, na Bacia de Campos, matando dois operários que trabalhavam para uma empreiteira que prestava serviços à Petrobrás[31].

Na Tabela II-4 é apresentada uma relação de alguns vazamentos de H₂S ocorridos em unidades industriais em várias partes do mundo. Tais acidentes resultaram num elevado número de vítimas intoxicadas e fatais servindo para alertar a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos[31].

Tabela II-4: Resumo dos acidentes ocorridos com sulfeto de hidrogênio[31].

| Local/data | Vazamentos de H ₂ S | Vítimas | |
|---------------------------------|--|-------------|-------|
| | | Intoxicados | Morte |
| Poza Rica, México, 1950 | Remoção de H ₂ S em gás natural | 320 | 22 |
| Texas, USA, 1969 | Refinaria de petróleo | 6 | 3 |
| Maine, USA, 02/04/1971 | Descarga de produtos químicos | --- | 6 |
| Chicago, USA, 14/02/1978 | Descarga de produtos químicos | 6 | 3 |
| Genova, Itália, 19/08/1978 | Descarga de produtos químicos | 29 | 8 |
| Texas, USA, 1979 | Refinaria de petróleo | 10 | 2 |
| Rajasthan, Índia, 28/10/1984 | Usina de água pesada | 3 | 1 |
| Texas, USA, 20/02/1989 | Parque de tanque de petróleo | 30 | --- |
| Whitehall, USA, 29/06/1999 | Descarga de produtos químicos | 1 | 1 |
| Memphis, USA, 26/10/1999 | Refinaria de petróleo | 11 | --- |
| Dalian, China, 29/12/1999 | Fábrica de produtos químicos | 11 | 4 |
| Ufa, Rússia, 24/11/2000 | Fábrica de ácido sulfúrico | 9 | 3 |

A presença de H₂S tem sido uma grande preocupação para todas as áreas da indústria do petróleo e tem aumentado nos últimos anos devido a uma maior conscientização por parte da indústria. Produtores, companhias de transporte e consumidores de utilidades estabeleceram limites para os materiais com que trabalham. A concentração de *headspace* usada no transporte e armazenamento de produtos residuais é de 50 a 100 ppm . Os limites permitidos tendem a ser menores quando

ocorrências sobre odor e seguranças tiverem sido registradas onde não deveriam. A Tabela II-5 mostra os níveis de H₂S em alguns produtos de petróleo selecionados [4].

Tabela II-5: Níveis de H₂S de alguns produtos de petróleo [4].

| Produto de Petróleo | Teor de H ₂ S na fase Líquida (Vapor) |
|-----------------------------|--|
| Óleo cru | |
| Olmecca | 113 ppm (> 10.000 ppm) |
| Soyo | 16 ppm (1.200 ppm) |
| Ratawi | 53 ppm (15.000 ppm) |
| Eocene | 46 ppm (10.000 ppm) |
| Combustíveis Residuais | |
| Fundo de Torres de Vácuo | 5 a 30 ppm (500 a 10.000 ppm) |
| Fundo da <i>Vis-breaker</i> | 2 a 100 ppm (acima de 30.000 ppm) |
| <i>Bunker</i> | 0 a 20 ppm (0 a 2.000 ppm) |
| Óleo Decantado | 0 a 25 ppm (0 a 2.000 ppm) |
| Combustíveis Destilados | |
| Diesel | 0 a 10 ppm (0 a 500 ppm) |
| Gasolina | 0 a 20 ppm (0 a 500 ppm) |
| Nafta | 0 a 300 ppm (0 a > 10.000 ppm) |
| Acabados | 0 a 5 ppm (0 300 ppm) |

*Concentrações na fase vapor do Óleo cru e de combustíveis residuais medidas a 140°F pela ASTM D-5407.

Uma variedade de outras orientações tem sido publicada por várias organizações federais e estaduais. A maioria lista o período de exposição, embora estudos indiquem a concentração de H₂S como sendo a variável mais importante para riscos à saúde [4].

Preocupações com odor constituem outro problema para produtos contaminados. O sulfeto de hidrogênio possui um baixo limite de detecção olfativa. O Departamento de Qualidade Ambiental de Michigan recebe cerca de 20 denúncias por ano de odores de H₂S em operações de óleo e gás. Reclamações sobre odores em áreas vizinhas a terminais tem sido uma razão comum para fixar teores de H₂S muito baixos nas especificações em vasos de produtos de petróleo [4].

II.1.4 - Corrosividade do H₂S

Como já foi visto, a origem do H₂S pode ser tanto geológica devido à decomposição térmica de compostos de enxofre presentes nas rochas do reservatório, mas também tem sido muito associada às operações de recuperação secundária de injeção de água. Nestas operações de recuperação secundária, que envolvem a injeção de água do mar, suspeita-se da possibilidade dos poços produzirem H₂S por atividade microbiológica, mais precisamente por bactérias redutoras de sulfato. Tal fenômeno, denominado “*souring*” ou acidificação biogênica do reservatório tem sido muito comum nos campos da Petrobras. A corrosividade da água produzida é fortemente alterada com o processo de “*souring*” ou acidificação do reservatório pela formação de H₂S. Embora o CO₂, também presente na produção de óleo, possa provocar corrosão uniforme ou localizada muito severa nos aços, a corrosão localizada pelo H₂S pode ser ainda mais severa e pode causar Corrosão sob Tensão por Sulfetos (CSTS), Fragilização pelo Hidrogênio e Trincamento Induzido Pelo Hidrogênio. Assim, o aumento do teor de H₂S nos fluidos produzidos não necessariamente causa um aumento na taxa de corrosão uniforme ou localizada, mas sim pode induzir a falha súbita de equipamentos em materiais susceptíveis a tais fenômenos de corrosão sob tensão e fragilização pelo hidrogênio[30].

Com a finalidade de evitar a ocorrência de danos catastróficos em instalações de petróleo e produção de gás, as companhias de petróleo vêm utilizando vários métodos de remoção de H₂S presentes em correntes monofásicas e multifásicas, sendo a injeção de produtos químicos sequestrantes, em pontos apropriados do sistema, uma das mais atuais alternativas[30].

II.2 - Métodos de remoção

O H₂S deve ser removido devido as suas características severamente corrosivas e perigosas. Quando dissolvido em água, forma uma solução ácida, que pode ser corrosiva para dutos e equipamentos. Entretanto, é a sua toxicidade extrema que geralmente é o critério mandatório para sua remoção [24].

Os processos de remoção de H₂S conhecidos comercialmente estão baseados nas seguintes tecnologias [31]:

1. absorção e regeneração com diversos tipos de aminas;
2. absorção sem regeneração com soluções alcalinas;

3. oxidação com agentes oxidantes como oxigênio, cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio;
4. oxidação seletiva com catalisadores à base de vanádio e outros metais;
5. absorção e regeneração em óxidos de ferro, manganês, etc.

Entretanto, os diversos processos de conversão de H₂S em produtos inócuos, como enxofre ou sulfatos de sódio ou de cálcio, disponíveis no mercado industrial só são considerados vantajosos quando a recuperação é econômica [31].

Diversas variáveis influenciam a seleção de um método de remoção. Entre elas estão a pressão de operação do sistema, o teor de H₂S, a presença de outros contaminantes a serem removidos, regulamentações ambientais locais e fatores econômicos. Muitas tecnologias de remoção disponíveis podem ser rapidamente eliminadas sob o ponto de vista técnico, enquanto algumas podem ser tecnicamente aplicáveis, mas economicamente inviáveis [24]. O trabalho de Nagl teve como objetivo apresentar critérios para seleção de sistemas de remoção de H₂S tanto sob o ponto de vista técnico, quanto sob o ponto de vista econômico. Os sistemas discutidos foram os sequestrantes líquidos e sólidos, processo redox líquido e sistemas de processo Claus (oxidação do H₂S pelo oxigênio produzindo enxofre e água).

O autor recomenda que cada aplicação seja analisada aos seus próprios méritos, entretanto, apresenta alguns critérios que podem ser aplicados em diversas situações (Tabela II-6). Se a redução do volume de H₂S for a principal preocupação, sequestrantes sólidos e sistemas líquido redox devem ser considerados. Se os produtos a serem descartados forem a principal preocupação, sequestrantes sólidos devem ser eliminados das opções pois darão origem a subprodutos tóxicos. É aconselhado também que se faça um balanço entre custos operacionais e custos de capital, tendo em vista que sistemas com baixo custo de capital possuem os maiores custos relativos de operação[24].

Tabela II-6: Critérios de seleção do método de remoção [24].

| | Sequestrantes Líquidos | Sequestrantes Sólidos | Líquido Redox | Claus + Gás Residual |
|-----------------------|-------------------------------|------------------------------|---|--|
| Gases Tratados | | | | |
| Gás Ácido | Sim | Sim | Sim | Sim |
| Gás Natural | Sim | Sim | Sim | Não |
| Rejeitos | Sensível | Não Sensível | Não Sensível | Sensível |
| Subprodutos | Líquido Biodegradável | Sólidos Não Perigosos | Enxofre Sólido/ Fundido e Líquido Biodegradável | Enxofre Sólido/Líquido |
| Custo | | | | |
| Operacionais | 20\$/ Kg de Enxofre | 6,64\$/ Kg de Enxofre | 0,35\$/ Kg de Enxofre | ~ 0\$ |
| Equipamentos | Baixo | Moderadamente Baixo | Moderadamente Alto | Alto |
| Limites | < 50 Kg S/ dia econômico | < 150 Kg S/ dia econômico | < 20 TPD S econômico | > 15 TPD S > 15% H ₂ S técnico |

Existem diversos produtos que reagem com o H₂S, entre eles, em uso comercial, estão os hidróxidos, peróxidos, nitritos, formaldeído e diversos tipos de aminas. Enquanto diversos deles são amplamente utilizados em operações de exploração, a maioria não é efetiva para produtos refinados, combustíveis pesados e asfaltos. Isso acontece porque os produtos da reação não são estáveis nas altas temperaturas requeridas para armazenagem, ou irão se decompor, gerando novamente H₂S na fase vapor. Diversos sequestrantes desse tipo poderão também influenciar outras propriedades dos produtos tais como viscosidade, pontos de fusão e ebulição, teor de cinzas, etc [4].

Neutralizantes à base de aminas reagem rapidamente com o sulfeto de hidrogênio e são apropriados para certas aplicações de baixa temperatura. Entretanto, os produtos de reação não são termicamente estáveis e podem se regenerar quando submetidos a altas temperaturas ou a ácidos fortes [4].

Bases fortes (hidróxido de sódio ou uma mistura dos hidróxidos de sódio e potássio) sozinhas, ou em combinação com um reagente também têm sido utilizadas. Embora efetivo, esse método aumenta o nível de sódio nos combustíveis. O sódio em combinação com outros metais naturalmente existentes tem sido reportados por causar a formação de depósitos e corrosão em alta temperatura em aquecedores, boilers e turbinas. Esses produtos não devem ser injetados em correntes que estejam acima de 82,2°C. Pode ocorrer a fragilização cáustica das tubulações, o que pode dar origem a eventuais falhas do metal, a menos que ligas especiais estejam presentes [4].

Em se tratando de sistemas aquosos, o pH deve ser medido para que se possa indicar um tratamento adequado. A concentração de H₂S presente em um intervalo de pH esperado para o processo deve ser analisada. A concentração headspace de H₂S será pequena se o pH da água for alto, uma vez que a maior parte estará presente em solução como ânions tais como o bissulfeto (HS⁻). Se o pH da água for diminuído o H₂S reassume a forma molecular [4].

Kissel *et al* (1985) [25] citam processos do tipo aeração, bactérias, sequestrantes químicos, sais metálicos, leitos de óxidos e oxidantes. Embora alguns desses métodos sejam aplicáveis a operações de injeção de água para recuperação de poços, a maioria se torna impraticável devido a considerações de custo e compatibilidade. Citam também alguns métodos mecânicos tais como resinas de troca iônica, desgaseificação, destilação, reforma a vapor e uso de zeólitas. Entretanto esses métodos também são extremamente caros ou impraticáveis.

Embora existam vários métodos de remoção de H₂S presente em correntes monofásicas ou multifásicas, a injeção de produtos químicos sequestrantes em pontos apropriados do sistema é a que vem sendo atualmente utilizada [30]. Segundo Eylander *et al* (2001) [12], em grandes instalações de produção, processos com regeneração são geralmente economicamente viáveis. Entretanto, durante o estágio de desenvolvimento de campos de gás relativamente pequenos situados em locais remotos esses sistemas são impraticáveis ou antieconômicos, sendo necessário tratar o gás ácido com processos de sequestro não regeneráveis. Os autores optaram por utilizar o método de injeção direta de sequestrantes líquidos, alegando ser esse o processo de menor custo, com o menor impacto ambiental e maior eficiência energética.

Na existência de linhas de produção offshore projetadas ou instaladas com materiais inadequados para o serviço com H₂S, a única forma de redução viável é a

injeção de aditivos sequestrantes diretamente no poço [28]. O presente trabalho terá enfoque neste tipo de remoção.

II.3 - Sequestrantes de H₂S

II.3.1 - Definição

O termo sequestrante de H₂S se refere a qualquer produto químico que possa reagir com uma ou mais espécies de sulfeto e possa convertê-lo em uma forma inerte[19]. Eles devem reagir favoravelmente com o H₂S para gerar produtos menos tóxicos [2].

II.3.2 - Características de um bom sequestrante

Garrett *et al* (1979) [19] descrevem como um sequestrante ideal o que possui as seguintes características:

1- A reação de sequestro deve ser completa, rápida e previsível. Os produtos devem permanecer inertes sob todas as condições necessárias;

2- O sequestro deve ocorrer em qualquer ambiente químico e físico. Isso inclui uma ampla faixa de pH, temperatura, pressão, reações competitivas, condições de cisalhamento – todas em presença de diversas substâncias químicas ativas e sólidos encontrados na lama;

3- As características da lama não podem ser prejudicadas por um excesso de sequestrante, mesmo em altas temperaturas.

4- O sequestrante, assim como seus produtos de reação, não pode ser corrosivo para metais e matérias que estiverem em contato;

5- O uso do sequestrante não pode colocar em risco a segurança e a saúde das pessoas ou poluir o meio ambiente.

6- O sequestrante deve ser amplamente disponível e economicamente viável para aceitação da indústria. Deve ter um baixo custo unitário e uma alta eficiência sob todas as condições de uso.

II.3.3 - Identificação de produtos sequestrantes e análise de desempenho

Os produtos utilizados como sequestrantes de H₂S são bastante restritos. Um bom sequestrante de H₂S deve ter uma alta capacidade de absorção, alta velocidade de

reação, deve ser compatível com outros tratamentos, ter um custo economicamente viável, não pode ser corrosivo, deve ser solúvel em água e ser o menos tóxico possível.

Nagl [24], já citado anteriormente, fez um estudo sobre diferentes sistemas de remoção de H_2S em gás natural. A respeito de sequestrantes o autor informa que tem sido usado por muitos anos para remover pequenos níveis de H_2S e que um dos mais antigos é a esponja de ferro. Entretanto, produtos que dão origem a compostos menos tóxicos estão substituindo-a.

Segundo o autor, os sequestrantes líquidos mais utilizados são as aminas, os nitritos e as triazinas, sendo que estes últimos dominam o mercado (Figura II.4). Ele diz que esses produtos podem ser empregados de duas maneiras em sistemas de gás, podendo ser injetado diretamente na corrente ou através de uma operação em batelada, passando-se o gás por um vaso contendo a solução de sequestrante. Numerosos testes (referência do autor) mostraram que o método de injeção direta é muito mais eficiente e possui um menor custo de capital [24].

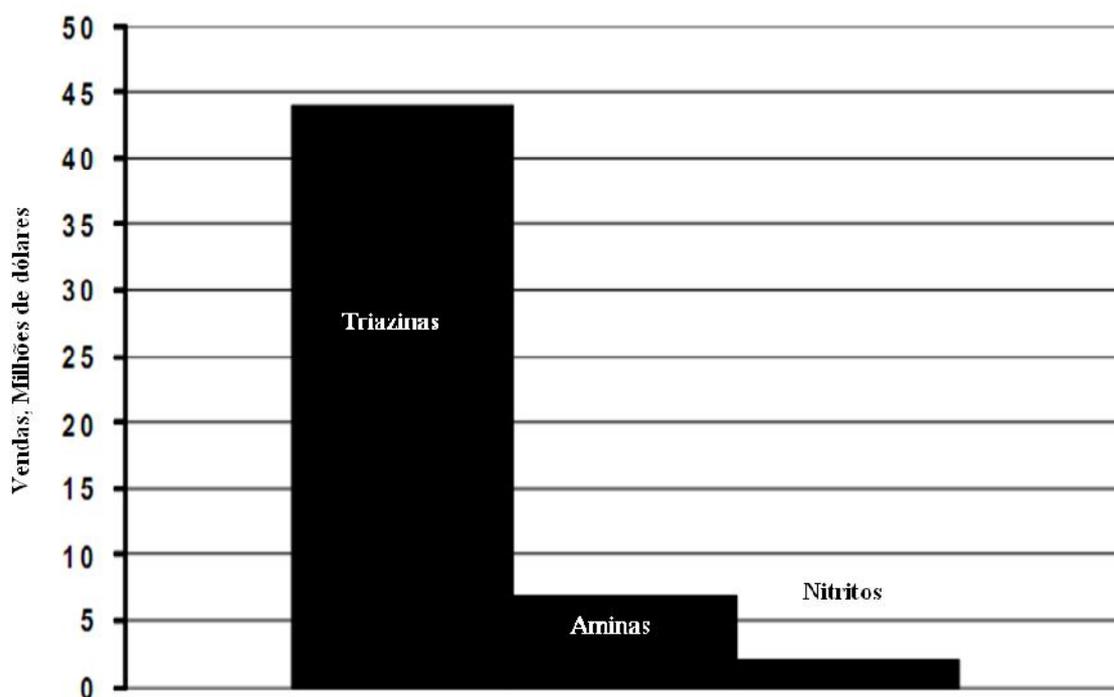


Figura II.4: Venda de sequestrantes líquidos [24].

Com base no estudo de viabilidade econômica os autores concluem que, embora o custo operacional do uso de sequestrantes líquidos seja alto, ele é compensado, em certa medida, por um custo relativamente baixo em equipamentos. Entretanto, mesmo com esse intermediador, os sequestrantes líquidos não são economicamente viáveis acima de aproximadamente 50 Kg de H_2S por dia [24].

Castilho *et al* (2000) [9] selecionaram diversos sequestrantes para serem avaliados quanto a capacidade de absorção, velocidade de reação, compatibilidade com outros tratamentos e quanto a corrosividade em meios contendo H₂S e CO₂. Estes sequestrantes estão relacionados na Tabela II-7.

Tabela II-7: Características dos sequestrantes comerciais [9].

| Produto | Fase Ativa |
|----------------|------------------------------------|
| SCAV-1 | Triazina, Alcanolaminas |
| SCAV-2 | Mistura de Alcanolaminas |
| SCAV-3 | Compostos Nitrogenados Cíclicos |
| SCAV-4 | Triazina |
| SCAV-5 | Triazina, Etanolamina |

Inicialmente foram realizados experimentos para avaliar a capacidade de absorção, a velocidade de reação e comparar o desempenho com o indicado pelos fornecedores. Os resultados estão apresentados na Tabela II-8. Segundo os autores, os valores estão de acordo com os reportados pelos fornecedores, exceto para o SCAV-3. Verificou-se que o sequestrante de maior capacidade foi a mistura de triazina e etanolamina, enquanto que o de menor capacidade foi a mistura de compostos nitrogenados cíclicos. Com relação à velocidade de reação, o de menor valor foi o SCAV-5, enquanto que os maiores valores ficaram com o SCAV-2 e o SCAV-4.

Tabela II-8: Comparação entre a absorção de H₂S dada pelos fornecedores e aquelas obtidas na velocidade inicial de reação [9].

| Produto | Capacidade de Absorção de H ₂ S (indicada pelo fornecedores) (lb H ₂ S/gal)**** | Capacidade de Absorção de H ₂ S*** (lb H ₂ S/gal)**** | Velocidade Inicial x 10 ³ (mol/ml) |
|------------------|---|---|---|
| SCAV-1* | 2,0 | 1,9 | 5,9 |
| SCAV-2* | --- | 1,3 | 7,4 |
| SCAV-3* | 0,9-9,1 | 0,4 | 3,8 |
| SCAV-4* | --- | 1,4 | 7,4 |
| SCAV-5* | 1,1-3,0 | 2,4 | 3,1 |
| SCAV-5 (75/25)** | --- | --- | 4,1 |
| SCAV-5 (50/50)** | --- | --- | 6,6 |

*Como recebido.

**Misturas preparadas no laboratório: 75% v/v em água e 50% v/v em água.

*** A reação foi feita com H₂S puro.

****1lb/gal = 119,8 Kg/m³

Segundo os autores, a velocidade inicial de reação pode ser um importante quesito para seleção de um sequestrante para condições de operação em que a distância entre o ponto de injeção e o ponto de separação é pequena. Caso essa distância seja grande o suficiente para permitir um maior tempo de reação, a propriedade mais importante seria a capacidade de absorção.

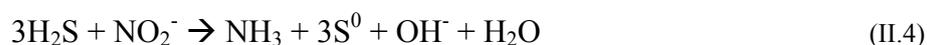
Com relação à capacidade de absorção em presença de CO₂, foi observado que os sequestrantes possuem certa seletividade. Os resultados estão apresentados na Tabela II-9 e mostram que as capacidades obtidas para testes com misturas H₂S/CO₂ foram menores que com misturas H₂S/N₂, as quais foram usadas como referência. Apenas o SCAV-3 apresentou 100% de seletividade ao H₂S.

Tabela II-9: Seletividade ao H₂S em presença de CO₂ [9].

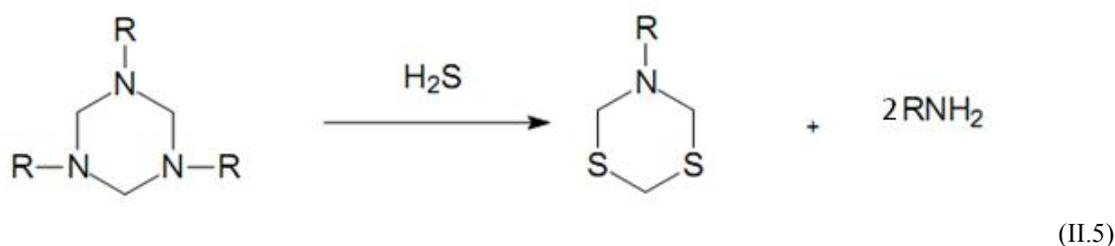
| Produto | Capacidade de Absorção de H ₂ S (lb H ₂ S/gal produto)* | Capacidade de Absorção de H ₂ S em presença de CO ₂ (lb H ₂ S/gal)* | Seletividade ao H ₂ S (%) |
|---------|---|--|--------------------------------------|
| SCAV-1 | 1,34 | 1,04 | 78 |
| SCAV-2 | 0,72 | 0,32 | 44 |
| SCAV-3 | 0,35 | 0,35 | 100 |
| SCAV-4 | 1,71 | 1,31 | 76 |
| SCAV-5 | 2,62 | 2,22 | 85 |

*1lb/gal = 119,8 Kg/m³

Existe uma variedade de aditivos que podem ser usados para o tratamento de sulfeto de hidrogênio em sistemas aquosos. Oxidantes tais como o nitrito de sódio ou o sulfato de ferro são usados em sistemas de eliminação de resíduos. Esses produtos podem formar sólidos tais como o enxofre elementar ou o sulfeto de ferro (Equação II-4) [4].



Aditivos orgânicos como as hexahidrotiazinas reagem com o sulfeto de hidrogênio dando origem a produtos solúveis em água de acordo com a Equação II-5[4]:



Hexahidrotiazina

Ditiazina

Amina

A maioria dos sequestrantes irá reagir tanto com o sulfeto de hidrogênio quanto com o sulfeto ou hidrosulfeto. A maior limitação é o pH. Se a água é muito ácida (com pH abaixo de 4), os sequestrantes orgânicos serão neutralizados e sua efetividade estará limitada. Na maior parte das aplicações em água, a toxidez do aditivo e dos produtos de reação será a principal limitação uma vez que a água será mandada para sistemas de tratamento de resíduos. Há sempre uma preocupação de que os aditivos possam

prejudicar o sistema de tratamento. A hexahidrotriazina tem mostrado uma baixa toxidez e uma boa biodegradabilidade [4].

Wilson (1996) [48] comparou a eficiência e a compatibilidade de 10 sequestrantes líquidos não regeneráveis de diferentes fornecedores em sistemas de gás. Estes sequestrantes eram à base de triazinas, glioxil e aminas. Os ensaios mostraram que dois sequestrantes à base de triazinana apresentaram os melhores resultados.

Salma (2000) [42] avaliou os efeitos da presença de CO₂ em gás natural na capacidade de absorção de sequestrantes à base de triazinanas, visando esclarecer uma contradição existente na literatura em que diferentes autores expõem resultados opostos sobre a influência desse composto. Segundo o autor o incentivo para o uso de triazinanas é baseado em:

- 1- Seletividade frente ao H₂S;
- 2- Remoção economicamente efetiva;
- 3- Simplicidade de operação;
- 4- Adaptabilidade a equipamentos de processo já existentes;
- 5- Baixa toxidez e resíduos de características não perigosas.

O autor cita a referência de Al-borno [1] relacionando vários fatores que podem afetar a capacidade de sequestro, sendo elas:

- Razão de produção gás/água/condensado
- Distribuição de fase
- Pressão e temperatura de operação
- Níveis de H₂S atuais e desejados
- Eficiência de mistura
- Tempo de contato entre o sequestrante e o gás
- Interferência química (se existir)

Os estudos concluíram que a hexahidrotriazina é seletiva ao H₂S em presença de CO₂.

Kissel *et al* (1985) [25] estudaram o uso de sequestrantes líquidos para sistemas de injeção de água para recuperação de poços. Segundo os autores, as técnicas aplicadas a esses sistemas envolvem basicamente o uso de neutralizantes, oxidantes e sequestrantes. Historicamente, neutralizantes (tais como hidróxido de sódio, amônia e aminas) foram os primeiros a serem utilizados. Entretanto, foram considerados

inoportunos uma vez que o sulfeto de hidrogênio poderá ser facilmente regenerado com uma mudança no pH.

Oxidantes químicos podem remover o H_2S , mas podem produzir diversos efeitos colaterais tais como corrosão e formação de sólidos. Entre os oxidantes estão o cloro, o dióxido de cloro, o hipoclorito, o peróxido de hidrogênio e o tiosulfato.

A respeito do uso de sais de metal e óxidos como sequestrantes em sistemas de injeção de água, o autor diz que esses têm provocado a formação de sólidos indesejáveis e sulfetos metálicos. Revestimento de sais metálicos sobre filtros de zeólita tem sido sugerido como uma alternativa [15].

Os autores citam o formaldeído e a acroleína (2-propenal) como sendo os produtos mais utilizados como sequestrantes de H_2S em sistemas de injeção de água e selecionam a acroleína para ser o foco do estudo. Segundo os autores a acroleína pode funcionar em uma variedade de condições nesse tipo de sistema, mas a habilidade é maximizada em águas com pH entre 6 e 8, um total de sólidos dissolvidos menor que 1% e temperaturas menores que $65^{\circ}C$. Eles alertam que temperaturas elevadas podem causar sérios problemas devido à vaporização da acroleína que ocorre a $53^{\circ}C$ a 101KPa.

Eles argumentam ainda que a composição da água de injeção, a razão sequestrante/ H_2S , os equipamentos do sistema de injeção e a compatibilidade com outros tratamentos são parâmetros que influenciam o desempenho do sequestrante. Estes parâmetros foram avaliados e comparados com o de outros produtos.

Como conclusão do estudo, obteve-se que a acroleína pode seqüestrar efetivamente o H_2S , mas que bons resultados dependem da natureza do sistema e do mecanismo do processo de sequestro.

Uma comparação com outros sequestrantes é apresentada na Tabela II-10. Sob as condições testadas o formaldeído falhou. O peróxido de hidrogênio foi capaz de prover algum controle, e os resultados da tabela são comparáveis com os da literatura [6], embora exista uma preocupação de que a corrosão pelo oxigênio seja antecipada. As formulações contendo cloro (dióxido de cloro e hipoclorito de sódio) demonstraram remover efetivamente o sulfeto de hidrogênio em águas ácidas e neutras, mas tiveram sua performance reduzida em condições alcalinas. Esses compostos de cloro formaram partículas (enxofre coloidal) durante os experimentos, as quais podem ser corrosivas [38].

Tabela II-10: Comparação da acroleína com outros sequestrantes usando uma razão molar 3:1 (reagente para sulfeto), iniciando os testes com 100 ppm de H₂S e aguardando 10 min para reação [25].

| Reagente | Remoção de Sulfeto (%) | | | |
|------------------------|------------------------|------|------|---------------|
| | pH 6 | pH 7 | pH 8 | Salmoura ASTM |
| Acroleína | 99 | 99 | 99 | 99 |
| Dióxido de Cloro | >99 | >99 | 68 | 99 |
| Formaldeído | 20 | 55 | 43 | 50 |
| Peróxido de Hidrogênio | 99 | 94 | 99 | 87 |
| Hipoclorito de Sódio | >99 | 99 | 96 | 99 |

Sitz *et al* (2003) [44] citam diversas técnicas para remoção do H₂S, entre elas estão os compostos à base de zinco, ferro e cobre, soluções de nitrato, acroleína, lavagem cáustica e os condensados amina-aldeído. Os autores mencionam as triazinanas como sendo os produtos mais utilizados como sequestrantes de H₂S em operações de exploração. Segundo os autores, embora efetivas como sequestrantes de H₂S, podem provocar um aumento significativo do pH e em casos em que a salmoura contém altos teores de cálcio, problemas de incrustação podem surgir. As altas tendências para formação de depósitos provocada pelo uso desses sequestrantes levam a um consumo excessivo de inibidores de incrustação.

Leppin (1995) [29] avaliou três classes de sequestrantes líquidos em aplicações em torres de absorção para produção de gás natural. As classes testadas foram nitritos, aminas e triazinanas.

Segundo os autores, um segmento crescente na indústria de produção de gás emprega processos com sequestrantes para remover pequenas concentrações de H₂S (menores que 100 ppm). Para esse segmento, o processo convencional de adoçamento com aminas não é economicamente viável, especialmente quando a remoção do CO₂ não é necessária. Estudos indicam que há uma rápida mudança no mercado, com inúmeros novos produtos sendo oferecidos comercialmente ou em desenvolvimento[17][22][45]. Em alguns casos o mesmo agente é vendido com diferentes nomes comerciais ou com uma ligeira diferença na formulação.

Um estudo realizado pela companhia M.W. Kellogg e outros levou a uma divisão dos sequestrantes de H₂S em duas classes: os de base líquida e os de base sólida (Figura II.5).

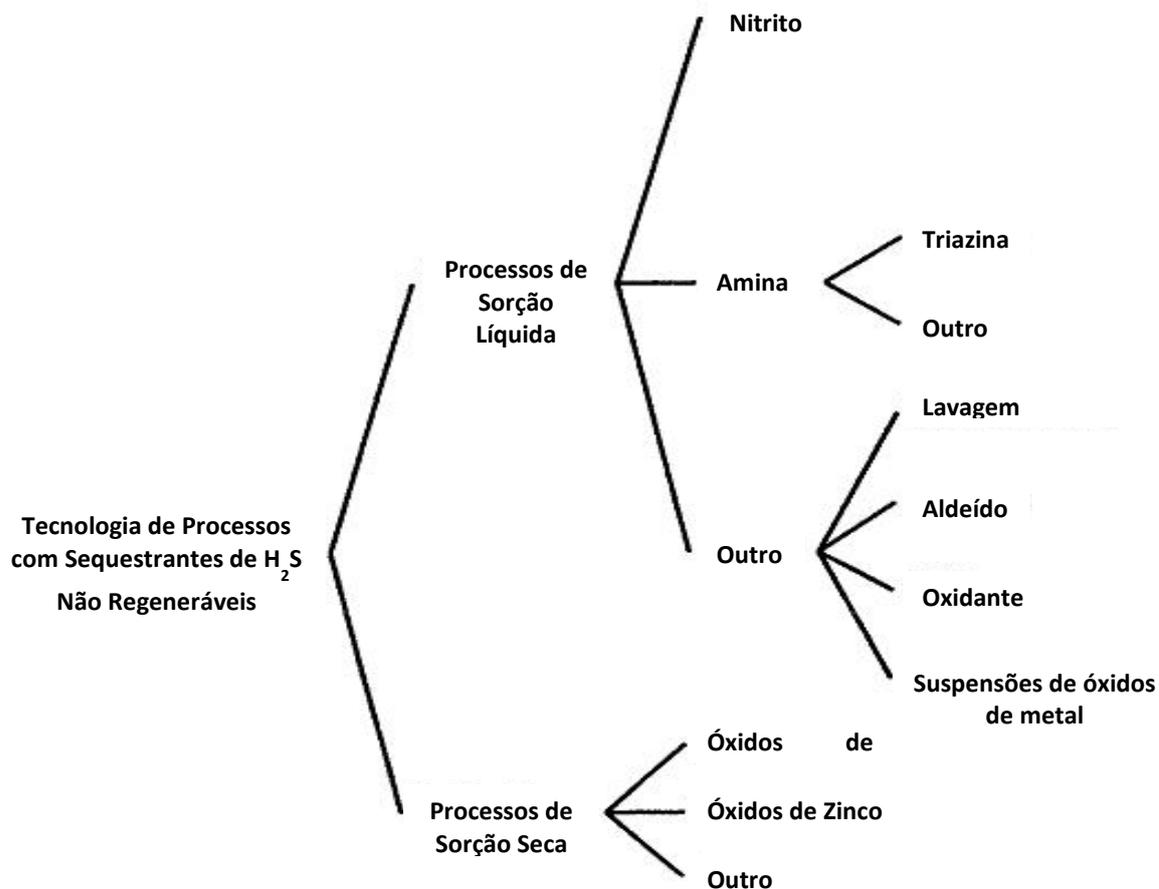


Figura II.5: Classificação das principais tecnologias de seqüestro [29].

O autor selecionou três sequestrantes de base líquida para testar quanto à performance de remoção e viabilidade econômica, abordando também algumas considerações ambientais.

Com relação à performance de remoção todos os 3 produtos foram capazes de reduzir a concentração de H₂S de aproximadamente 19 ppmv para menos de 0,1 ppmv. Os resultados indicaram também a necessidade de um tempo mínimo de contato para a completa remoção do H₂S.

A Tabela II-11 apresenta os resultados para a capacidade de remoção de H₂S. Para efeito de comparação são apresentados também os desempenhos dos sequestrantes provenientes de outras medições. Foram destacados os valores de capacidade de remoção para o nitrito, 0,75 lb enxofre/gal (89,9 Kg enxofre/m³), amina e triazina 0,60 lb enxofre/gal (71,9 Kg enxofre/m³).

Tabela II-11: Condições dos testes de campo realizados por Leppin (1995) [29].

| Sequestrante | Resultados dos Testes de campo | | Teste de Laboratório | Banco de Dados Próprio | Valores Representativos |
|--|--------------------------------|---------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| | Torre 1 | Torre 2 | | | |
| Nitrito lb de enxofre/ gal* | 0,33 | 0,88 | 5,03 ^a | 0,29-0,75 | 0,75 |
| Amina Não Regenerável lb de enxofre/ gal* | 0,55; 0,41 | NA | 0,86 | 0,39-0,89 | 0,60 |
| Triazina lb de enxofre/ gal* | 0,51 | 0,74 | 0,81 | 0,47-0,85 | 0,60 |

Alta capacidade resultante da ausência de CO₂.

*1lb/gal = 119,8 Kg/m³

Os autores comentam ainda que houve a formação de espuma nos ensaios com todos os produtos testados, o caso do nitrito foi o mais crítico, resultando no carregamento da solução de sequestrante. Observou-se também a formação de sólidos durante o experimento. A Tabela II-12 apresenta um sumário a respeito dessas observações. Essa tabela também mostra as quantidades estimadas de líquido que foi carregado devido à formação de espuma. Com relação à formação de sólidos as triazinas foram os reagentes que mostraram melhor desempenho.

Tabela II-12: Sumário das informações obtidas sobre a formação de sólidos e de espumas [29].

| | Nitrito | Amina não regenerável | Triazina |
|-------------------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| Formação de espuma | Sim | Sim | Sim |
| Volume carregado, galões* | | | |
| Teste 1 | 540 | 400 | <50 |
| Teste 2 | <50 | <50 | <50 |
| Anti-espumantes a base de álcool | Sim | Sim | Não recomendado |
| Anti-espumantes a base de silicone | Não recomendado | Pouco eficaz | Sim |
| Atenção do operador requerida | Sim | Sim | Sim |
| Problemas de incrustação | Não | Não | Não |
| Formação de sólidos (lbs/batelada)* | 394 | 150-200 | 5-10 |

*1 galão = 0,004 m³

**1 lb = 0,45 Kg

A Tabela II-13 sumariza os custos estimados dos tratamentos com os sequestrantes selecionados. Os custos foram estimados com uma base de 15 MMSCFD

(milhões de pés cúbicos) ($4,25 \times 10^5 \text{ m}^3$) de gás a 1000 psig (68,9 bar) contendo 19 ppmv de H_2S .

Tabela II-13: Sumário de custos operacionais e de capital estimados para o tratamento com sequestrante [29].

| | Nitrito | Amina Não Regenerável | Triazina |
|---|-----------|-----------------------|-----------|
| Custos de Capital ^a | \$464.000 | \$464.000 | \$464.000 |
| Custos Operacionais: | | | |
| Agentes Sequestrantes | \$64.600 | \$147.600 | \$153.300 |
| Operacionais de Trabalho | 7.200 | 7.200 | 7.200 |
| Manutenção | 17.300 | 1.300 | 1.300 |
| Esgotamento da Torre | 12.600 | 18.400 | 18.400 |
| Custos Operacionais Anuais ^b | \$101.700 | \$174.500 | \$180.200 |
| Amortização ^c | \$100.500 | \$100.500 | \$100.500 |
| Custos de Tratamento Anuais | \$202.200 | \$275.000 | \$280.700 |
| Custos de Tratamento Totais | | | |
| \$/MSCF | \$0,037 | \$0,051 | \$0,052 |
| \$/lb de enxofre | \$23,30 | \$31,70 | \$32,40 |

^a Custo estimado, comparáveis com os reais valores locais para uma instalação de $4,25 \times 10^5 \text{ m}^3$.

^b Baseado em operações reais, medido durante o programa e com base em preços de mercado.

^c Baseado em 6 anos de projeto utilizando-se uma taxa de juros de 8%.

1 MSCF (milhões de pés cúbicos por dia) = $28316,8 \text{ m}^3/\text{dia}$

1 lb = 0,45 Kg

Howell *et al* (1991) [23] realizaram um trabalho com o objetivo de verificar se o sequestrante injetado no sítio de perfuração reage e remove completamente o H_2S antes da corrente chegar a plataforma para a separação de fases. Os autores buscaram verificar o desempenho do sequestrante na fase aquosa, a velocidade da reação, a razão molar sequestrante/ H_2S ótima e o tempo de vida do sequestrante. As conclusões do trabalho foram de que a acroleína reage rapidamente com o H_2S nas três fases do sistema, sendo capaz de superar a barreira da transferência de massa entre o gás e o líquido para sequestrar o H_2S da fase gasosa.

Al-Humaidan *et al* (1999) [3] alertam sobre problemas causados pela geração de sulfeto de ferro e enxofre elementar, que podem bloquear a linha causando uma perda na produtividade do poço, sendo também corrosivos. Deve-se, portanto, procurar minimizar a precipitação dos mesmos durante a estimulação do poço. Uma maneira efetiva de evitar esse tipo de problema seria o uso de sequestrantes de H_2S .

O tipo de sequestrante a ser utilizado irá depender, entre outros fatores, do pH e da forma pela qual o sulfeto de hidrogênio se apresenta em solução (H_2S em baixo pH,

HS^- em pH moderado e S^{2-} em alto pH). Em valores baixos de pH os sequestrantes utilizados são os aldeídos e as oximas.

Os autores testaram três formulações baseadas em aldeídos. A primeira delas, denominada S1, se apresentava sob a forma de dois líquidos imiscíveis. As formulações S2 e S3 apresentavam apenas uma fase líquida, sendo que a S3 apresentava o diferencial de não conter formaldeído. Como resultados, os autores obtiveram que a formulação S-1 em concentrações menores que 1% em peso apresentou eficiência próxima a do formaldeído. Em concentrações maiores que 2% a fase superior mostrou pobres resultados. As duas fases juntas exibiram melhores resultados que a fase superior sozinha, mas ainda assim apresentaram eficiência significativamente menor que a do formaldeído. Para as formulações S2 e S3, as eficiências foram maiores que a do formaldeído para concentrações menores que 1% em peso, entretanto, em concentrações mais altas de sequestrante, as eficiências das novas formulações foram significativamente menores.

Segundo Eylander (2001) [12], o formaldeído tem sido um dos sequestrantes mais frequentemente utilizados, mas o seu uso tem sido fortemente desencorajado devido as suas propriedades carcinogênicas. Produtos como o clorito de sódio, a soda cáustica, o glioxal, entre outros também tem sido testados. Esses produtos apresentam severas desvantagens, que vão desde problemas de manipulação até os operacionais, como o resultado de uma alta reatividade frente a baixas taxas de reação. O desenvolvimento de uma nova classe de sequestrantes não regeneráveis, conhecidas como triazinas foi descoberta em 1990. O termo triazina se refere a uma classe de compostos que na realidade são hexa-hidro triazinas substituídas. Uma representação geral desse composto é dada na Figura II.6

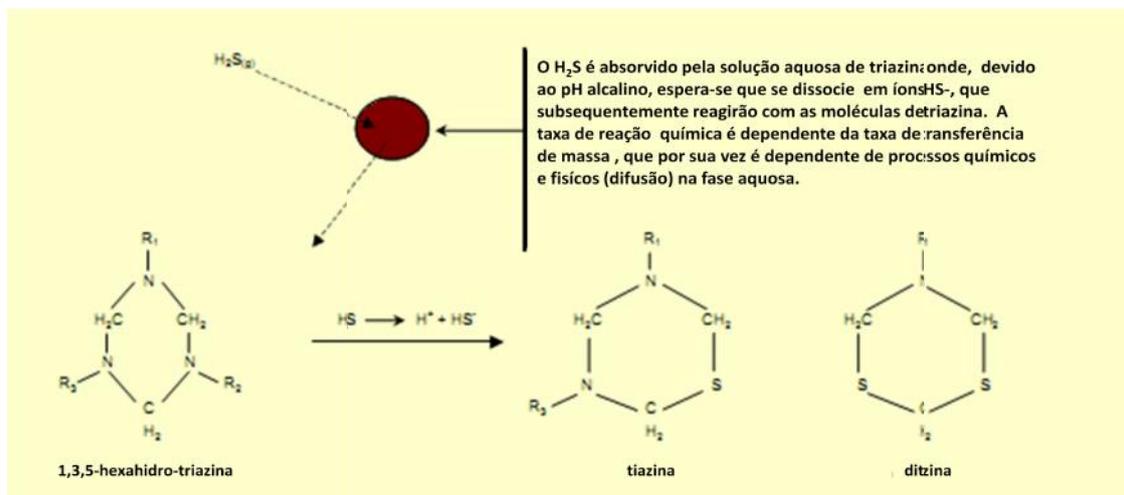


Figura II.6: Reação da triazina com o H_2S [12].

Dois triazinas bem conhecidas estão patenteadas, sendo elas as que os substituintes R_1 , R_2 e R_3 são ora o grupo etanol ora o grupo metil. Esses produtos são obtidos da reação do formaldeído com a monoetanolamina ou a metilamina.

Os verdadeiros mecanismos de reação dos compostos de triazina com o H_2S não são bem entendidos. A reação é complexa e da origem a diversos produtos. Entretanto, repetidas análises em laboratório nos produtos da reação do H_2S com MEA triazina estabeleceram que o H_2S reage irreversivelmente com a mesma, e nessa reação o átomo de enxofre é inserido no anel, sendo os principais produtos dois compostos a base de enxofre – tiazina e ditiázinas (Figura 2.8). Nessa reação os átomos de enxofre estão sob a forma S^{2-} , sendo assim, enxofre elementar sólido não será gerado e os produtos de reação serão líquidos.

Os autores realizaram estudos de campo com dois sequestrantes a base de triazina. O primeiro produto utilizado foi a 1,3,5-trimetil-hexahidro-1,3,5-triazina. Como resultado da injeção desse sequestrante, a concentração de H_2S declinou para valores abaixo do limite (3 ppmv), porém foi verificado, na fase aquosa, a presença de sequestrante não reagido (40% em peso), como também o acúmulo de sólidos no sistema de glicol. O ensaio foi repetido com o sequestrante mais concentrado, havendo uma redução para abaixo do limite buscado (3 ppmv), com remoções da ordem de 97%. Os produtos de reação mostraram ser preferencialmente solúveis na fase aquosa. Apesar dessa redução na concentração, foi verificado ao longo do tempo um aumento nos níveis do pH do sistema de desidratação com glicol e a emissão de aminas dos vasos e drenos. Por estes e outros motivos o tratamento com este tipo de sequestrante não pode mais ser aplicado.

Tendo em vista os problemas enfrentados com a triazina testada, partiu-se para um novo produto, a 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina (produto B). Esse novo produto foi avaliado sob três regimes de injeção: injeção em gás úmido com tempo de residência moderado (Teste A), injeção em gás úmido com tempo de residência curto (Teste B) e injeção em gás seco com tempo de residência longo (Teste C), todos sem a utilização de bicos atomizadores. No Teste C, a injeção de sequestrante na corrente de gás seco na saída do sistema de desidratação com glicol não teve efeito significativo na concentração de H₂S. A Tabela II-14 apresenta os resultados referentes aos testes A e B.

No Teste A, pode-se verificar que para reduzir a concentração de H₂S de 40 para valores menores que 3 ppmv foram necessários cerca de 10 litros de sequestrante por Kg de H₂S. Pode-se verificar também um aumento da quantidade de H₂S na fase aquosa produzida (de 44% para 85% no final do teste) e um aumento do pH de 5,6 para 7,4 com o aumento da dosagem de sequestrante.

No teste B, apesar ter sido verificado que a redução do tempo de contato entre os reagentes gera um impacto negativo no desempenho dos sequestrantes, houve uma remoção de H₂S da ordem de 96% no final do ensaio. Nesse caso foram necessários cerca de 22 litros de sequestrante por Kg de H₂S removido.

Tabela II-14: Resultado dos testes com o produto B [12].

| Teste | Q _{gás} (E ³ m ³) | P _{gás} (bar) | T _{gás} (°C) | Tempo de Contato (s) | Velocidade Linear do Gás (m/s) | Q _{bomba} (L/d) | H ₂ S ppm | H ₂ S removido (%) | Dosagem de Sequestrante (%) | S ²⁻ em água (mg/Kg) | Balanco de Enxofre (%) | pH da água produzida |
|-------|--|---------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|----------------------|
| A | 145 | 61 | 36 | - | 5,4 | 0 | 40 | 0 | 0 | 4 | - | 5,6 |
| | 145 | 61 | 36 | 19,3 | 5,4 | 41 | 21 | 48 | 9,9 | 2100 | 43,9 | 7,0 |
| | 245 | 45 | 45 | 8,2 | 12,7 | 123 | 4 | 90 | 9,6 | 6800 | 75,1 | 7,4 |
| | 245 | 45 | 45 | 8,2 | 12,7 | 159 | 0,4 | 99 | 10,9 | 8500 | 85,3 | 7,4 |
| | 245 | 45 | 45 | 8,2 | 12,7 | 327 | 0 | 100 | - | - | - | 7,6 |
| B | 234 | 41 | 49 | - | 13,6 | 0 | 29 | 0 | 0 | - | - | - |
| | 234 | 41 | 49 | 1,8 | 13,6 | 95 | 10 | 65 | 14,2 | - | - | - |
| | 234 | 41 | 49 | 1,8 | 13,6 | 136 | 3 | 90 | 14,7 | - | - | - |
| | 234 | 41 | 49 | 1,8 | 13,6 | 218 | 1,2 | 96 | 22,1 | - | - | - |

Dando continuidade aos ensaios de campo, os autores partiram para o teste de um terceiro produto que visava a otimização do tratamento para posteriores reduções de

custo. Esse novo produto, na vazão de 10L/Kg H₂S, promoveu a remoção de mais de 99% do H₂S presente. Entretanto, verificou-se a formação de depósitos de CaCO₃ na parte interior dos tubos, o que provocou um aumento da perda de carga de 2 para 8 bar.

Com o intuito de contornar os problemas de formação de depósito, optou-se por desenvolver uma nova formulação adicionando-se um inibidor de incrustação a base de fosfonato (produto D). Essa formulação, embora efetiva na redução da formação de depósitos, apresentou uma inconveniente geração de espuma com alta viscosidade. A adição de um anti-espumante (emulsão polimérica de silicone), inerentemente instável, foi realizada gerando ainda mais impactos negativos, tais como a necessidade de agitação contínua (para evitar a separação de fases), redução de cerca de 50% do desempenho do sequestrante e formação de borra em várias partes do sistema.

Os autores partiram então para o desenvolvimento de uma nova formulação, baseada em avaliações extensivas de laboratório de vários inibidores de formação de depósitos. Um inibidor a base de fosfonato foi identificado como o sendo o mais efetivo. Os experimentos indicaram que além da redução significativa na tendência para formação de depósitos o produto conferia também a vantagem de não interferir na eficiência de seqüestro da triazina, além de não provocar a formação de espumas. Foi desenvolvido assim o produto E.

Numa nova etapa de ensaios, foi verificado que o novo produto promoveu uma redução de cerca de 97% do H₂S, numa dosagem média de 20L/Kg de H₂S. Nenhum aumento na perda de carga foi observado durante os testes, entretanto ocorreu a formação de uma fina camada de carbonato de cálcio. Soluções foram encontradas otimizando-se o sistema de injeção a partir de bicos atomizadores bifásicos, injeção em diferentes pontos, entre outros.

Salma et al (2001) [43] optaram por testar os efeitos da triazina como sequestrante de H₂S avaliando os seguintes critérios para seleção:

- Temperatura do condensado;
- Pressão;
- Volume;
- Composição;
- Agitação;
- Tempo de contato;
- Processo a que o hidrocarboneto será submetido após a remoção.

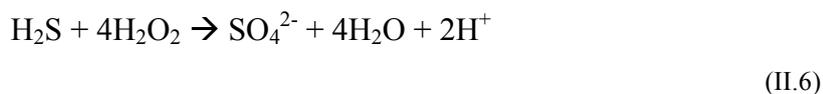
Os autores argumentam ainda que sequestrantes solúveis em água podem ser facilmente separados do óleo devido a diferença de densidade e solubilidade. Sendo assim, esses produtos tendem a oferecer uma opção de remoção com pouca ou nenhuma interferência em processos posteriores de refino. Os autores também chamam a atenção para compostos de enxofre que podem estar presentes além do H₂S. Eles podem exercer uma demanda adicional de sequestrante, pela reação direta ou agindo como uma fonte geradora de H₂S.

O sequestrante selecionado foi testado em tanques de 5Kbbl (794,9 m³) e 70Kbbl (11129,1m³). Foi verificada uma eficiência de remoção de 64% para o tanque de 5Kbbl (794,9 m³) e 61% para o tanque de 70Kbbl (11129,1m³), e as razões de sequestrantes necessárias foram de 5,3:1 e 22:1 respectivamente.

Knudsen *et al* (2002) [26] tiveram como sua principal preocupação os impactos ambientais causados pela descarga de produtos químicos das instalações off-shore. O objetivo do trabalho foi reduzir danos ambientais causados por processos de remoção de H₂S do gás. Entre as suas estratégias estavam a redução do consumo de sequestrantes e o desenvolvimento de um novo produto que não fosse agressivo ao meio ambiente.

Segundo os autores os sequestrantes mais comuns são os baseados em triazinas. Eles alertam que embora os produtos de reação sejam facilmente biodegradados e apenas moderadamente tóxicos, os grandes volumes descartados irão contribuir para sérios impactos ambientais. O que se propôs foi um novo produto baseado em peróxido.

A proposta é de que o H₂S, ao reagir com o peróxido de hidrogênio, seria convertido em sulfato e os produtos de reação seriam apenas sais inorgânicos não tóxicos (Equação II-6).



Os autores encontraram dificuldades para estabilizar o peróxido, uma vez que o reagente é facilmente degradado. Um produto testado conferiu a estabilidade necessária, entretanto não satisfazia as regulamentações ambientais.

Os estudos em experimentos de laboratório e planta piloto mostraram que a formulação tem a mesma eficiência que as baseadas em triazinas.

Embora a proposta de Knudsen e sua equipe fosse levar o H₂S a sulfato, um trabalho do Fernando Cadena e Robert Peters [7] a respeito do estudo de oxidantes no controle do H₂S demonstrou que a oxidação completa, que levaria o sulfeto a sulfato, só

ocorreria em pH acima de 7,5, em pH abaixo desse valor ocorreria a geração de enxofre elementar.

Isso acontece porque os produtos de reação são dependentes do potencial redox (E_h) e do pH. A influência desses parâmetros é demonstrada na Figura II.7. Oxidantes aumentam o potencial redox da solução. Os autores comentam que, ao menos que excessivas doses de oxidantes sejam aplicadas, a oxidação do sulfeto em valores baixos de pH será incompleta, o que resulta na produção de enxofre elementar. A oxidação completa ocorrerá em valores de pH acima de 7,5, resultando na formação de sulfato.

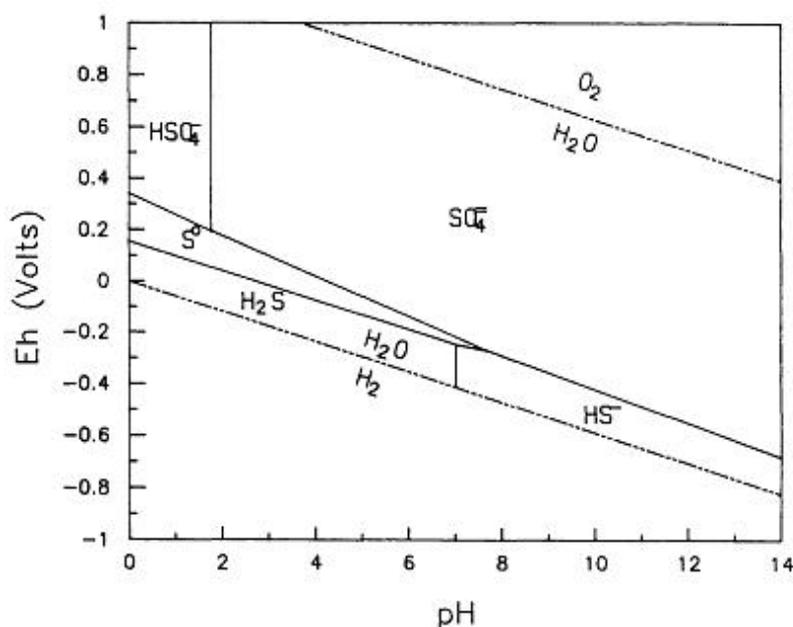


Figura II.7: Diagrama de equilíbrio E_h -pH para espécies de enxofre [26].

Davidson *et al* (2004) [11] propôs um novo sequestrante a base de ferro visando contornar problemas ambientais causados por produtos a base de zinco e obter uma maior eficiência que o sequestrante sólido de óxido de ferro convencional. Os autores tinham as seguintes metas a serem atingidas:

- Uma reação muito rápida;
- Obter um composto de ferro que fosse solúvel em águas ou soluções altamente salinas;
- Permanecer na solução em uma ampla faixa de pH sem a precipitação de hidróxido de ferro;
- Precipitar como sulfato de ferro mesmo em contato com baixas concentrações de sulfeto;

- Ter o mínimo efeito na lama antes e após a reação com sulfeto;
- Ter uma boa aceitação ambiental antes e depois da reação com sulfeto.

O produto desenvolvido foi o gluconato de ferro, que é um composto de Fe(II) complexado com um derivado de açúcar. Esse composto tem excelentes atribuições ambientais, pois o açúcar é facilmente quebrado por ação bacteriana, ficando o ferro(II) disponível, sendo esta uma forma útil para organismos.

Os autores fizeram uma comparação com o óxido de ferro e os resultados são mostrados na Figura II.8. O novo produto se mostrou bem mais eficiente. Os resultados foram comprovados por ensaios de campo.

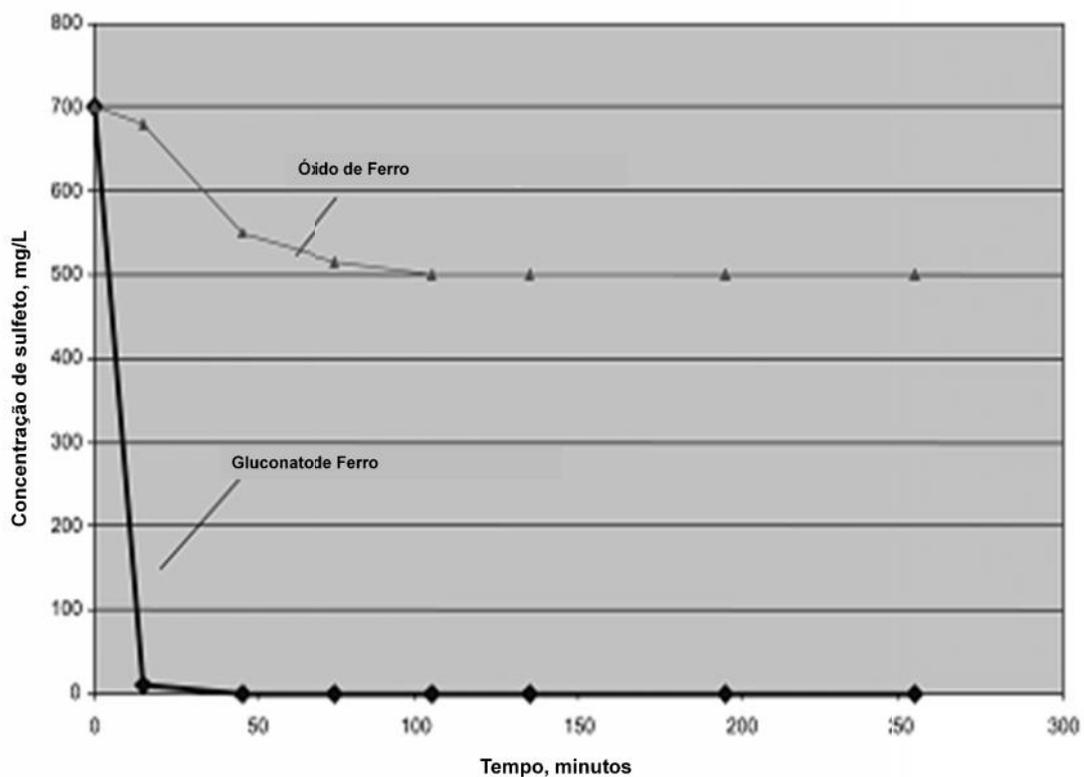
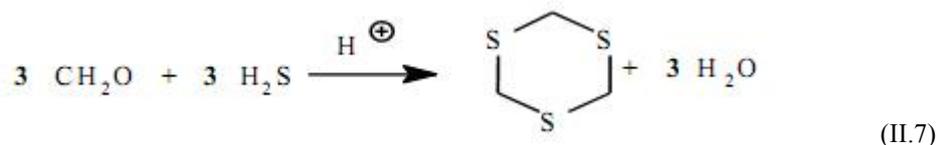


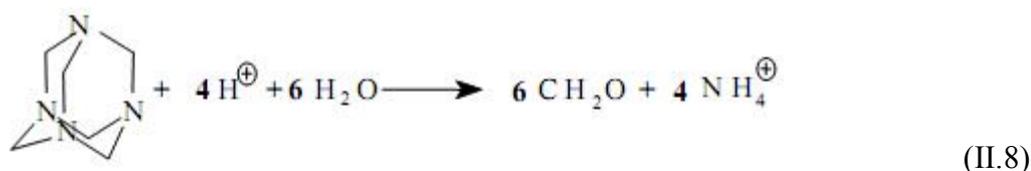
Figura II.8: Comparação da absorção de sulfeto entre fluidos contendo gluconato e Fe_2O_3 respectivamente [11].

É importante observar que a formulação desenvolvida por Davidson et al [11] promove a redução da concentração de H_2S a partir da geração de sulfeto de ferro, o que segundo Al-Humaidan *et al* [3], além de bloquear a linha pode ser corrosivo.

Nasr-El-Din *et al* (2007) [33] comentam em seu trabalho que o formaldeído é o sequestrante mais efetivo para meio ácido. Ele reage com o H_2S segundo a Equação II-7 (II.7)



Entretanto este composto tem seu uso limitado no campo devido aos seus efeitos cancerígenos. Uma maneira de contornar esse problema seria o uso da hexametilenotetramina (também conhecida como HMTA ou urotropina), que reage com ácido produzindo formaldeído durante a operação (Equação II-8).



Em um trabalho realizado em 2002, Nasr-El-Din concluiu que uma mistura de aldeídos era a mais eficiente no sequestro de H₂S. Entretanto essa mistura provocou a formação de um material oleoso preto em meios ácidos. Nesse trabalho realizado em 2007 o autor testou um novo produto, o qual foi mencionado como sendo uma hidroxialquil triazina. Os autores realizaram ensaios de laboratório e de campo e as conclusões foram as seguintes[33]:

- O sequestrante a base de triazina reagiu com o sulfeto de hidrogênio dando origem a produtos solúveis em água. Um desses produtos pode precipitar após um longo período de tempo.
- O produto reduziu a taxa de corrosão de um aço de baixo carbono.
- Todos os poços responderam positivamente ao tratamento e nenhum problema operacional foi encontrado.

Al-Duailej *et al* (2010) [2] avaliaram o desempenho de sequestrantes a base de triazinas e retiraram as seguintes conclusões:

- Sequestrantes a base de triazinas são eficientes em água, mas não em soluções de HCl.
- A capacidade de sequestro é governada pelas concentrações de sequestrante e de H₂S, pelo tempo de contato e pela compatibilidade entre o sequestrante e o fluido transportador.
- Alguns aditivos diminuíram ligeiramente o processo de sequestro. Os aditivos testados foram solventes, inibidores de corrosão e surfactantes.

Grahame *et al* (2011) [21] testaram o sequestrante 1,3,5-Tris(2-hidroxi-etil)hexahidro-s-triazina proveniente de dois fornecedores distintos e constataram que ambos exibiam a mesma eficiência. Realizaram testes também com a molécula 1,3,5 –Trimetil-hexahidro-s-triazina e concluíram que a primeira molécula era mais eficiente. Testaram também os sequestrantes formaldeído e glioxal em diferentes concentrações, os resultados são mostrados na Figura II.9. Os autores expõem os resultados em picoampères.segundo (pA.s), que corresponde a área abaixo da curva obtida em cada medida realizada pelo detector fotométrico de chama. Cada ppm de H₂S corresponde a aproximadamente 10 pA.s.

Os resultados sugerem que a 1,3,5-Tris(2-hidroxi-etil)hexahidro-s-triazina é mais eficiente, entretanto os autores alertam que seja um pouco precipitado concluir que a mesma enorme diferença ocorreria em situações típicas de campo.

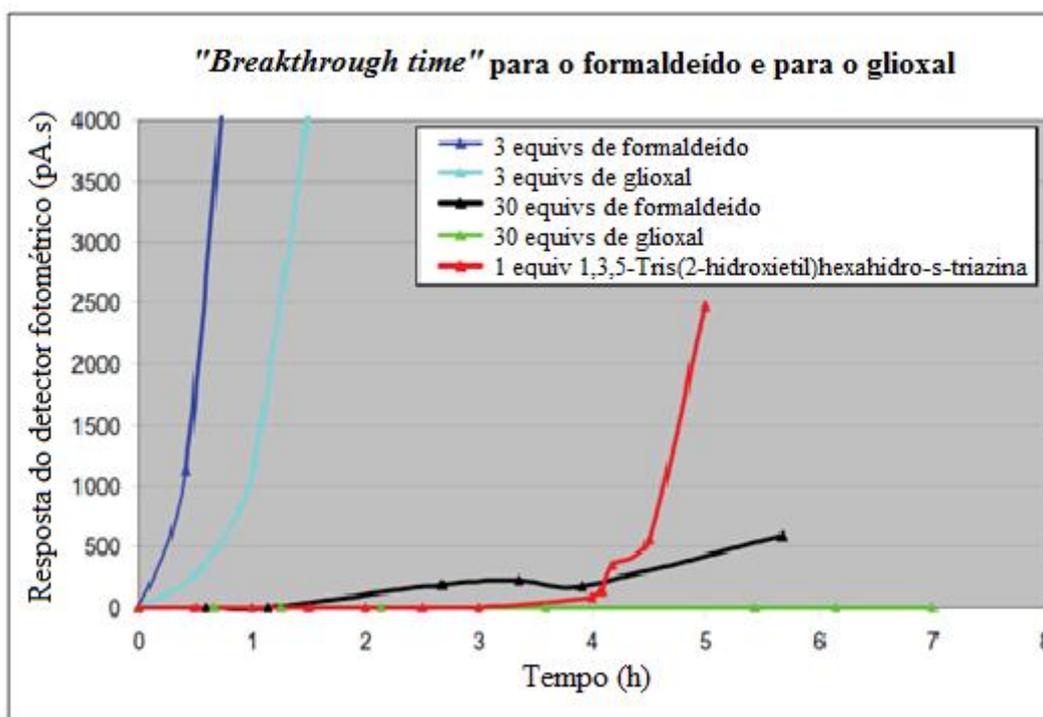


Figura II.9: Resultados obtidos por Grahame et al nos ensaios de teste dos sequestrantes [21].

Os autores também estudaram a influência do CO₂ da eficiência de sequestro e constataram que o mesmo reduz drasticamente a capacidade do sequestrante. Os resultados obtidos para quatro concentrações diferentes são mostrados na Figura II.10. Comentam ainda que estes resultados estão de acordo com as experiências de campo e que em casos de concentrações altas de dióxido de carbono a concentração de sequestrante recomendada deve ser ajustada para a condição.

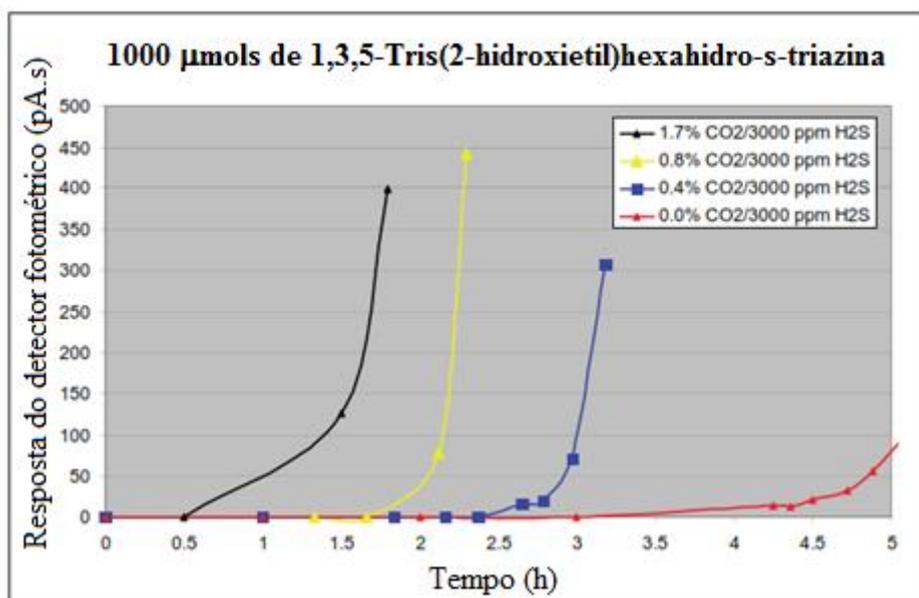


Figura II.10: Resultados apresentados por Grahame et AL para os ensaios de avaliação da influência do CO₂ na eficiência de seqüestro da 1,3,5-Tris (2-hidroxi)etil)hexahidro-s-triazina [21].

Carl e sua equipe (2011) [8] realizaram uma vasta revisão da literatura. Segundo os autores, os primeiros métodos utilizados para remoção de sulfeto envolveram o uso de aldeídos, principalmente quando a acidificação era empregada em poços que apresentavam depósitos de sulfetos metálicos pré-existent. Monoaldeídos foram usados com sucesso para limitar a corrosividade do sulfeto de hidrogênio. O mais comum era o formaldeído ou o trímico cíclico sólido paraformaldeído. As principais desvantagens apresentadas por esse produto seriam:

1. a existência do equilíbrio e, portanto a possibilidade de ocorrência da reversibilidade da reação;
2. a possibilidade da formação de sólidos (Tritiane) e
3. o fato do formaldeído ser tóxico.

Posteriormente, aldeídos e cetonas alfa-beta insaturados, tais como acroleína e 3-buten-2-ona, foram empregados. Segundo eles a acroleína continua sendo utilizada como sequestrante e como biocida por diversas companhias. Entretanto a acroleína é mais tóxica e cara que a maioria dos aldeídos. Outra desvantagem dos aldeídos seriam as baixas taxas de reação.

Os autores também comentam sobre uma alternativa ao uso dos aldeídos, que seria a sua funcionalização produzindo produtos tais como acetais ou derivados de

hemiacetal e carbazidas, o que torna mais fácil o manuseio. As cetonas também podem ser funcionalizadas.

Foi descoberto que dialdeídos e dicetonas, particularmente espécies insaturadas, são melhores sequestradores, pois as funcionalidades são dobradas para cada mol e também pela maioria dos produtos de reação serem solúveis em água. Sabe-se ainda que os dialdeídos, particularmente o glioxal, exibem melhores resultados quando combinados com formaldeído e sulfito (Edmondson, 1987). Alguns dos sequestrantes mais utilizados são as cetonas alfa e as alfa saturadas cíclicas (Brezinski, et al. 1997) [8].

Os autores também citam aminas tais como monoetanol amina, dietanol amina, N-metildietanolamina e diglicolamina (Kelland, 2009), mas alertam sobre a desvantagem da elevação do pH [8].

A oxidação do sulfeto para outros estados que são menos prováveis de precipitar com metais também foi um método experimentado. Os compostos redox mais comuns são os cloritos, os bromatos, os iodatos e o nitrito de sódio. Assim como com todo oxidante, cuidados devem ser tomados para garantir a segurança, controlar a taxa de reação e minimizar a corrosividade. O sistema é mantido em alto pH para maximizar o mecanismo e, portanto, uma etapa de neutralização será necessária [8].

Os autores citam ainda as triazinanas (utilizam o nome correto para a classe de compostos e comentam que é normalmente referida como triazanas ou triazinas). O produto inicialmente utilizado foi o tricloro-S-triazinatriona. Esses compostos são reportados por reagirem mais rápido que os aldeídos e por reagirem também com o hidrosulfeto. Se o aumento de pH constituir um problema essa classe de produtos não é recomendada. Apresentam a vantagem de serem menos tóxicas que os aldeídos. Foi descoberto que a adição de compostos quaternários de amônia favorece ainda mais a reação das triazinanas com o sulfeto (Sullivan, 1998). Outras aminas cíclicas comumente utilizadas são o cloreto cianúrico e a 1,3,5 tris(2-hidroxi-etil) isocianurato [8].

São citadas ainda as oximas que teriam a capacidade de tratar simultaneamente o metal, alterando o estado de oxidação do sistema para evitar a precipitação de sulfetos metálicos, e o sulfeto. Esses produtos são derivados de aldeídos ou cetonas e ao serem expostos a ácidos são revertidos novamente a aldeídos ou cetonas e hidroxilamina. O aldeído ou a cetona reagem com o sulfeto e a hidroxilamina, podendo mudar o estado de oxidação do ferro [8].

As cetonas em combinação com certos quelatos também foram introduzidos na indústria para prevenir a deposição de sulfetos metálicos. (williamson, 1992). A combinação de cetonas alfa com ácido tioalquil na presença de catalisadores também foram mencionadas para evitar a precipitação de sulfetos metálicos (Brezinski, et al. 2001) [8].

Após a vasta pesquisa os autores selecionaram os produtos a serem utilizados em seu estudo, eles são apresentados na Tabela II-15. Alguns produtos não puderam ser identificados, mas sugeriram algumas dicas sobre a estrutura das moléculas na Tabela II-15. Os resultados obtidos para o percentual de sequestro e também para o de ferro remanescente na solução são mostrados na Figura II.11. Esses testes foram realizados em um meio contendo 3 ppm de Fe^{2+} , 15 ppm de S^{2-} , 5% de NaCl, 60 ppm de sequestrante em pH 5. É notável a alta eficiência do sequestrante G, não identificado, em comparação com os demais [8].

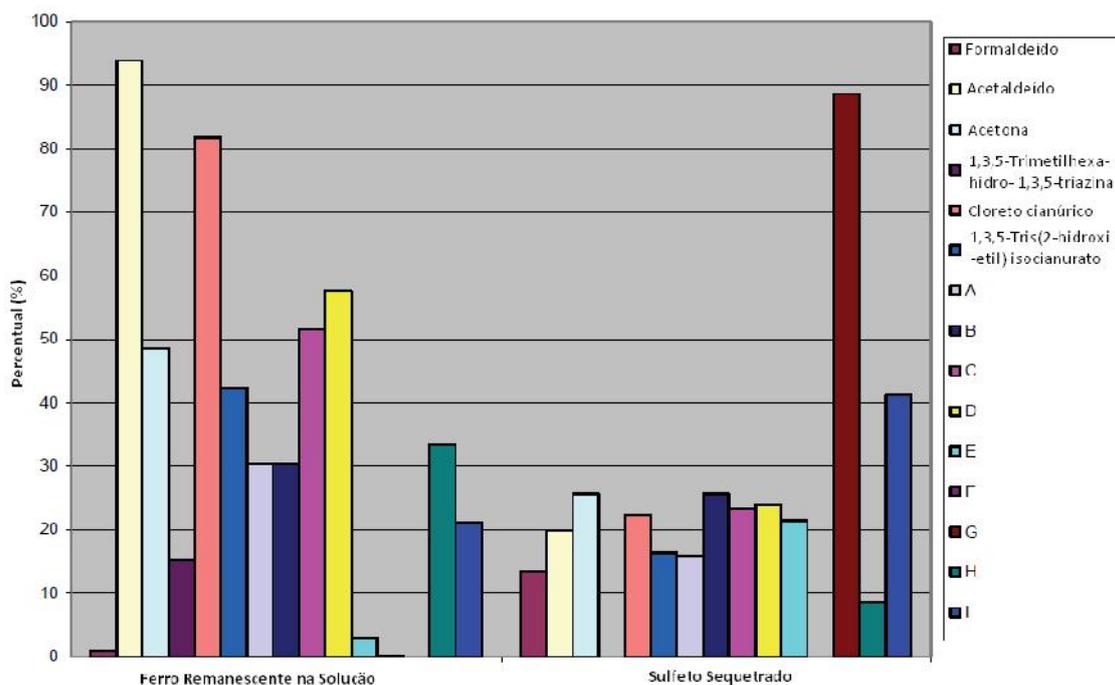


Figura II.11: Percentual de ferro remanescente na solução e eficiência de sequestro de sulfeto na presença de 3 ppm de Fe^{2+} , 15 ppm de S^{2-} , 5% de NaCl, 60 ppm de sequestrante em pH 5 [8].

Tabela II-15: Sequestrantes testados por Carl et al, 2011 [8].

| Sequestrante | Identificação | Origem | Átomos N | Átomos S | Átomos O |
|---|---------------|------------------------|----------|----------|----------|
| Formaldeído | - | - | Não | Não | Sim |
| Acetaldeído | - | - | Não | Não | Sim |
| 1,3,5-Trimetilhexahidro-1,3,5 triazina | - | - | Não | Não | Sim |
| 1,3,5-Tris(2-hidroxietil)-hexahidro- triazina | - | - | Sim | Não | Sim |
| Cloreto cianúrico | - | - | Sim | Não | Sim |
| 1,3,5-Tris(2-hidroxietil)-isocianurato | - | - | Sim | Não | Sim |
| Novo | A | Tratamento de água | Sim | Não | Sim |
| Novo | B | Corrente de reciclo | Não | Não | Sim |
| Novo | C | Substância química | Não | Não | Sim |
| Novo | D | Substância química | Sim | Não | Sim |
| Novo | E | Substância química | Sim | Não | Sim |
| Novo | F | Indústria de mineração | Sim | Sim | Não |
| Novo | G | Indústria da prata | Sim | Sim | Não |
| Novo | H | Tratamento de água | Sim | Sim | Não |
| Novo | I | Indústria alimentícia | Não | Não | Sim |

II.3.4 - Riscos associados ao uso e descarte dos sequestrantes

Inúmeras regulamentações federais, estaduais e locais nos Estados Unidos e autoridades similares em outros países são responsáveis pelo controle do descarte de sequestrantes de H₂S. Os requerimentos regulatórios são baseados no agente sequestrante utilizado e nos níveis de outros componentes potencialmente tóxicos presentes na corrente de gás natural [16].

Todos os processos de tratamento de gases ácidos compartilham riscos (fogo, explosão e exposição ao H₂S) associados com a manipulação de gases combustíveis em alta pressão contendo níveis tóxicos de H₂S. Além destas áreas de preocupação, outros riscos potenciais associados ao uso de agentes sequestrantes de H₂S incluem irritação ocular e respiratória, exposição a compostos como o benzeno, formaldeído e metais tóxicos e riscos de entrada em espaços confinados [16].

Produtos cáusticos e formaldeído deixaram de ser utilizados devido a problemas de saúde e segurança relatados. Similarmente, o uso da esponja de ferro declinou ao longo dos anos [16].

Para sistemas de injeção direta de sequestrantes, o potencial de exposição a componentes tóxicos é alto durante operações de manutenção ou ao manusear o material sequestrante. Conserto de bombas, troca de bicos atomizadores, reparo ou manutenção de equipamentos de manipulação de sequestrante exausto são operações em que há um grande risco de exposição. Durante esses procedimentos, altos níveis de compostos orgânicos voláteis podem estar presentes e os operadores estarão submetidos a um maior risco de entrar em contato direto com o agente sequestrante ou com o material exausto[16].

Knudsen *et al* (2003) [27] mencionaram os sequestrantes de H₂S e os inibidores de corrosão como sendo os maiores contribuintes para o fator de impacto ambiental (EIF). Eles citam uma serie de atividades que podem contribuir para redução desse fator:

- Novos produtos não agressivos ao meio ambiente;
- Redução do consumo desses agentes;
- Documentação do real descarte desses produtos;
- Testes de toxidez crônica.

II.4 - Metodologia de Teste dos Sequestrantes Propostas na Literatura

Não existe uma metodologia bem definida para avaliar a eficiência de sequestrantes líquidos de H_2S . Diversos autores apresentam diferentes propostas, algumas delas serão relatadas aqui. É importante que seja feita uma padronização deste tipo de análise para que resultados possam ser reproduzidos e comparados com coerência.

Castillo *et al* (2000) [10] desenvolveram uma metodologia com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes sequestrantes de H_2S em operações normais *downstream* em dutos de gás. Os experimentos foram realizados injetando-se uma corrente de gás de uma mistura H_2S/CO_2 ou H_2S/N_2 , com concentração da ordem de 2000-3000 ppmv e vazão de 150-200 ml/min, na solução contendo o sequestrante. A cada 5 minutos amostras deste gás eram direcionadas para um cromatógrafo (HP 5890 com detector de quiluminescência). As análises eram realizadas até que a concentração de H_2S atingisse um valor próximo ao inicial. A Figura II.12 mostra uma representação esquemática do aparato. A partir dos ensaios obtém-se uma curva concentração de H_2S versus tempo, a área abaixo da curva corresponde à concentração de H_2S que não foi absorvida.

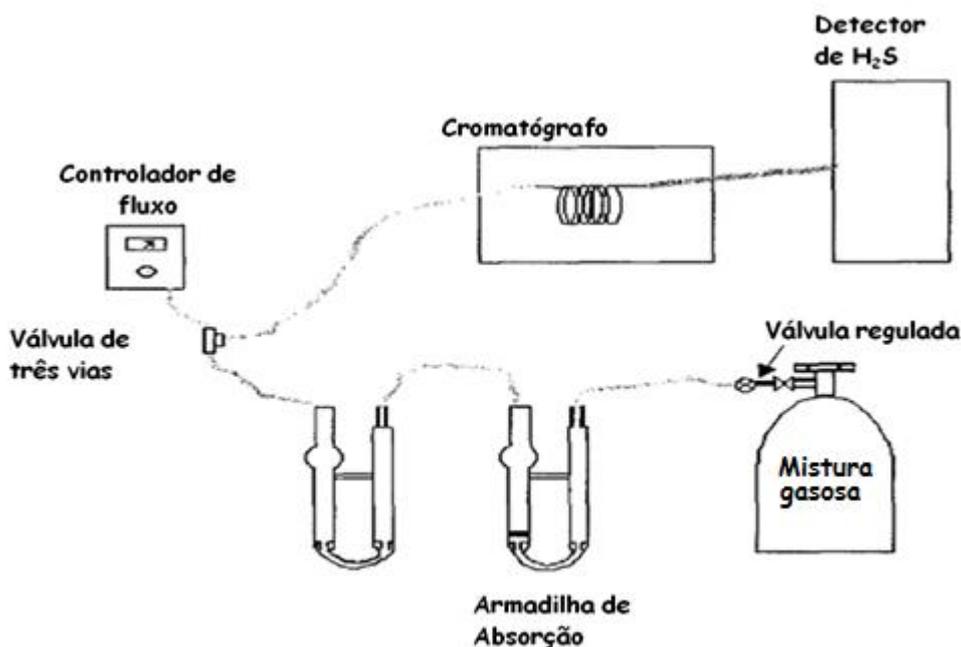


Figura II.12: Aparato utilizado nos ensaios de Castillo et al(2000) [10].

Wilson (1996) [48] utilizou um equipamento conforme mostrado na Figura II.13 para ensaios de laboratório. Ele fez escoar uma mistura sintética de gás contendo CO_2 ,

CH₄ e H₂S à 90°C através da solução de sequestrante a 116 ml/min. O pH foi mantido estável através de uma purga constante de gás e os ensaios duraram cerca de 7 horas.

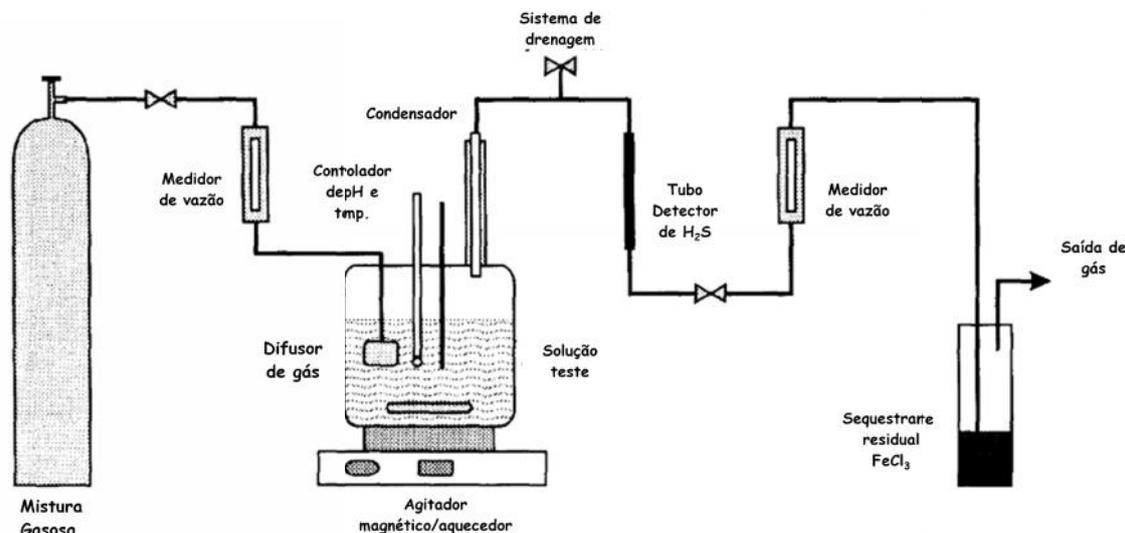


Figura II.13: Equipamento utilizado por Wilson (1996) para ensaios de laboratório [48].

Salma (2000) [42] determinou o efeito do CO₂ na capacidade de sequestro da triazinana em gás natural. Para os experimentos de laboratório utilizou o aparato indicado na Figura II.14, o qual era constituído de uma torre de contato contendo 100 ml de solução de triazinana de concentração conhecida. Uma mistura gasosa em diferentes composições (Tabela II-16) contendo CH₄, CO₂ e H₂S foi injetada na torre e com o auxílio de um difusor foi possível o escoamento do gás através da solução de sequestrante de forma homogênea. A taxa de escoamento utilizada foi de 5 SCFH (0,141 m³/h) e a pressão de 40 psia (275,8 KPa). A concentração de H₂S foi monitorada no gás de saída como uma função do tempo. Um monitor de H₂S (modelo HS50) foi usado para determinar o avanço inicial. O tempo para o gás de saída atingir 10 ppm de H₂S após passar pela solução de sequestrante foi usado como o principal critério de performance para um sequestro efetivo.

Tabela II-16: Composição molar das misturas gasosas testadas no laboratório [42].

| Número da Composição | Concentração da Solução de Triazina (%) | Pressão (psia)* | CO2 % molar | CH4 % molar | H2S % molar | H2S (ppm) |
|----------------------|---|-----------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| Série 1 | | | | | | |
| 1 | 5 | 40 | 0,05 | 99,4 | 0,1 | 1000 |
| 2 | 50 | 40 | 50 | 49,9 | 0,1 | 1000 |
| Série 2 | | | | | | |
| 3 | 50 | 40 | 0 | 99 | 1 | 10.000 |
| 4 | 50 | 40 | 10 | 89 | 1 | 10.000 |
| 5 | 50 | 40 | 20 | 79 | 1 | 10.000 |
| 6 | 50 | 40 | 50 | 49 | 1 | 10.000 |
| 7 | 50 | 40 | 99 | - | 1 | 10.000 |
| Série 3 | | | | | | |
| 8 | 50 | 40 | 10 | 88 | 2 | 20.000 |
| 9 | 50 | 40 | 19 | 79 | 2 | 20.000 |
| 10 | 50 | 40 | 98 | 0 | 2 | 20.000 |

1 psia* = 6894,801 Pa

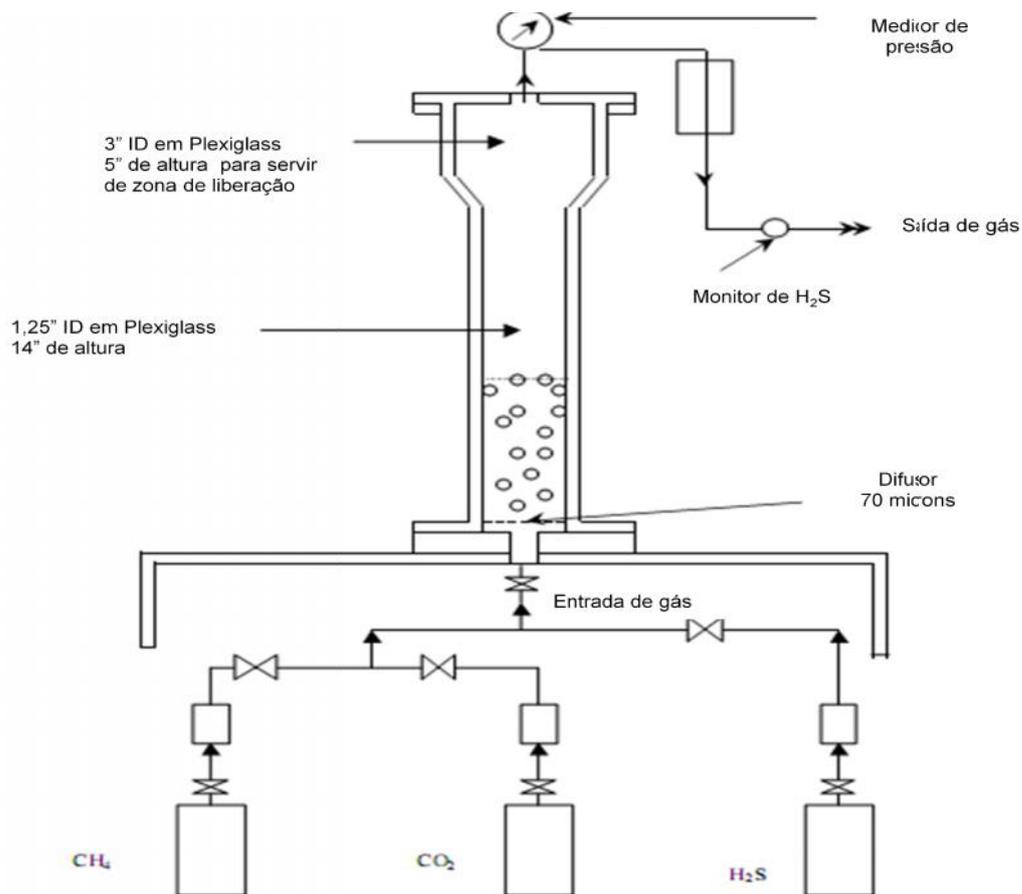


Figura II.14: Aparato utilizado por Salma (2000) em seus experimentos [42].

Kissel *et al* (1985) [25] estudaram a acroleína (2-propenal) como sequestrante de H₂S em sistemas de injeção de água para recuperação de poços. Eles alertam que a acroleína é irritante para pele, mucosas e para os olhos, sugerindo que os experimentos sejam conduzidos sob uma sistema de exaustão confiável. Sugere o manuseio do líquido puro com seringas e que algum derramamento acidental seja neutralizado com uma solução 10% de bissulfito de sódio ou carbonato de sódio. As soluções utilizada nos testes foram a salmoura determinada pela norma ASTM D-1141-75 e as salmouras nativas dos campos de Wyoming e California. Utilizou a técnica de polarografia para monitorar a concentração de acroleína e determinar o seu tempo de vida em diferentes meios. Um eletrodo de íon seletivo de sulfeto foi utilizado para monitorar a concentração de sulfeto.

Tung *et al* (2001) [46] e Nasr-El-Din *et al* (2007) [33] seguiram a metodologia de bancada de Al-Humaidan (1999) [3]. Os autores utilizaram um aparato relativamente simples conforme indicado na Figura II.15.

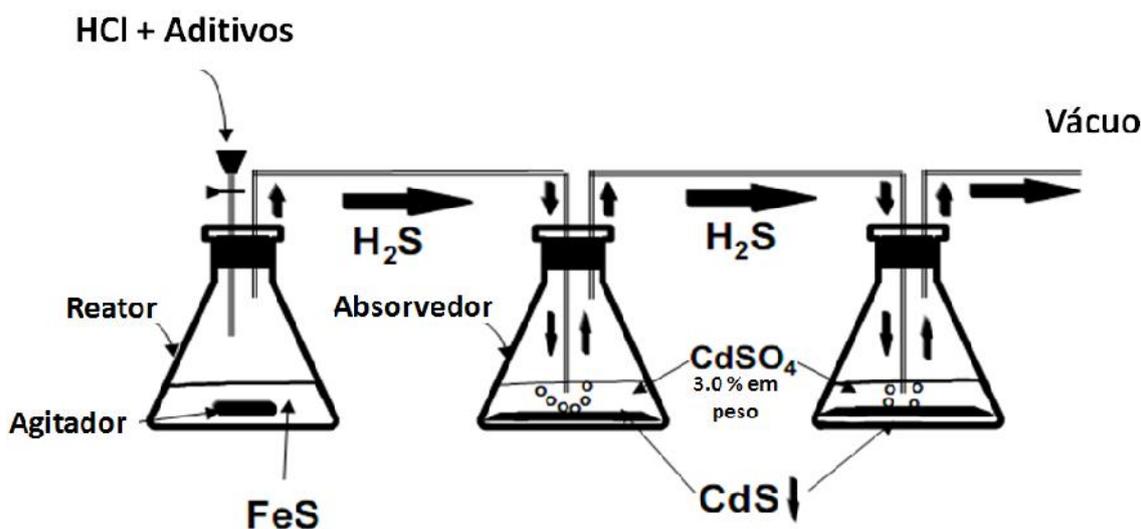


Figura II.15: Aparato utilizado nos experimento de Al-Humaidan *et al* (1999)[3], Tung *et al* (2001) [46] e Nars-El-Din *et al* (2007) [33].

Ao reator contendo inicialmente uma quantidade conhecida de sulfeto de ferro são adicionados ácido clorídrico e reagentes sequestrantes. A reação do FeS com HCl será responsável pela geração do H₂S (Equação II-9).



O absorvedor é constituído de uma solução de sulfato de cádmio na concentração de 3%, a qual irá reagir com o H₂S produzindo um precipitado amarelo

(CdS). O peso desse precipitado nos dará a concentração de H₂S que não reagiu com o sequestrante (Equação II-10).



O absorvedor consistia inicialmente de 3 frascos conectados em série, para garantir que todo H₂S produzido na reação fosse capturado, mas experimentos posteriores mostraram que todo H₂S já havia sido capturado nos 2 primeiros frascos.

Howell *et al* (1991) [23] avaliaram a acroleína como sequestrante de H₂S em fluxo multifásico. Para os ensaios de laboratório os autores utilizaram 100 ml de solução da salmoura do campo de Kuparuk adicionada de 100 ppm de H₂S. A acroleína proveniente de uma solução 178 mmol/L foi adicionada a essa solução em incrementos de 1 mL (uma adição de 1 mL, assumindo nenhuma reação da acroleína com o H₂S iria resultar em uma solução contendo, aproximadamente, 1,78 mmol/L de acroleína) e o recipiente foi agitado por alguns segundos. O método “Hatch-effervescence” (trata-se do método espectofométrico a partir da síntese do azul de metileno), modelo HS-7 Kit, foi utilizado para determinar a concentração aquosa de H₂S. A concentração de acroleína remanescente foi determinada por polarografia diferencial.

Salma *et al* (2000) [43] iniciaram seus ensaios em um tanque de 70.000 barris (11129,1 m³) contendo 27.000 barris (4292,7 m³) de condensado e 53 ppm de H₂S. A concentração de H₂S foi determinada por cromatografia gasosa em uma amostra retirada do fundo do tanque. Aproximadamente 940 galões (3,6 m³) de sequestrante foram injetados em uma linha de escoamento de 10” (25,4 cm) carregando 1.500 barris/dia (238,5 m³/dia) de condensado fresco a 130°F (54,4°C) até a entrada do tanque por um período de 80 min. Surpreendentemente não foi observada nenhuma redução na concentração de H₂S após o tratamento com sequestrante. Ao analisar os resultados, os autores perceberam que os valores atribuídos para a concentração de H₂S na corrente de alimentação eram inválidos. Uma monitoração efetiva dessa concentração indicou um aumento significativo nos níveis de H₂S, de 35 para 150 ppm, em um período de 24 horas após a introdução de C₂ ao sistema.

Outro fator limitante da performance do sequestrante, que não foi levado em consideração, foi a estratificação do líquido no interior do tanque devido a falta de um sistema de agitação. Com os péssimos resultados obtidos com o tanque de 70.000 barris (11129,1 m³) os autores optaram por conduzir os testes de maneira mais sistemática em um tanque de 5.000 barris (794,9 m³). Nessa nova jornada a concentração de H₂S foi

monitorada ao longo do tempo após a adição de C_2 e um novo ponto de injeção foi selecionado visando-se aumentar a transferência de massa a partir da criação de um regime turbulento. Um pequeno volume de nitrogênio também foi injetado na linha para facilitar a mistura dentro do tanque. Com o sucesso obtido no tanque de 5.000 barris optou-se por implementar o mesmo sistema no tanque de 70.000 barris (11129,1 m³). Uma representação esquemática da unidade é apresentada na Figura II.16.

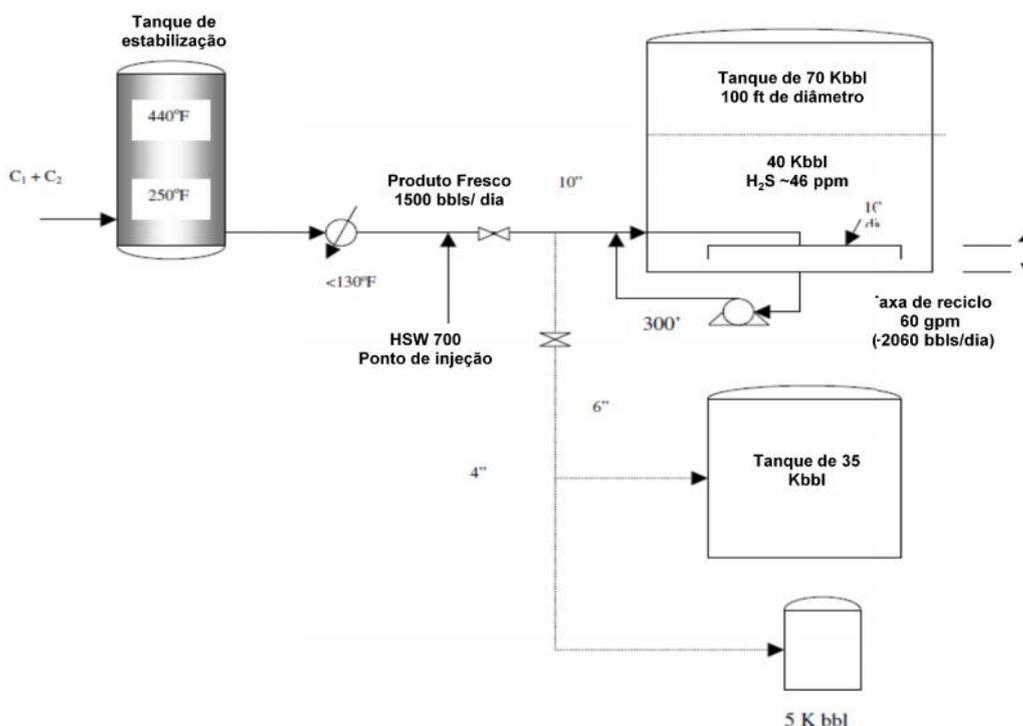
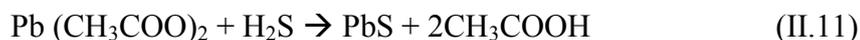


Figura II.16: Representação esquemática da unidade utilizada por Salma et al (2000) [43].

Kalpachi *et al* (1995) [25] realizaram ensaios de laboratório para avaliar sequestrantes de H_2S em n-decano. Eles dizem que segundo a natureza tóxica do H_2S os ensaios devem ser realizados sob um sistema de exaustão adequado. Os experimentos tiveram início com o aquecimento de um recipiente contendo 500 mL de uma solução de n-decano. Após a estabilização da temperatura 14 ppm H_2S foram gerados pela injeção de 10 mL das soluções de sulfeto de sódio 0,03M, hidróxido de sódio 0,001M e ácido acético 1M. A concentração de H_2S foi medida após 10 min e após 30 min.

Ao atingir-se níveis constantes de H_2S o sequestrante foi injetado. Amostras foram retiradas e analisadas como antes, em intervalos de tempo constantes, para determinar a taxa de remoção de H_2S . O procedimento foi repetido regularmente até que a concentração de H_2S tivesse diminuído ou chegado a zero.

Para determinação dos teores de H₂S uma alíquota de 1 mL da solução de n-decano era retirada do aparato e injetada em um frasco contendo querosene (50 mL). O frasco era pulverizado com nitrogênio a pressão constante e o H₂S era carregado no gás para um tubo graduado contendo acetato de chumbo, provocando uma reação que dá origem ao sulfeto de chumbo, de coloração castanha (Equação II-11).



A concentração de H₂S no gás (em partes por milhão v/v) era lida diretamente a partir do grau de descoloração do tubo graduado.

Al-Duailiel *et al* (2010) [2] modificaram a metodologia inicialmente desenvolvida por Al-Humaidan *et al* (1999) [3]. O novo aparato de bancada contém um frasco exclusivo para geração e outra exclusivo para absorção do gás na solução de sequestrante (Figura II.17).

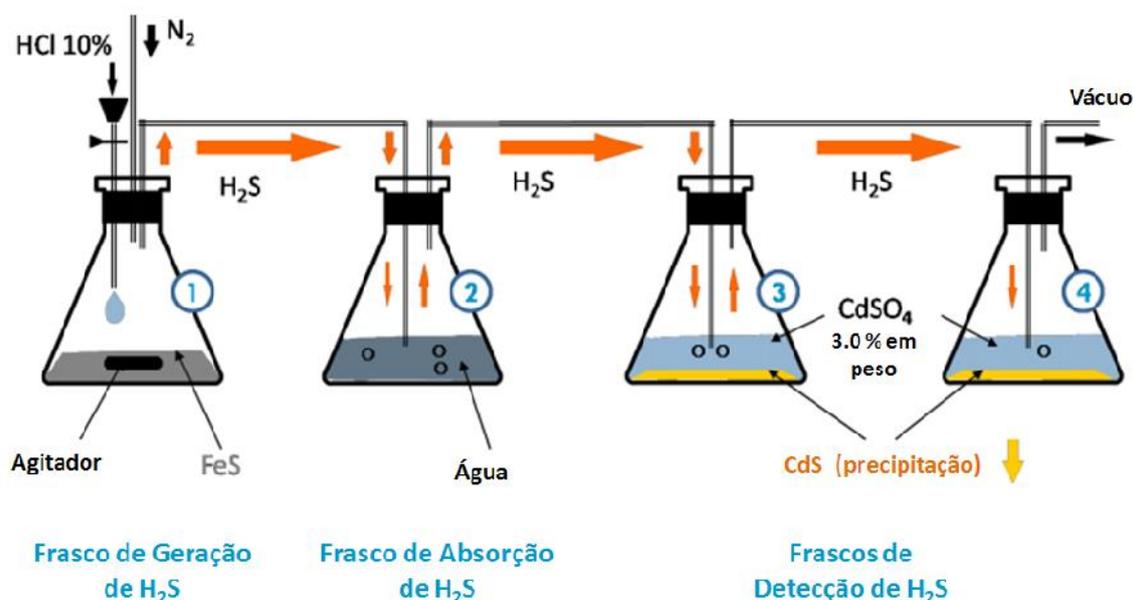


Figura II.17: Aparato experimental utilizado por Al-Duailiel *et al* (2010) [2].

O H₂S é gerado no frasco 1, passa através da solução de sequestrante no frasco 2 e o gás que não reagiu é capturado por uma solução de CdSO₄ nos frascos 3 e 4 [2].

Esse experimento é baseado no princípio de conservação da massa em um sistema fechado. A quantidade de H₂S sequestrado é dada pela subtração entre o peso de H₂S produzido e o que reagiu. A taxa de escoamento de H₂S foi mantida durante todos os experimentos e calculada em 7×10^{-5} ft³/min (2×10^{-10} m³/min). A capacidade de sequestro foi calculada como sendo o volume de H₂S sequestrada dividido pelo volume de sequestrante utilizado.

Magalhães e Bonfim (2010) [30] propuseram aparatos de testes, metodologias e critérios de avaliação do desempenho de sequestrantes para sistemas com escoamento multifásico, dando subsídio à definição de um protocolo destinado à pré-qualificação de sequestrantes, considerando como parâmetros: eficiência, cinética e compatibilidade com o processo e materiais utilizados na produção de petróleo.

A metodologia desenvolvida permite avaliar o desempenho de sequestrantes em diferentes condições onde os parâmetros como teor de água, temperatura, pressão, concentração de H_2S e concentração de sequestrantes podem ser controlados.

O sistema esquematizado consiste de uma autoclave em Hasteloy onde se pode utilizar misturas multifásicas (gás, óleo e água) a pressões da ordem de 1500 psia (10342,1 KPa), sob agitação constante. A instrumentação utilizada no aparato consiste de medidores de vazão volumétrico para gases, medidor de temperatura e manômetros. A concentração de H_2S medida durante todo tempo de ensaio é realizada através de um microcromatógrafo Varian® modelo CP4900. O sistema é representado na Figura II.18 e a Figura II.19 exhibe uma foto do aparato.

A massa de H_2S , calculada a partir da variação da concentração com o tempo, que cada produto testado é capaz de reduzir a partir da corrente gasosa original, indica a capacidade de seqüestro e a eficiência relativa entre os produtos em massa de H_2S por volume de sequestrante utilizado, (Kg de H_2S /L de sequestrante). O gráfico obtido com os experimentos e os parâmetros utilizados como critério de eficiência são mostrados na Figura II.20.

Os autores seguiram o seguinte procedimento experimental:

1. Submeter o sistema a um fluxo constante da mistura gasosa (H_2S - CO_2) com 3,2% molar de H_2S à pressão de 150 psi (1034,2 KPa) e temperatura de 130°C;
2. Medir continuamente a concentração de H_2S no gás purgado por Cromatografia Gasosa até que se atinja um estado estacionário, ou seja, o meio reacional esteja saturado com H_2S ;
3. Após a saturação do meio reacional, é adicionada alíquota do produto a ser avaliado na concentração de 500 ou 1000 ppm e a concentração de H_2S deve ser continuamente medida até que se atinja o valor de estado estacionário inicial;
4. A massa de H_2S calculada a partir da variação da concentração com o tempo, que cada produto testado é capaz de reduzir a partir da corrente gasosa original, indica a capacidade de seqüestro e a eficiência relativa entre os produtos.

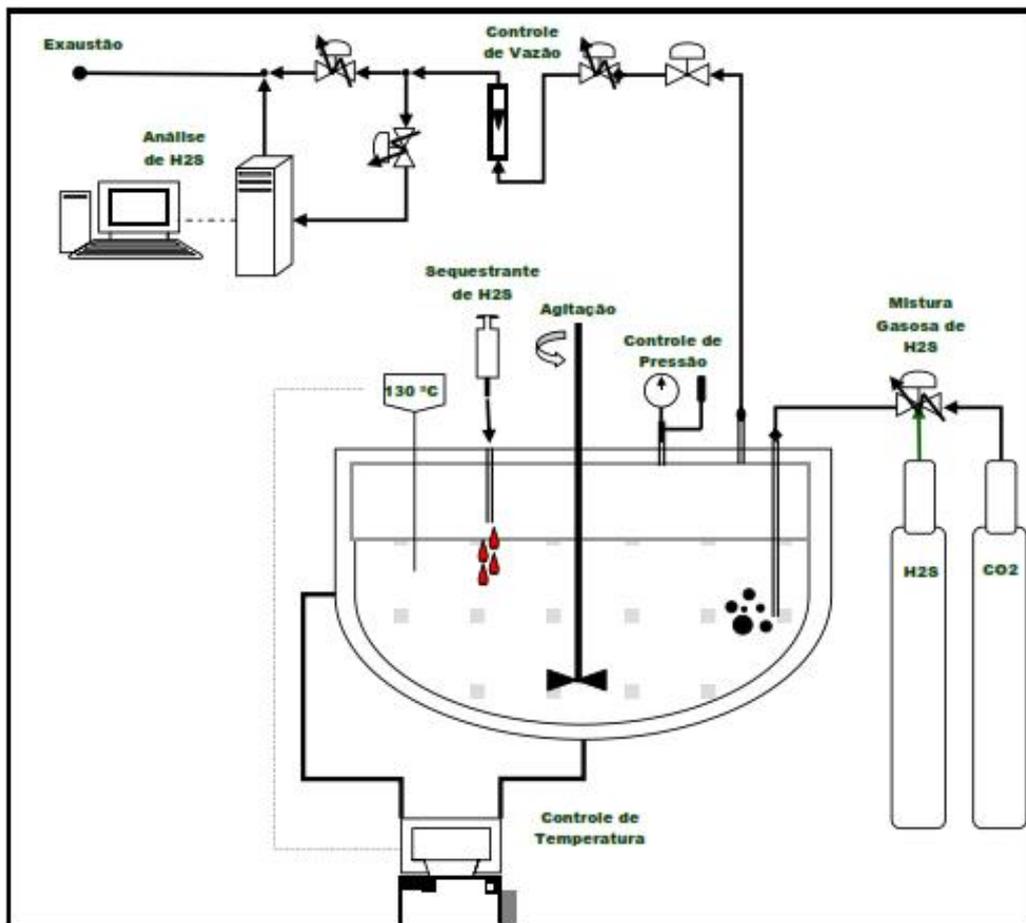


Figura II.18: Desenho esquemático do sistema utilizado por Magalhães e Bonfim para avaliação de sequestrantes a alta temperatura [30].



Figura II.19: Foto ilustrativa do aparato de teste utilizado por Magalhães e Bonfim para teste dos sequestrantes em alta temperatura [30].

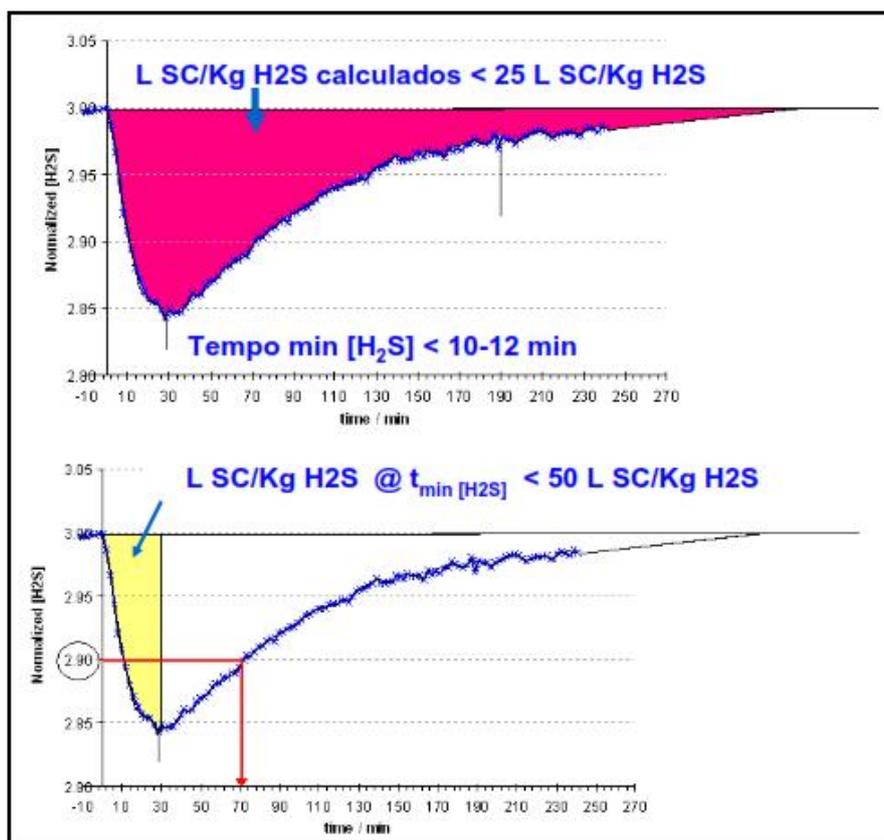


Figura II.20: Gráfico representativo dos parâmetros utilizados por Magalhães e Bonfim como critérios de seleção dos sequestrantes de H₂S [30].

Grahame *et al.* (2011) [21] utilizaram uma torre de vidro sinterizado em laboratório para simular métodos utilizados no campo para sequestrar H₂S do gás natural em torres de bolha. O sistema utiliza um detector fotométrico de chama acoplado a um cromatógrafo gasoso para medir o teor de H₂S no gás efluente. O sistema é mostrado na Figura II.21. De uma forma geral, o método consistia em passar um gás pela solução contendo o aditivo e realizar as medidas do teor de sulfeto a partir de alíquotas do gás que sai da torre. O parâmetro utilizado para comparação dos produtos foi o tempo que a concentração de H₂S, medida na fase gasosa, leva para deixar de assumir valores praticamente nulos (que os autores mencionam como “*breakthrough time*”), o que indicaria que a reação de sequestro parou de ocorrer. Um gráfico obtido com uma dessas análises é mostrado na Figura II.22. Os autores expõem os resultados em picoamperes.segundo (pA.s), que corresponde a área abaixo da curva obtida em cada medida realizada pelo detector fotométrico de chama. Cada ppm de H₂S corresponde a aproximadamente 10 pA.s.

Os autores realizaram também análises da solução ao final dos ensaios por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Antes dessas análises as

amostras foram submetidas a um tratamento que consistiu na extração contínua com cloreto de metileno por um período de 6 horas. Em seguida a solução orgânica era concentrada até a secura e novamente dissolvida em uma alíquota de 2 mL de cloreto de metileno. Com isso era possível determinar os produtos da reação.

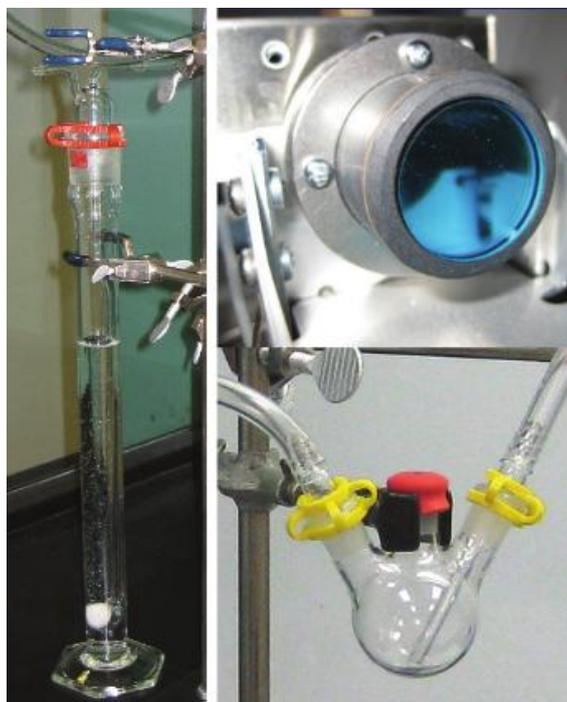


Figura II.21: Torre de vidro sinterizado (esquerda), detector fotométrico de chama específico para enxofre (direita superior) e câmara amostradora de três vias com septo (direita inferior) [21].

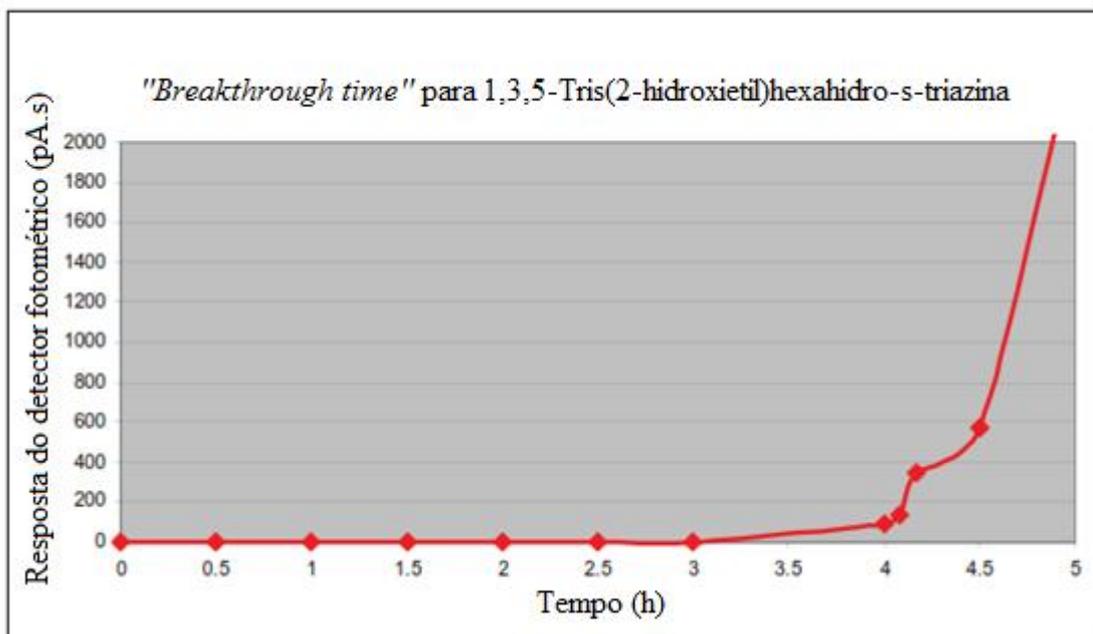


Figura II.22: Gráfico representativo do parâmetro utilizado por Grahame et al para obter a eficiência relativa entre os produtos [21].

Carl *et al* (2011) [8] alertam para uma série de cuidados que devem ser tomados ao se trabalhar com o sulfeto de hidrogênio. Devido à baixa solubilidade do sulfeto de hidrogênio em água, cuidados devem ser tomados para que ele não escape para atmosfera. O volume gás acima do líquido dentro das células deve ser minimizado, mesmo em trabalhos sob pressão.

O teor de oxigênio deve ser o mínimo possível, pois ele pode deslocar o equilíbrio de espécies de sulfeto. Os fluidos devem ser desaerados, principalmente se uma atmosfera redutora for desejável. Todas as transferências de fluido devem ser conduzidas de uma maneira que minimize a entrada de oxigênio no sistema.

Os autores utilizaram dois métodos para medir a concentração de sulfeto. O primeiro deles retirava alíquotas do gás acima do líquido, esta técnica apresentava a desvantagem de não ser útil em conduzir uma série de experimentos uma vez que a cada retirada ocorre o empobrecimento da atmosfera e conseqüentemente do teor de sulfeto. O segundo método extraía alíquotas diretamente da fase líquida e utilizava o método Hach 690 (trata-se do método espectrofotométrico a partir da síntese do azul de metileno) para obter as medidas de concentração de H₂S. Segundo eles, esse método é preferível, pois as alíquotas retiradas são muito pequenas.

O teste foi realizado em soluções de 100 ppm de sulfeto de sódio com pH ajustado para 5 com ácido clorídrico. Essas soluções eram preparadas sempre no início

de cada experimento e usadas imediatamente. Foram utilizados fracos do tipo vials com septo.

Foram realizados testes para avaliar a influência de processos de desaeração do sistema na estabilização do teor de sulfeto em solução. A desaeração com a purga de nitrogênio se mostrou eficaz, enquanto a utilização de sequestrantes de oxigênio provocou uma redução do teor de sulfeto maior que o do sistema aerado. Esses resultados são mostrados na Figura II.23.

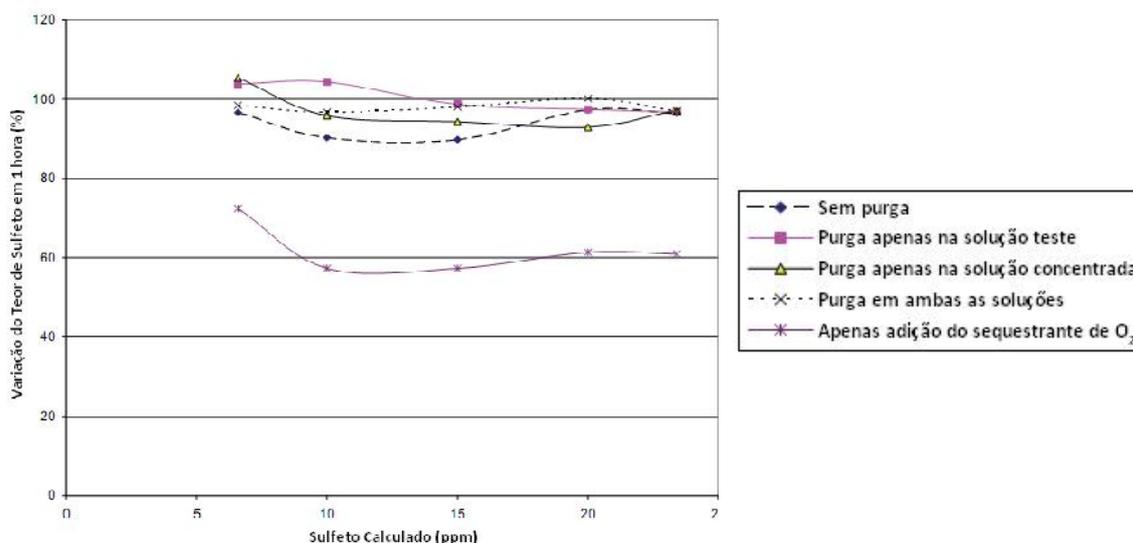


Figura II.23: Medidas obtidas por Carl *et al* para variação do teor de sulfeto ao comparar diferentes metodologias para desaerar as soluções [8].

Os autores também avaliaram a influência do pH e confirmaram o que já era de se esperar, quanto menor o pH, menor a concentração de sulfeto medida ao longo do tempo pelo método Hach 690 (Figura II.24). Isso ocorre porque a espécie predominante nesses casos é o sulfeto de hidrogênio gasoso, que tem uma maior tendência a escapar para atmosfera.

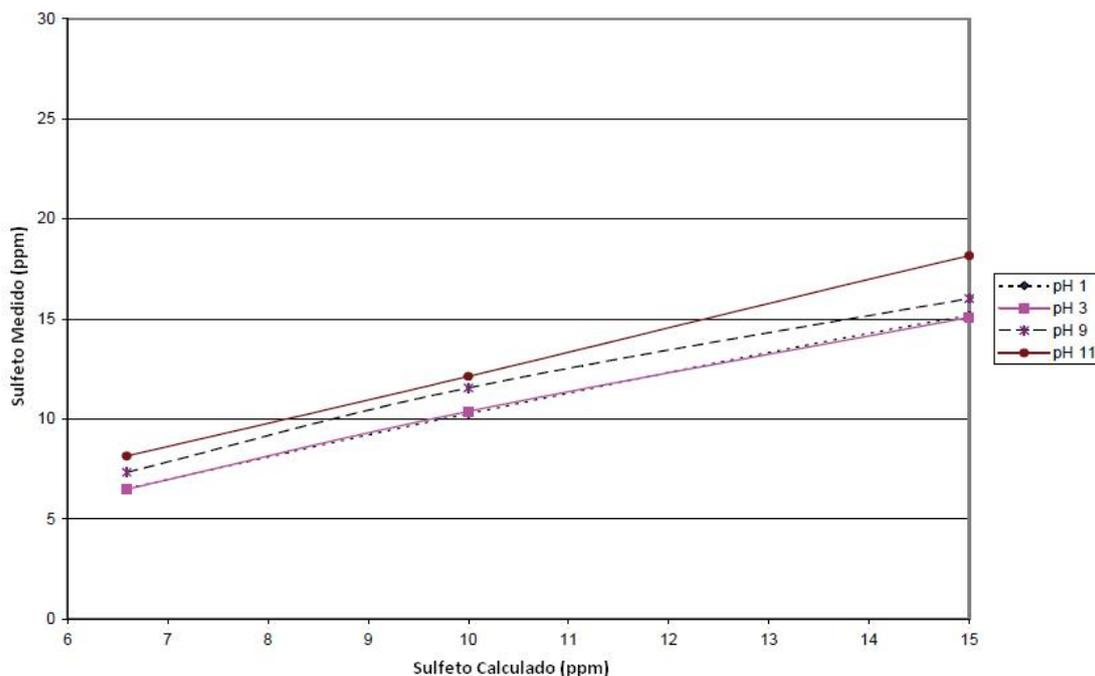


Figura II.24: Efeito do pH na determinação da concentração inicial de sulfeto à temperatura ambiente [8].

II.5 - Metodologias de Teste dos Sequestrantes Propostas no Presente Trabalho

O presente trabalho se propõe a desenvolver metodologias para avaliar a performance de produtos químicos sequestrantes em solução salina. Existe uma grande dificuldade na seleção de uma técnica analítica adequada para realizar medidas da concentração de H_2S diretamente na solução testada. As metodologias mais bem consolidadas, e que tem sido utilizadas para essas análises nos dias de hoje, contornam esse problema retirando-se alíquotas de um gás que atravessa a solução teste. A técnica analítica comumente empregada é a cromatografia gasosa. Seria de grande interesse que essas medidas fossem feitas diretamente na solução, com o objetivo de conseguir simular situações bem próximas da realidade.

Três metodologias foram propostas. A primeira alternativa considerada foi o uso da titulação potenciométrica com nitrato de prata. As outras alternativas consistiram em técnicas indiretas de análise. O ensaio de tração BTM desenvolvido por Parkins *et al.* [36] foi proposto com o objetivo de avaliar o efeito do sequestrante sobre a resistência mecânica do material em um meio corrosivo contendo H_2S , sendo possível com isso avaliar a eficiência relativa entre produtos. A terceira metodologia apresentada foi baseada nos princípios da célula de permeação de hidrogênio desenvolvida por Devanathan *et al* [12].

II.5.1 - Titulação Potenciométrica

A titulação é uma técnica volumétrica em que através da medição rigorosa de volumes é possível determinar a concentração de uma solução utilizando outra solução cuja concentração é conhecida (solução padrão). Nesse processo adiciona-se a solução padrão (titulante) à solução cuja concentração se quer determinar (titulado) ocorrendo uma reação de neutralização, precipitação (ou complexação) ou de óxido-redução [47].

O objetivo de uma medição potenciométrica é obter informações sobre a composição da solução titulada mediante o potencial que aparece entre dois eletrodos. A medida do potencial se determina através de condições reversíveis, de forma termodinâmica, e isto implica em esperar tempo suficiente para alcançar o equilíbrio entre a membrana e a solução da amostra [47].

A potenciometria consiste de métodos que se baseiam na medida da diferença de potencial (ddp) de uma célula galvânica, de maneira que o potencial de um dos eletrodos componentes depende das atividades dos componentes do sistema interessado. Geralmente as condições podem ser convenientemente ajustadas para que a diferença de potencial da célula galvânica dependa somente da atividade, ou seja, da concentração de uma única espécie iônica. As células usadas na análise potenciométrica são células galvânicas compostas de dois eletrodos com funções distintas, o eletrodo indicador e o eletrodo de referência. O eletrodo indicador é um eletrodo sensível à espécie iônica interessada (quando imerso na solução de estudo, responde assumindo um potencial que é função da atividade daquela espécie iônica). O eletrodo de referência é um eletrodo com potencial constante, conhecido. A necessidade de se usar um eletrodo de referência além do eletrodo indicador se deve à impossibilidade de se medir diretamente o potencial de um eletrodo isolado. O eletrodo indicador imerso na solução em estudo é associado, através de uma ponte salina com o eletrodo de referência, para possibilitar a medida experimental da ddp da célula galvânica [47].

Na titulação potenciométrica, também chamada de potenciometria relativa, mede-se a ddp da célula no curso da titulação. As titulações são acompanhadas de variações bruscas de concentração nas imediações do ponto de equivalência, o que provoca uma variação brusca no potencial do eletrodo indicador e, portanto, também na ddp da célula. A titulação potenciométrica é uma técnica de localização do ponto final na análise volumétrica, aplicável sempre que se dispuser de um eletrodo indicador para a espécie desejada. São realizadas sucessivas medições da ddp da célula, sendo cada

uma delas após a adição de um certo volume de solução titulante. A seguir relacionam-se esses potenciais com o volume de solução titulante consumida. As medições realizadas no decorrer da titulação potenciométrica são relativas e informam sobre as variações ocorridas no potencial da célula. Através delas, pode-se estabelecer com precisão o ponto de equivalência que determinará a concentração da espécie sob análise [47].

O presente trabalho apresenta um estudo da técnica de titulação potenciométrica empregada na realização de medidas do teor de sulfeto em soluções salinas contendo sequestrantes de H_2S . Essa técnica consiste em uma titulação com nitrato de prata. Esse produto reage com o H_2S produzindo sulfeto de prata. O potencial é acompanhado para cada volume de titulante adicionado com o auxílio de um eletrodo indicador Ag/Ag_2S e um eletrodo referência. Obtêm-se uma curva potencial versus volume de titulante gasto. A mudança de inclinação da derivada dessa curva permite obter os pontos de equivalência. O valor de volume correspondente ao ponto de equivalência é utilizado para calcular a concentração do íon analisado. Muitos cuidados devem ser tomados na interpretação dessas curvas, deve-se estar atento ao valor de potencial dos pontos de inflexão obtidos pela análise da derivada para atribuí-lo como sendo referente ao íon que se quer analisar. A experiência mostra que quando o H_2S está presente na solução, o ponto de equivalência referente à concentração do mesmo se encontra em valores próximos de 250 mV(ECS). Quando o potencial de equilíbrio do eletrodo na solução se encontra muito abaixo desse valor costuma-se dizer que o teor de H_2S está abaixo de 1 ppm.

II.5.2 - Ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) – ASTM G129-00

A técnica de BTD desenvolvida por Parkins *et al.* (1966) [36] é utilizada para determinar a susceptibilidade à corrosão sob tensão e à fragilização pelo hidrogênio de metais, através de um teste de tração realizado a uma taxa de deformação constante até a ruptura. A avaliação da susceptibilidade do material à corrosão sob tensão e à fragilização pelo hidrogênio é feita pela comparação da ductilidade do material ensaiado ao ar e no meio agressivo, a partir de dados como tempo de ruptura e redução de área.

A taxa de deformação tem uma função decisiva na realização dos ensaios BTD. Se esta for muito alta, a influência do meio será nula, sendo a ruptura do corpo de prova devido apenas a fatores mecânicos. A grande vantagem dos ensaios BTD é permitir que

o efeito sinérgico do meio agressivo associado às tensões mecânicas se manifeste sobre o material ensaiado em uma taxa de deformação adequada [18].

A avaliação da susceptibilidade do material pode também ser realizada por critérios qualitativos, embasadas na presença ou não de trincas secundárias ou na morfologia da fratura. Este ensaio apresenta a vantagem de permitir a obtenção de resultados em curto espaço de tempo [18].

O objetivo da realização desses ensaios no presente trabalho é avaliar o efeito do sequestrante sobre a resistência mecânica do material em um meio corrosivo contendo H_2S , tratando-se de um método indireto de análise. Esse aspecto do material se relaciona com a eficiência do produto adicionado, uma vez que a ocorrência da reação de sequestro reduz a concentração de H_2S disponível e esse efeito é refletido na resistência do material, pois o H_2S no meio selecionado é o principal responsável pela fragilização. Ao testar o material em uma solução agressiva contendo H_2S e comparar os resultados com esse meio adicionado do produto sequestrante seria possível determinar uma eficiência relativa entre os produtos.

II.5.1 - Permeação de Hidrogênio

A metodologia proposta se baseia no princípio da célula de Devanathan [12], que é fundamentada nos princípios de transporte de massa por difusão (leis de Fick). Esta técnica utiliza membranas metálicas como corpos-de-prova, as quais são atravessadas pelo hidrogênio mediante a imposição de um gradiente de concentração. Para isto, sobre uma superfície se gera o hidrogênio por meio de uma polarização catódica, e, na outra, mantém-se uma concentração supostamente nula por meio de uma polarização anódica. Uma representação esquemática desse sistema é mostrada na Figura II.25:.

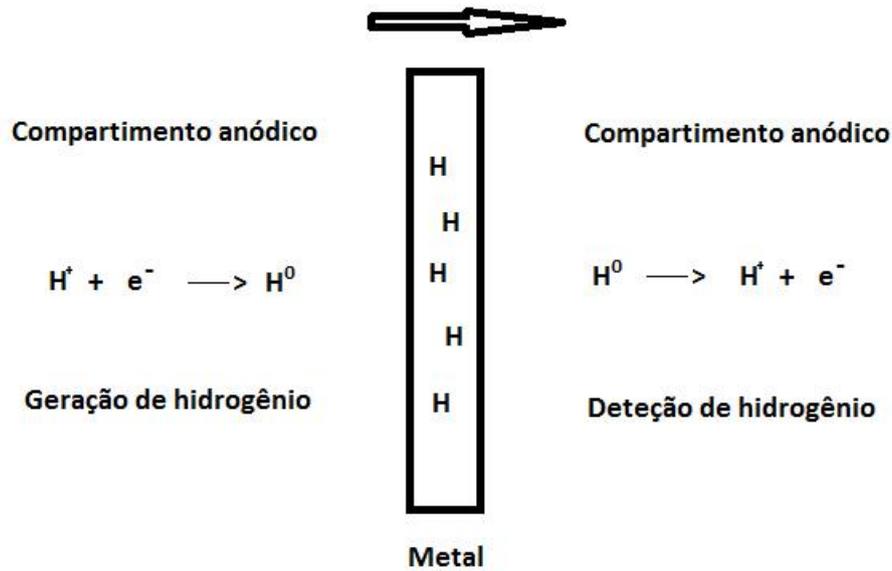


Figura II.25: Reações envolvidas na permeação de hidrogênio.

A célula convencional é, portanto, constituída de dois compartimentos, um de geração de hidrogênio molecular e outro onde é feita a detecção do hidrogênio que permeou o material. Essa detecção é feita promovendo-se a oxidação do hidrogênio através da imposição de uma polarização anódica e realizando-se uma leitura da corrente ao longo do tempo. As duas células são separadas por um metal cujas propriedades se quer determinar e através do qual hidrogênio molecular permeará. Esta célula é utilizada para determinar parâmetros tais como permeabilidade, difusividade e solubilidade de hidrogênio em metais. A Figura II.26 ilustra o esquema de uma célula de permeação convencional.

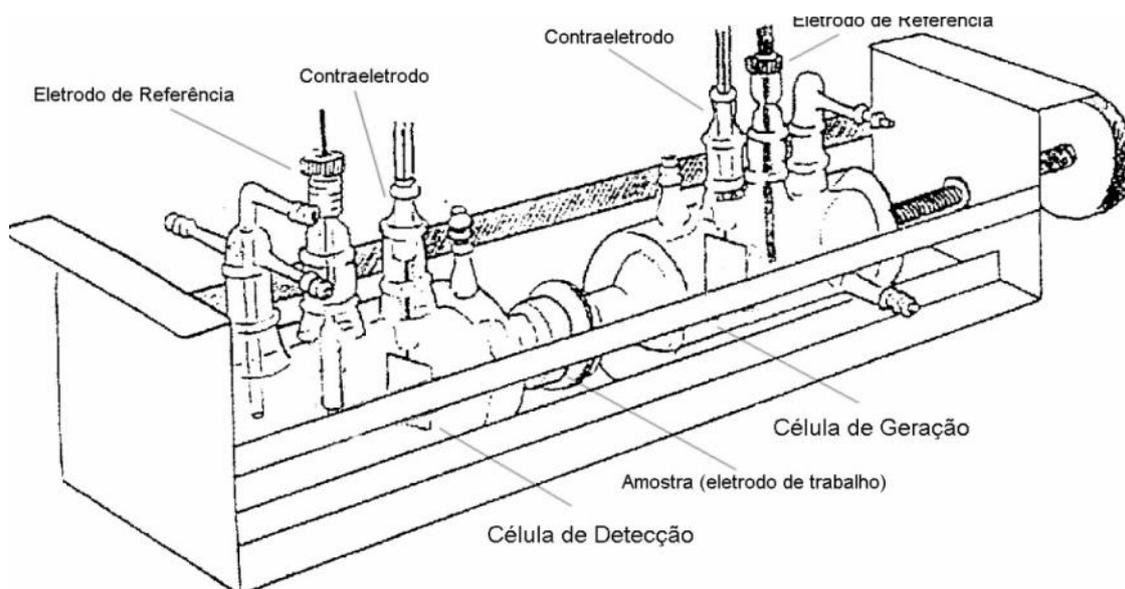


Figura II.26: Representação esquemática de uma célula de permeação de hidrogênio convencional [12].

O procedimento proposto consistiu de uma célula semelhante, com dois compartimentos, mas nesse caso, o objetivo seria o de verificar o efeito do sequestrante na corrente de permeação. O lado de geração era constituído de uma solução de NaCl contendo H_2S em concentração conhecida. O H_2S seria responsável por favorecer a permeação, pois devido a sua presença a recombinação do hidrogênio atômico para forma molecular (H_2) é inibida, e assim, a concentração de hidrogênio atômico adsorvido na interface catódica aumenta, promovendo a permeação através do aço [37]. Portanto, ao medir a quantidade de hidrogênio que chega até o outro compartimento da célula, a concentração de H_2S estaria sendo medida indiretamente. Espera-se com isso que a injeção de um produto sequestrante no compartimento catódico emitisse como resposta uma queda na corrente de permeação do compartimento anódico, o que estaria diretamente relacionado à variação da concentração de H_2S .

O potencial do compartimento de geração deve ser mantido abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ do diagrama de equilíbrio termodinâmico (Figura II.7), isso permite que o hidrogênio seja gerado e permeie através do material metálico.

III -Metodologia

III.1 - Produtos testados

Os produtos selecionados para serem testados e as respectivas justificativas estão relacionados na Tabela III-1. A opção por produtos de eficiência previamente conhecida foi feita para que se pudesse validar as metodologias propostas.

Tabela III-1: Produtos selecionados para serem testados.

| Sequestrante | Justificativa |
|--|--|
| 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina | Mencionado e testado por diversos autores, tendo sempre apresentado resultados de alta eficiência. |
| Sequestrante Cormercial à base de triazinana | Trata-se de um produto a base da 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina, que foi fornecido com dados de eficiência. Possui um teor de aproximadamente 70% de matéria ativa. |
| Glioxal | Composto tem sido utilizado recentemente para contornar os problemas de elevação do pH conferidos pelos produtos comerciais a base de triazinana. |
| Urotropina | Segundo Nars El Din <i>et al.</i> [33] a reação da urotropina em meio ácido libera o formaldeído <i>in-situ</i> e este, por sua vez, reage com o H ₂ S. A urotropina seria, portanto, uma alternativa ao uso do formaldeído, evitando-se a manipulação de um composto altamente cancerígeno. Como não existem dados na literatura a respeito da performance deste produto como sequestrante, optou-se por testá-lo. |

III.2 - Titulação Potenciométrica

III.2.1 - Reagentes e Equipamentos

Os reagentes utilizados nestes experimentos são listados na Tabela III-2.

Tabela III-2: Reagentes utilizados nos ensaios de titulação potenciométrica.

| Nº | Produto | Fórmula Molecular | Teor | Procedência |
|----|---|--|-----------------------|-------------------------------|
| 1 | Sulfeto de Ferro (em bastões para produção de H ₂ S) | FeS | - | Vetec Química |
| 2 | Ácido Nítrico | HNO ₃ | 65,0% | Vetec Química |
| 3 | Cloreto de sódio | NaCl | 99,0% | Vetec Química |
| | Nitrato de Prata | AgNO ₃ | 99,8% | Vetec Química |
| | Hidróxido de Sódio | NaOH | 99,0% | Vetec Química |
| | Hidróxido de Amônio | NH ₄ OH | 28,0% | Vetec Química |
| 4 | 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina | C ₉ H ₂₁ N ₃ O ₃ | 99,9% | Instituto de Química da UFRRJ |
| 6 | Urotropina | C ₆ H ₁₂ N ₄ | 99,0% | Sigma Aldrich |
| 7 | Glioxal | C ₂ H ₂ O ₂ | Solução 40,0% em água | Sigma Aldrich |

A solução utilizada nos ensaios era constituída de 300 ppm de NaCl e H₂S em concentração inicial conhecida, aferida por titulação potenciométrica.

Para realização das medidas foi utilizado um titulador potenciométrico do tipo Titrand 905 da Metrohm® (Figura III.1) conectado ao software Tiamo™, também da Metrohm®. A este equipamento é conectado um eletrodo indicador Ag/Ag₂S (do tipo iTrode da Metrohm®) com o auxílio de um amplificador de medição para eletrodos inteligentes (iTrode), que converte os sinais de medidas analógicas em um fluxo de dados digitais. Um eletrodo de referência de Ag/AgCl já vem embutido no conjunto do eletrodo.

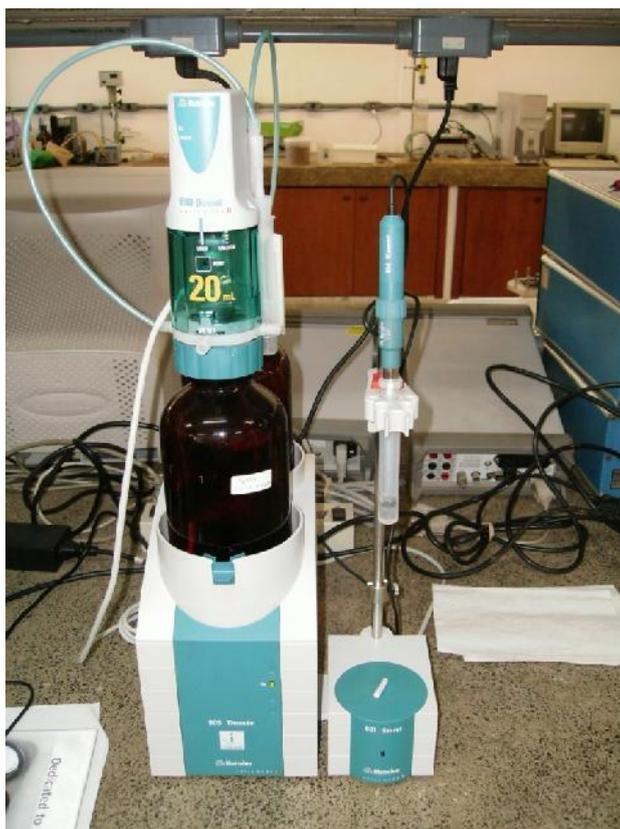


Figura III.1: Titulador potenciométrico utilizado nas análises.

Buscando-se um melhor entendimento das curvas de titulação foram realizados também alguns testes qualitativos simples com papel acetato de chumbo. Essa técnica consiste em uma tira de papel contendo o acetato de chumbo, substância que reage com o H_2S produzindo um produto de coloração castanha, o sulfeto de chumbo (Equação III -1). O escurecimento do papel indica que o H_2S está presente na solução.



Foi utilizado um papel da marca Merck, que permite distinguir três faixas de concentração indicadas pelas cores da Figura III.2.



Figura III.2: Papel acetato de chumbo utilizado para auxiliar nas interpretações das curvas de titulação potenciométrica.

III.2.2 - Procedimentos

Os ensaios de teste de eficiência dos sequestrantes por titulação potenciométrica foram conduzidos em um sistema fechado submetido à pressão atmosférica e temperatura ambiente. O objetivo destes ensaios iniciais era verificar se o método analítico é eficaz para este tipo de análise. O H_2S foi gerado a partir de uma reação entre o ácido nítrico e o sulfeto de ferro e borbulhado em uma solução contendo 300 ppm de NaCl previamente desaerada (Figura III.3). Esse método de geração não permitia a obtenção de concentrações iniciais idênticas em todos os ensaios, pois não havia controle do fluxo de H_2S . Uma estimativa era feita, com base no tempo de borbulhamento e o teor era aferido por titulação potenciométrica.



Figura III.3: Sistema utilizado para gerar H₂S a partir da reação entre o sulfeto de ferro e o ácido nítrico.

A solução era transferida para bécheres distintos, perfeitamente fechados, com o auxílio de uma mangueira, procurando-se evitar a perda de H₂S e a entrada de oxigênio no sistema. A concentração de H₂S em cada célula era aferida por titulação. Foi constatado que os valores de concentração em cada uma delas eram aproximadamente iguais após a transferência. As células eram mantidas sob agitação constante e o volume de solução utilizado era o mesmo em todas elas. Um pequeno volume de uma solução aquosa contendo o sequestrante era injetado, sendo que em uma das células não era feita a injeção (Figura III.4). A quantidade de produto adicionado ao sistema era tal que a concentração de matéria ativa obtida no volume final de solução estivesse razão de 10 ppm para cada ppm de H₂S. Em alguns casos, mais de uma injeção foi necessária.

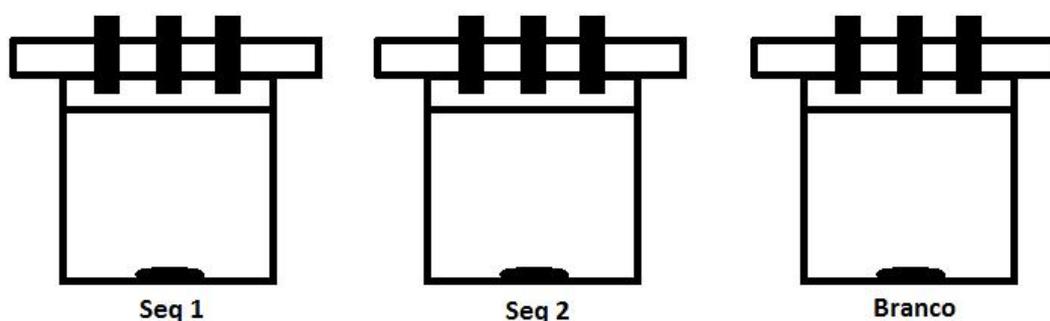


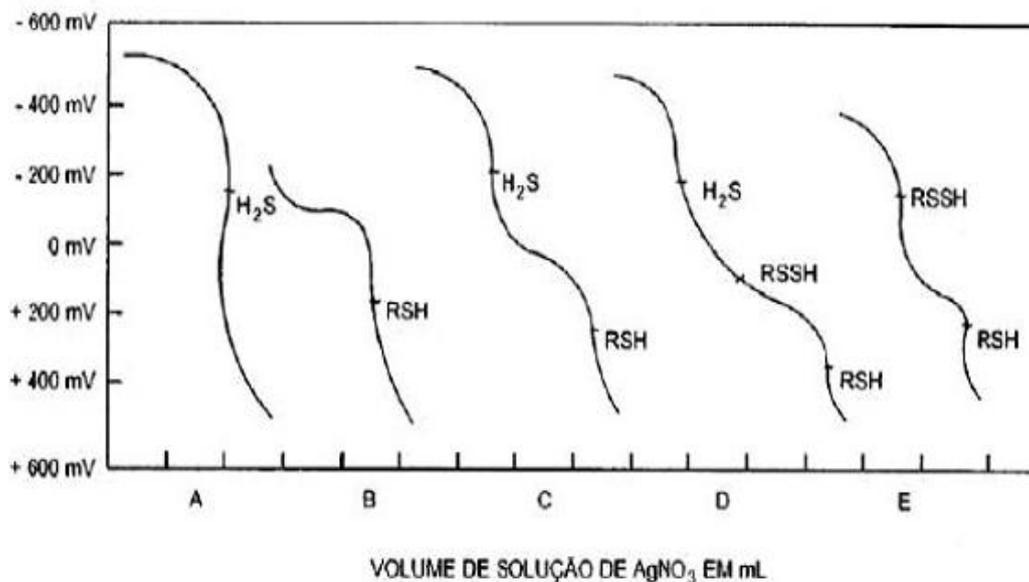
Figura III.4: Configuração esquemática das células.



Figura III.5: Células utilizadas para estudo do método potenciométrico.

Alíquotas de solução eram retiradas de cada célula em diferentes intervalos de tempo, estas eram alcalinizadas com 50 ml de uma solução de NaOH 2N e 5 ml de NH_4OH 1N e em seguida levadas a um titulador potenciométrico do tipo Titrando 905 da Metrohm® (Figura III.1). As análises eram conduzidas segundo o procedimento descrito na norma N-2458 da Petrobras [34]. Segundo esta norma a amostra deve ser alcalinizada para sua preservação, evitando-se a hidrólise e a perda de sulfetos e mercaptanas. A titulação é feita com uma solução de nitrato de prata utilizando-se um eletrodo indicador de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ e um referência. A normalidade da solução de nitrato de prata é selecionada de acordo com o teor de sulfeto esperado.

A curva obtida apresentava o aspecto mostrado na Figura III.6. O H_2S era calculado com base no volume obtido no primeiro ponto de inflexão, que para ser atribuído como sendo relativo ao H_2S deveria estar em um valor de potencial próximo a 250 mV. Curvas em que o potencial de equilíbrio estivesse muito abaixo desse valor seriam características de um teor de H_2S abaixo de 1 ppm.



- A- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO
- B- CURVA CONTENDO ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- C- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- D- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO, POLISSULFETO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- E- CURVA CONTENDO POLISSULFETO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO

Figura III.6: Curvas de titulação potenciométrica típicas de soluções contendo enxofre mercaptídico e gás sulfídrico segundo a Norma N-2458 da Petrobras [34].

O cálculo da concentração de H₂S, de acordo com a norma, é dado pela seguinte expressão:

$$H_2S, \text{ mg/L de Sol} = \frac{V_1 \cdot N \cdot F \cdot 1600}{V} \cdot d$$

Onde:

V₁ = volume da solução de AgNO₃ consumido para alcançar o ponto de viragem do íon sulfeto em mL;

N = normalidade da solução de AgNO₃;

F = fator da solução de AgNO₃ (=1);

V = Volume da amostra utilizado, em mL;

d = fator de diluição da amostra.

III.3 - Ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) – ASTM G129-00

III.3.1 - Materiais, Reagentes e Equipamentos

O material utilizado para confecção dos corpos de prova foi o aço L-80 1% Cr, cuja composição nominal é indicada na Tabela III-3. A composição desse material é muito próxima à de um aço carbono, que é um material muitas vezes solicitado para trabalhar na presença de produtos químicos inibidores de corrosão e sequestrantes de H₂S, uma vez que o seu baixo custo associado a sua boa resistência mecânica justificam os gastos com tais aditivos. A disponibilidade de corpos de prova desse material associado à proximidade das suas características com as de um aço carbono foram os fatores que influenciaram na sua utilização. Para se trabalhar com teores de cloreto muito elevados esse material não seria adequado, visto que sofreria uma corrosão severa pelo efeito do cloreto, impossibilitando a percepção do efeito do H₂S e consequentemente da ação sequestrante.

Tabela III-3: Composição nominal do aço L-80 utilizado nos ensaio de tração BTD.

| Elemento | C | Mn | P | S | Si | Ni | Cr | Mo | Cu |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| % (peso) | 0,250 | 0,860 | 0,140 | 0,002 | 0,280 | 0,010 | 0,850 | 0.13 | 0,050 |

A microestrutura do material utilizado é mostrada na Figura III.7. A dureza do material foi medida e o valor encontrado foi de 24 HRC. O aspecto apresentado é característico de martensita revenida em alta temperatura.

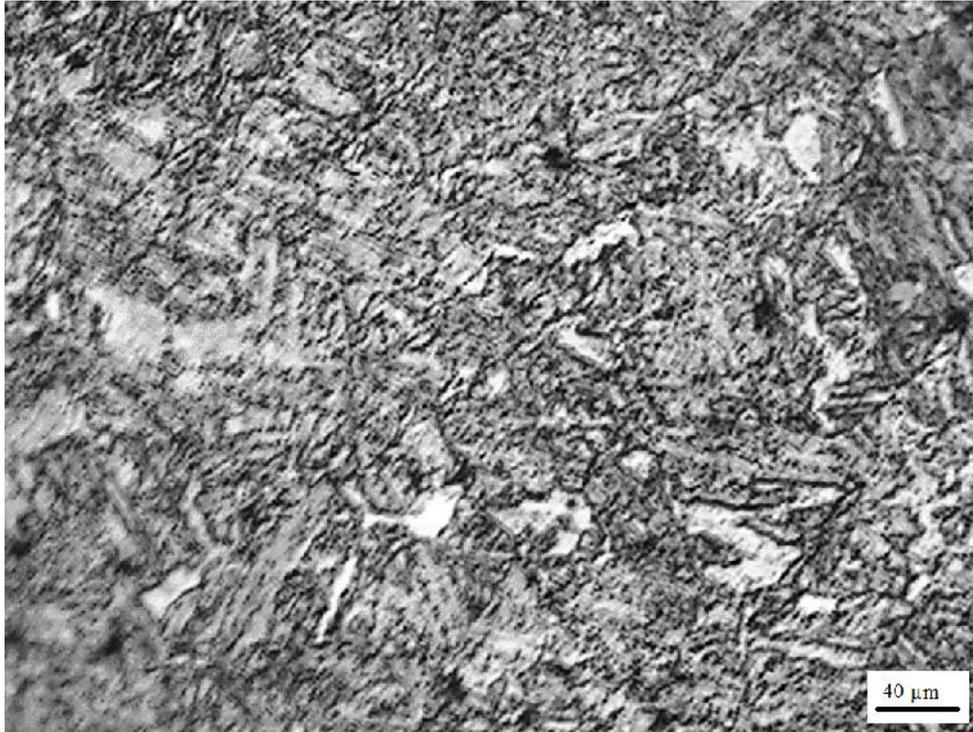


Figura III.7: Microestrutura do aço L-80 1% Cr utilizados nos ensaios de tração BTB.

Foram utilizados corpos de prova do tipo cilíndrico que foram usinados seguindo-se os padrões sub-size de dimensões estabelecidos pela norma ASTM-A-370. O aspecto e as dimensões estão representados na figura 4.2.2.

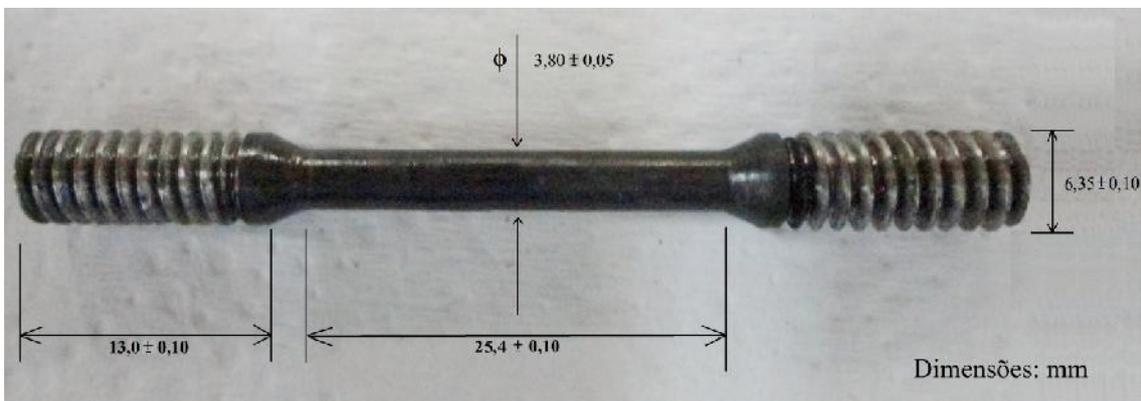


Figura III.8: Aspecto e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração BTB.

A Tabela III-4 relaciona todos os reagentes químicos utilizados nestes ensaios. A composição da solução utilizada é mostrada na Tabela III-5. Foram realizados ensaios nessa solução na ausência e na presença de cada um dos agentes sequestrantes selecionados.

Tabela III-4: Tabela de reagentes químicos utilizados nos ensaios de tração BTB.

| Nº | Produto | Fórmula Molecular | Teor | Procedência |
|----|---|---|-------------------------|-------------------------------|
| 1 | Tiossulfato de sódio Pentahidratado | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 99,5% | Vetec Química |
| 2 | Ácido Acético Glacial | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ | 99,7% | Vetec Química |
| 3 | Cloreto de sódio | NaCl | 99,0% | Vetec Química |
| 4 | 1,3,5-tri(2-hidroxi- <i>etil</i>)-hexahidro-1,3,5-triazina | $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ | 99,9% | Instituto de Química da UFRRJ |
| 5 | Sequestrante Comercial à base de triazinana | - | ~70,0% de matéria ativa | Não informada |
| 6 | Urotropina | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ | 99,0% | Sigma Aldrich |
| 7 | Glioxal | $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ | Solução 40,0% em água | Sigma Aldrich |

Tabela III-5: Composição da solução utilizada nos ensaios de tração BTB.

| Composto | Concentração |
|----------------------|---------------------------|
| Tiossulfato de sódio | $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L |
| Ácido Acético | 0,5 % |
| Cloreto de sódio | 5,0 % |

O equipamento utilizado para os ensaios foi uma máquina de tração lenta (Figura III.9), dotada de sistema de engrenagens, com capacidade de carga nominal de aproximadamente 10.000 lbf (4.500 Kgf). Para monitorar o deslocamento do travessão foi utilizado um transdutor linear original do sistema de carregamento com erro máximo de 0,34%.



Figura III.9: Máquina de tração BTM utilizada para testar os sequestrantes.

Algumas curvas de polarização do aço L-80 nas soluções estudadas também fizeram parte deste estudo e serão apresentadas no item IV.2.1. Para realização das mesmas foi confeccionado um eletrodo do aço L-80 ligado a um fio de cobre e embutido em resina acrílica. Seguiu-se o procedimento de lixamento até a granulometria 600 e em seguida aplicou-se um esmalte nas extremidades procurando-se evitar o efeito de frestas durante o ensaio. Os ensaios foram realizados em uma célula de três eletrodos, utilizando-se um contra eletrodo de platina e como referência um eletrodo de calomelano saturado de dupla junção para evitar a contaminação do mesmo. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato da Metrohm, modelo Autolab 302-N (Figura III.10). Para medidas de pH utilizou-se um medidor digital portátil da Quimis.

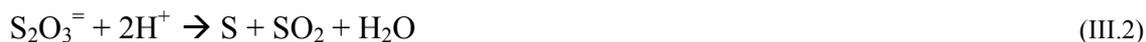


Figura III.10: Potenciostato /galvanostato da Metrohm, modelo Autolab 302-N utilizado para fazer as curvas de polarização do aço L-80 nas soluções testadas.

III.3.2 - Procedimentos

Em uma primeira etapa, os corpos de prova foram submetidos a um ensaio ao ar, ou seja, sem a influência do meio agressivo. Estes ensaios iniciais permitem a determinação das propriedades originais do material em estudo, eles fornecem dados de redução de área e alongamento. Estes valores são utilizados como padrão para comparação com aqueles obtidos para os corpos de prova imersos na solução agressiva contendo ou não o sequestrante de H₂S.

Em uma segunda etapa, os corpos de prova foram submetidos a um meio agressivo constituído de uma solução contendo 5% de cloreto de sódio, 0,5% de ácido acético e 10⁻³M de tiosulfato de sódio, cujo pH tem valor igual a 3,0. O tiosulfato reage na superfície do metal liberando H₂S na solução continuamente durante o ensaio. A geração de H₂S na interface eletrólito/metal ocorre segundo as reações descritas nas equações III-2 a III-5[3].



A escolha dessa solução teve como principal motivo fatores operacionais limitantes, uma vez que a máquina de tração BTD não se encontra sob um sistema de exatão de gases adequado para que o trabalho com o H₂S seja realizado com segurança. A solução de tiosulfato de sódio permite que o H₂S seja gerado em baixas concentrações na interface eletrólito/ metal, e assim é possível garantir a segurança do ambiente de trabalho.

Foram realizados ensaios nessa mesma solução na presença e na ausência de produtos químicos sequestrantes. Os produtos testados são apresentados na Tabela III-6, todos eles foram adicionados na razão de 10 ppm de produto para cada ppm de H₂S que se esperava obter no meio reacional.

Tabela III-6: Produtos testados nos ensaio de tração BTB.

| Produtos Testados |
|---|
| Produto Comercial a base de triazinana |
| 1,3,5-tri(2-hidroxi- <i>etil</i>)-hexahidro-1,3,5-triazina |
| Urotropina |
| Glioxal |

Todos os testes foram realizados em pressão atmosférica e à temperatura ambiente. A análise da estrutura dos corpos de prova após os ensaios e as medidas de redução de área foram feitas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Figura III.11). As amostras não foram submetidas a nenhum preparo específico, tendo sido apenas lavadas com água destilada, secadas e guardadas em dessecador. Esta parte do estudo teve como objetivo verificar em quais situações o aparecimento de trincas secundárias foi mais evidente e caracterizar aspectos das fraturas.

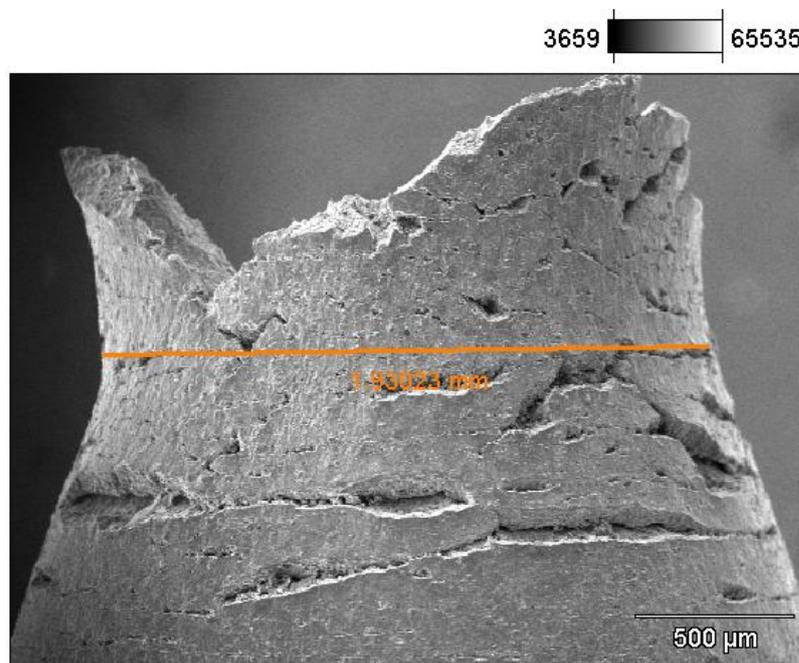


Figura III.11: Exemplo de uma medida do diâmetro de um corpo de prova após o ensaio de tração BTB realizada com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

III.4 - Permeação de Hidrogênio

III.4.1 - Materiais, Reagentes e Equipamentos

Dois corpos de prova foram experimentados, um de paládio (99% de pureza) com 0,2 mm de espessura e outro de aço carbono SAE 1020 com 2,8 mm de espessura, cuja composição nominal é mostrada na Tabela III-7. Esses últimos foram cortados a partir de um tarugo de 1 ¼” de diâmetro, usinados e retificados nas faces em retífica plana, obtendo-se os discos de 2,8 mm de espessura. Após a retífica, os corpos de prova foram submetidos ao processo de lixamento. A face que ficaria voltada para o compartimento anódico com solução de NaOH e estaria submetida ao processo de passivação recebeu o tratamento até a granulometria 1200, enquanto a outra face recebeu apenas até a 600.

Tabela III-7: Composição química nominal do aço carbono SAE 1020.

| Elemento | C | Mn | P _{máx} | S _{máx} |
|----------|-------------|-----------|------------------|------------------|
| % peso | 0,17 – 0,24 | 0,3 – 0,6 | 0,04 | 0,05 |

O contato elétrico no caso do paládio era feito diretamente no metal, nos eletrodos de aço 1020 utilizou-se um fio de cobre que era ligado ao mesmo por um sistema de rosqueamento (Figura III.12). Para abaixar o potencial do compartimento catódico nos ensaios com o paládio um eletrodo de zinco foi posto em curto circuito com o mesmo. Esta opção foi feita no lugar da polarização via potenciostato devido às reações indesejáveis que poderiam ocorrer na superfície do contra eletrodo, tais como a oxidação do sulfeto. Nos ensaios realizados com o aço carbono a polarização não se fez necessária, o potencial de circuito aberto já era suficiente para promover a redução do hidrogênio.

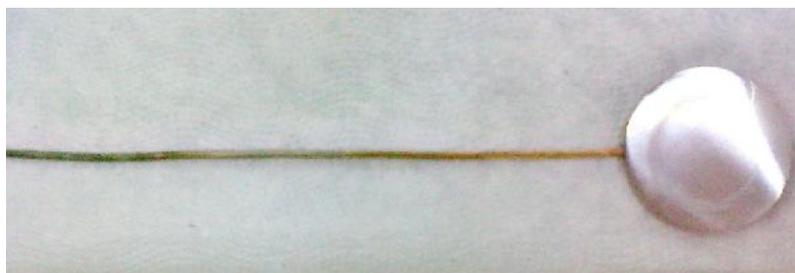


Figura III.12: Corpo de prova de aço SAE 1020 conectado ao fio de cobre por sistema de rosqueamento.

No compartimento de detecção foi utilizada uma solução de NaOH 0,1N nos ensaios realizados com o paládio e NaOH 1N naqueles em que o corpo de prova era

constituído do aço carbono SAE 1020. A diferença de concentração entre essas soluções é relativa à quantidade de hidrogênio capaz de permear o material em um determinado intervalo de tempo, que no caso do paládio é bastante alta.

A solução do compartimento de geração era constituída de 300 ppm de NaCl e H₂S em concentração inicial conhecida, aferida por titulação. O H₂S era gerado a partir da reação entre o ácido nítrico e o sulfeto de ferro e borbulhado diretamente na solução. Em seguida, a solução era transferida para célula de permeação com o auxílio de uma mangueira. Uma alíquota era retirada da célula no início do ensaio para ser levada ao titulador potenciométrico.

A Tabela III-8 lista os reagentes utilizados nos ensaio de permeação de hidrogênio.

Tabela III-8: Lista dos reagentes utilizados nos ensaios de permeação de hidrogênio.

| Nº | Produto | Fórmula Molecular | Concentração | Procedência |
|----|---|--|-------------------------|-------------------------------|
| 1 | Sulfeto de Ferro (em bastões para produção de H ₂ S) | FeS | - | Vetec Química |
| 2 | Ácido Nítrico | HNO ₃ | 65,0 % | Vetec Química |
| 3 | Cloreto de sódio | NaCl | 99,0% | Vetec Química |
| 4 | Nitrato de Prata | AgNO ₃ | 99,8% | Vetec Química |
| 5 | Hidróxido de Sódio | NaOH | 99,0% | Vetec Química |
| 6 | Hidróxido de Amônio | NH ₄ OH | 28,0% | Vetec Química |
| 7 | 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina | C ₉ H ₂₁ N ₃ O ₃ | 99,9% | Instituto de Química da UFRRJ |
| 8 | Sequestrante Cormecial à base de triazinana | - | ~70,0% de matéria ativa | Não informada |
| 9 | Urotropina | C ₆ H ₁₂ N ₄ | 99,0% | Sigma Aldrich |
| 10 | Glioxal | C ₂ H ₂ O ₂ | Solução 40,0% em água | Sigma Aldrich |

A solução utilizada nesses ensaios era constituída de 300 ppm de NaCl e H₂S em concentração inicial conhecida aferida por titulação potenciométrica. A concentração inicial de H₂S foi mantida em uma faixa de 80 a 90 ppm.

O potencial do compartimento anódico foi aplicado com o auxílio de um potenciostato da Omnimetra, modelo PG-05. Utilizou-se um eletrodo de calomelano como referência e um contra eletrodo de platina. O equipamento utilizado para aquisição de dados foi um multímetro da Agilent, modelo 3440-1A com resolução de 6 ½ dígitos. A configuração do sistema é mostrada na Figura III.13. Em alguns casos foi utilizado um palm sens que realizava simultaneamente a aplicação do potencial e a leitura da corrente, entretanto o equipamento apresenta limitação no número de dados aquisitados, o que não permitia um tempo mais longo de ensaio.

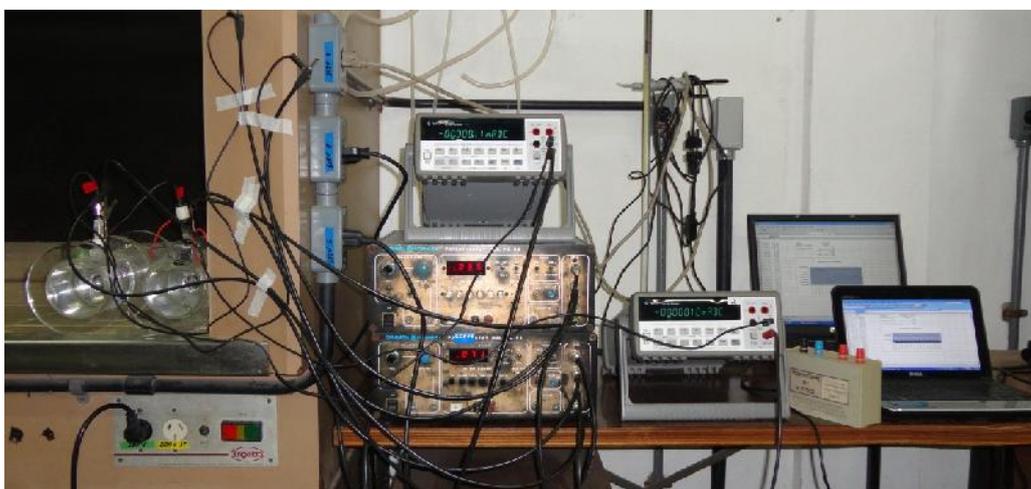


Figura III.13: Sistema utilizado nos ensaios de permeação de hidrogênio.

Os ensaios foram realizados em uma célula de acrílico (Figura III.14) com orifícios que garantiam uma superfície exposta do eletrodo de trabalho na solução de 0,85 cm².



Figura III.14: Célula de acrílico utilizada nos ensaio de permeação.

III.4.2 - Procedimentos

Os ensaios foram realizados respeitando-se uma sequência de procedimentos. Primeiramente, a célula era montada com o material. Em seguida, a solução do compartimento anódico era adicionada em quantidade suficiente para cobrir todo o corpo de prova. Aguardava-se 24 horas para que ocorresse a formação do filme de passivação e o potencial de circuito aberto do sistema estivesse completamente estável. Aplicava-se então um potencial constante 100 mV acima do valor de circuito aberto. Isso garante a manutenção da concentração supostamente nula de hidrogênio na superfície do metal no compartimento anódico, através da oxidação do mesmo. Iniciava-se então o registro da leitura de corrente e como já havia ocorrido o fenômeno de passivação, os valores obtidos nesse momento eram praticamente nulos. Aguardava-se 1 hora e adicionava-se a solução de H₂S no compartimento catódico, a partir desse momento a corrente começava a subir.

A injeção do sequestrante foi testada em diferentes momentos do ensaio. Nos ensaios iniciais, que foram realizados com o paládio, testou-se a injeção após um longo tempo em que a solução do compartimento catódico havia sido injetada e também imediatamente após o valor ter atingido um máximo. Nos ensaios posteriores, realizados com o corpo de prova do aço SAE 1020, optou-se por injetar o sequestrante logo após a transferência da solução para o compartimento catódico e com isso verificar se o aumento da corrente não ocorreria.

IV -Resultados e discussão

IV.1 - Titulação Potenciométrica

A proposta de utilização da técnica de titulação potenciométrica no presente trabalho se baseou na possibilidade da realização de medidas do teor de sulfeto diretamente na solução teste. Ao realizar medidas da concentração de sulfeto, em soluções contendo H₂S, antes e depois da injeção do produto sequestrante, seria possível determinar a eficiência desses produtos.

Os valores obtidos para a concentração de H₂S em diferentes tempos de medição para os ensaios realizados na presença de uma triazinana são apresentados na Figura IV.1. A Tabela IV-1 mostra as condições experimentadas. O que se observa é um decaimento natural da concentração de H₂S na solução em que não foi feita a injeção do aditivo, o que indica uma tendência espontânea de decaimento do teor de H₂S com o tempo nas condições testadas. Contrariamente, também segundo os valores obtidos por titulação potenciométrica, um teor estável de sulfeto foi encontrado nas soluções que receberam o sequestrante. Esses resultados sugerem que a adição do produto, de alguma forma, manteve o sulfeto na solução, o que poderia ter acontecido devido à elevação do pH da solução, que subiu de aproximadamente 5,8 para 10,0 com a injeção. Outra possibilidade sugerida é de que, juntamente com a elevação do pH, não teria ocorrido a reação de sequestro. Entretanto, essa hipótese é pouco provável, uma vez que os dados de eficiência para a molécula em questão são bastante consolidados na literatura [12][21].

Tabela IV-1: Condições experimentadas nos primeiros testes de titulação potenciométrica.

| Identificação | Condição |
|---------------|---|
| A | Branco |
| B | Injeção de 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina na razão 10/1 (ppm de matéria ativa / ppm de H ₂ S) no início do ensaio. |
| C | Duas Injeções de 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina na razão 10/1 (ppm de matéria ativa / ppm de H ₂ S), uma no início do ensaio e outra após 1:30. |

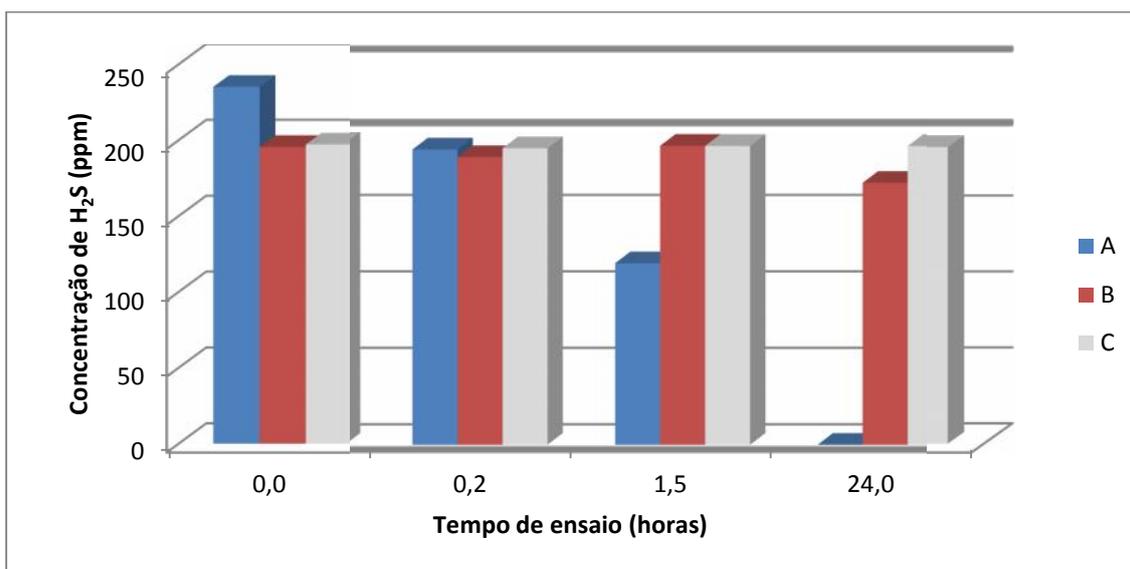


Figura IV.1: Concentrações de H₂S obtidas por titulação nos ensaios realizados na presença do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina.

As curvas de titulação obtidas para as soluções que receberam a adição dos sequestrantes são bem similares às daquelas das que não receberam o aditivo (Figura IV.2 a Figura IV.5), estando os pontos de equivalência utilizados para calcular a concentração de sulfeto sempre em valores próximos a 250 mV(Ag/AgCl). Este fato descarta a possibilidade de um simples erro de interpretação.

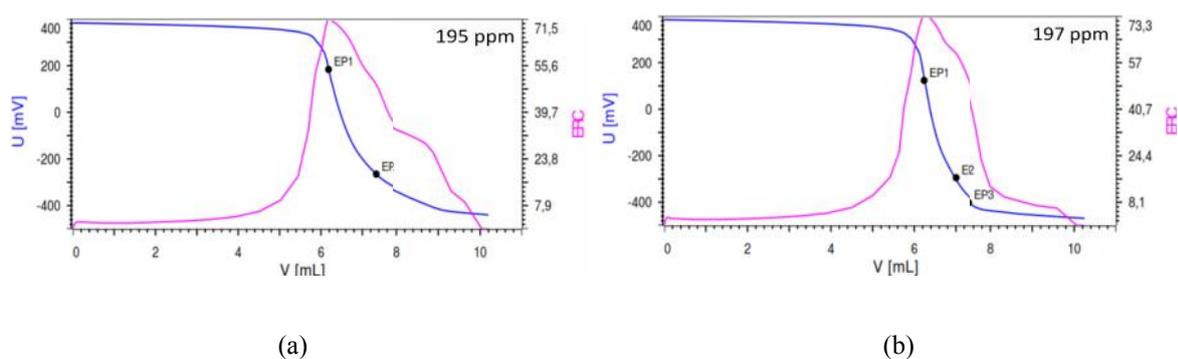


Figura IV.2: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) antes da adição do sequestrante.

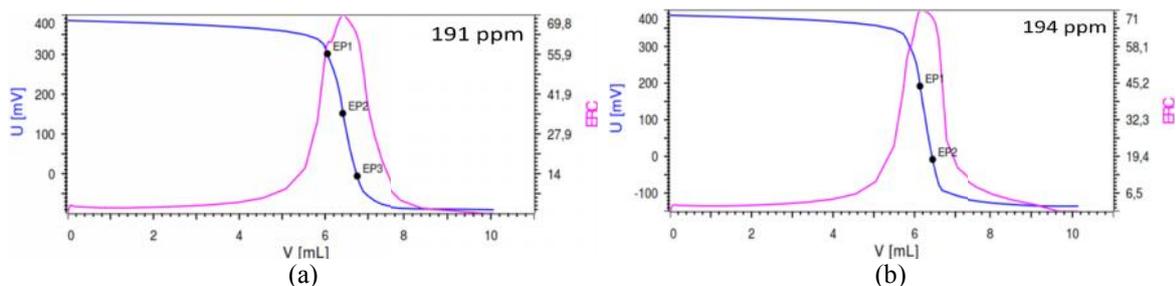


Figura IV.3: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas 10 minutos após a 1ª injeção do agente sequestrante.

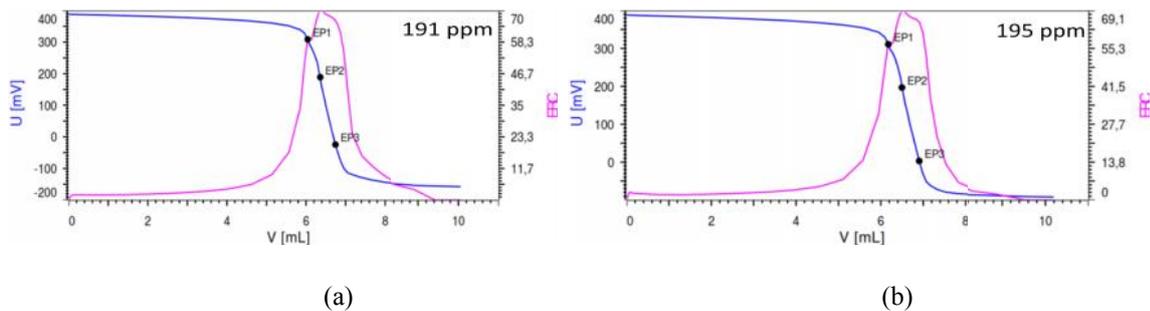


Figura IV.4: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas após 1 hora e 30 minutos da 1ª injeção do agente sequestrante, uma segunda injeção foi feita na solução C antes da retirada da alíquota.

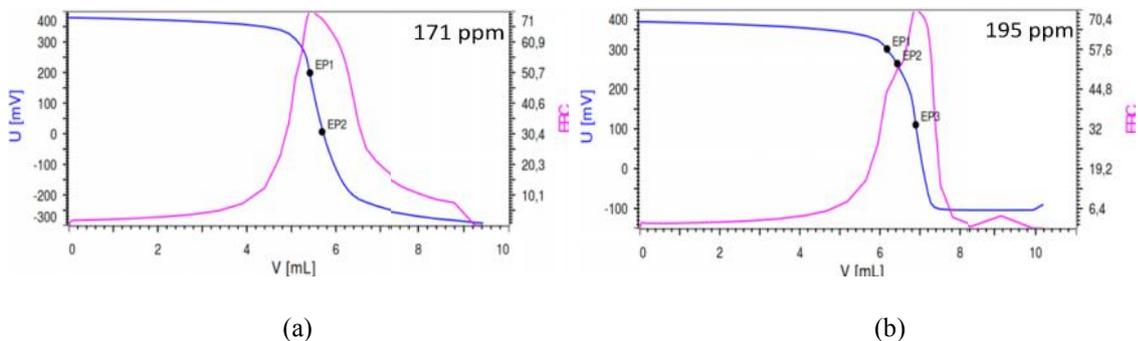


Figura IV.5: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas 24h após a 1ª injeção do agente sequestrante.

Buscando-se investigar se a reação de sequestro realmente havia ocorrido, alguns testes qualitativos simples com papel acetato de chumbo (Figura IV.6) foram realizados. Para cada alíquota encaminhada para titulação, uma gota era deixada no papel e a mudança de cor era registrada. Essas análises foram feitas antes e depois da alcalinização. Os resultados são mostrados nas Figura IV.7 a Figura IV.9 Figuras 1.16 a 1.18.



Figura IV.6: Colorações apresentadas pelo papel acetato de chumbo utilizado para verificar a ocorrência das reações de sequestro.

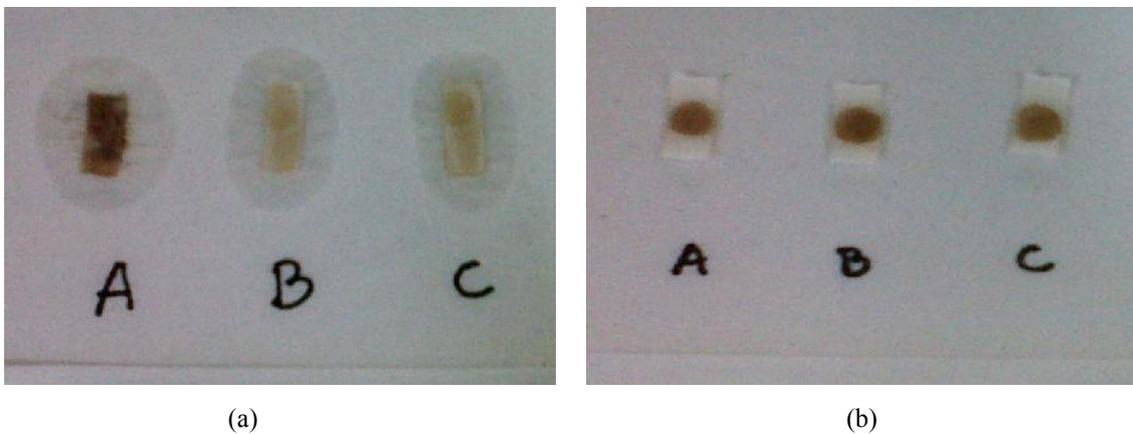


Figura IV.7: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo 10 minutos após a 1ª injeção. Análises realizadas antes (a) e depois (b) da alcalinização.

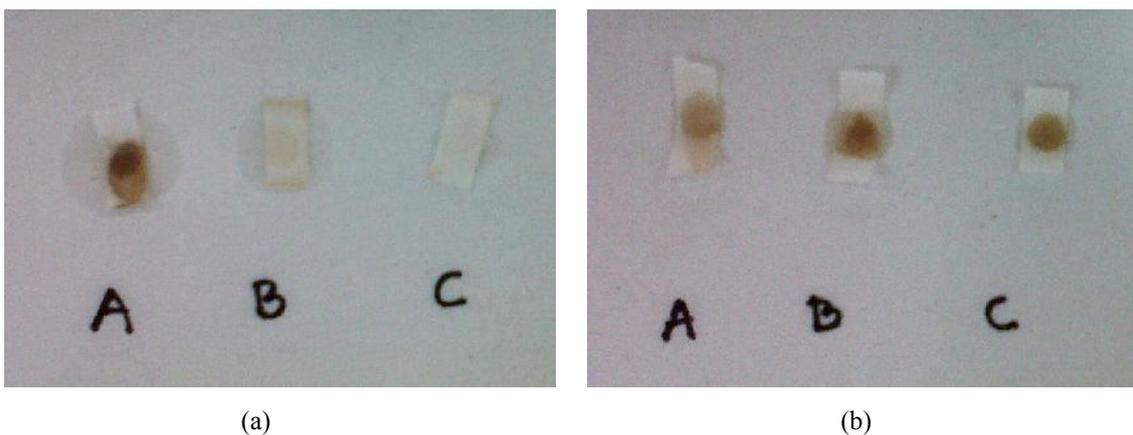


Figura IV.8: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo após 1 hora e 30 minutos da 1ª injeção do agente sequestrante. Uma segunda injeção foi feita na solução C antes da retirada da alíquota. As análises foram feitas antes (a) e depois (b) da alcalinização.

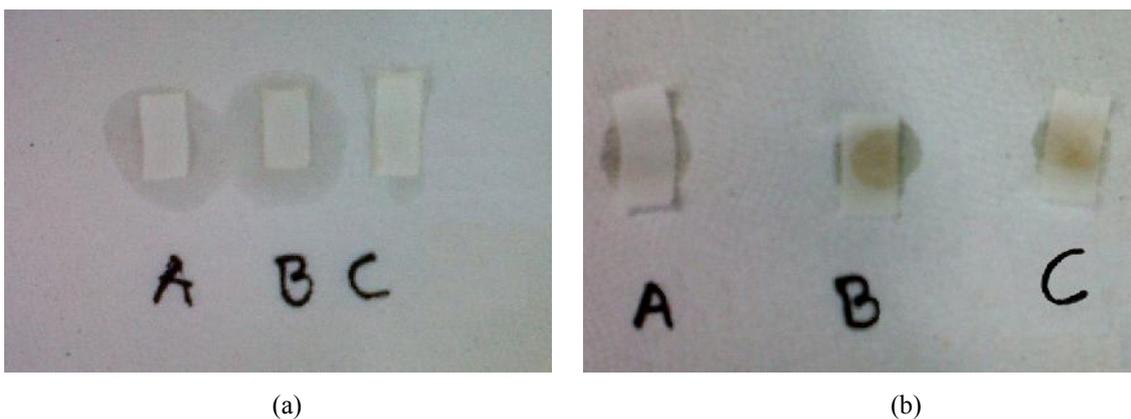


Figura IV.9: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo 24 horas após a 1ª injeção. Análises realizadas antes (a) e depois (b) da alcalinização.

O clareamento do papel acetato de chumbo indica que houve uma redução significativa da concentração de H_2S imediatamente após a primeira injeção (Figura 1.16a), tendo esta atingido valores menores que 1 ppm após a segunda injeção (Figura 1.17(a) - condição C com 1 hora e 30 minutos de ensaio). Foi observado o escurecimento do papel ao gotejar as alíquotas de B e C já nas soluções de alto pH (aproximadamente 13,2) em que seriam tituladas (Figuras 1.16(b), 1.17(b) e 1.18(b)), o que estaria sugerindo uma reversibilidade da reação de sequestro nesse meio.

Foram realizados alguns testes para o Glioxal e para Urotropina, também com o acompanhamento do papel acetato de chumbo. As condições experimentadas e suas respectivas identificações são mostradas na Tabela IV-2. Foram feitas três injeções com intervalos de uma hora entre cada uma, visando-se obter o clareamento do papel conforme ocorreu com a triazinana testada. Entretanto, tal fato não foi observado. Os resultados para concentração de H_2S obtidos por titulação foram inesperados para o caso do glioxal (Figura IV.10), pois a cada injeção constatou-se um aumento do teor de sulfeto. O papel acetato de chumbo apresentou uma ligeira descoloração (Figura IV.11 (a-d)), indicando que uma pequena parte do sulfeto havia sido sequestrada.

Comportamento oposto foi observado nos testes com injeção de urotropina, onde ocorreu um decaimento da concentração de H_2S ao longo do tempo (Figura IV.10), de maneira similar ao que aconteceu nos testes sem a adição de produto. Os resultados obtidos com o papel acetato de chumbo (Figura IV.11(a-d)) sugeriram que não teria ocorrido a reação de sequestro, o que está de acordo com resultados obtidos com os ensaios de tração BTB.

Tabela IV-2: Condições experimentadas nos testes do glioxal e da urotropina por titulação potenciométrica.

| Identificação | Condição |
|---------------|--|
| E | Adição do Glioxal em injeções sucessivas. 1ª injeção na razão de 10 ppm de aditivo para cada ppm de H ₂ S e demais injeções na razão 30:1. |
| F | Adição da Urotropina em injeções sucessivas. 1ª injeção na razão de 10 ppm de aditivo para cada ppm de H ₂ S e demais injeções na razão 30:1. |

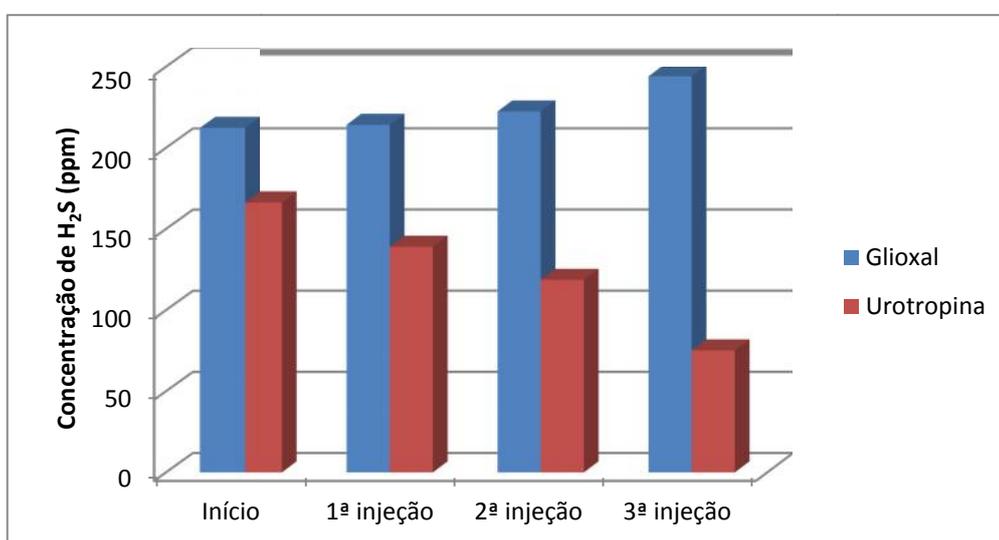
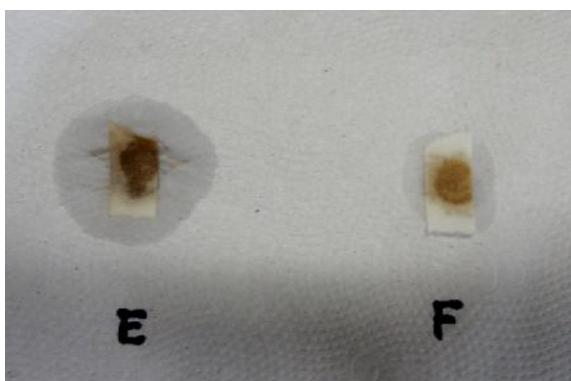
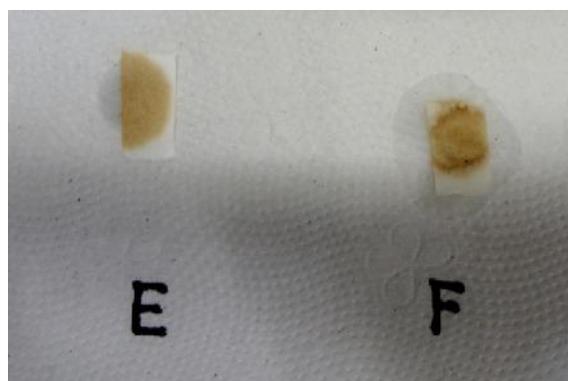


Figura IV.10: Concentrações de H₂S obtidas por titulação nos ensaios realizados na presença dos sequestrantes Glioxal e Urotropina.



(a)



(b)

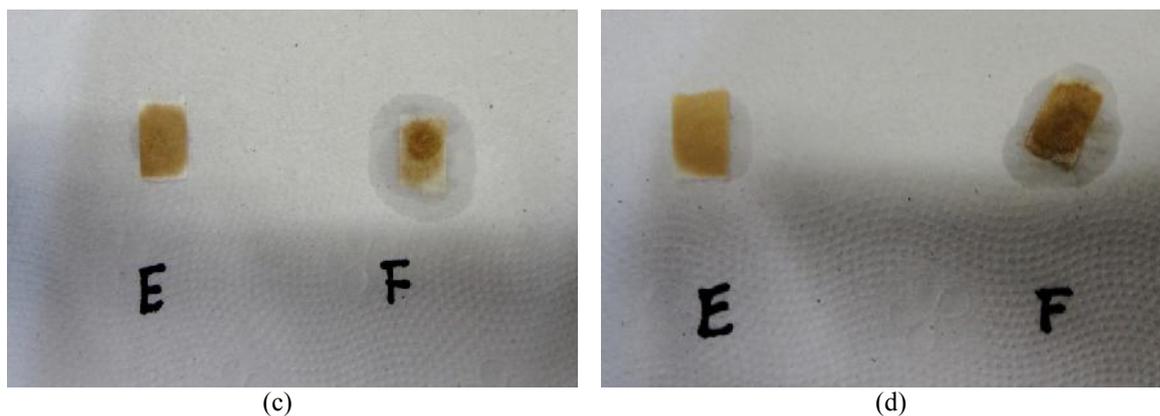


Figura IV.11: Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo antes e 30 minutos após a primeira (b), segunda (c) e terceira (d) injeção. As amostras E correspondem ao glioal e F à urotropina.

As curvas de titulação (Figura IV.12 a Figura IV.14) apresentaram aspectos das curvas típicas de um sistema contendo H_2S (descritas pela norma N-2458 [34]) até a segunda injeção. O volume relativo ao primeiro ponto de inflexão, teoricamente, pode ser utilizado para calcular a concentração de sulfeto corretamente. Entretanto, no caso das curvas relativas às soluções que receberam o glioal os valores obtidos a partir desta análise são incoerentes, pois indicam que houve um aumento da concentração de sulfeto após cada injeção, o que não é possível.

As curvas obtidas após a terceira injeção de produto (Figura IV.15) apresentaram um terceiro ponto de inflexão bem evidente, em faixas de potencial que são sugestivas da presença de enxofre mercaptídico, segundo a norma N-2458 [34] (Figura IV.16). Todavia, é difícil distinguir curvas que são características da presença de polissulfetos e enxofre mercaptídico (curva E da Figura IV.16), daquelas que são características da presença de H_2S e enxofre mercaptídico (curva C da Figura IV.16) ou da presença de H_2S , polissulfetos e enxofre mercaptídico (curva D da Figura IV.16). A interpretação dessas curvas indica que os valores calculados para concentração com base no primeiro ponto de inflexão podem não ser relativos ao H_2S . A dificuldade de distinção entre os aspectos característicos das curvas obtidas para esses diferentes meios não permitem a obtenção de conclusões.

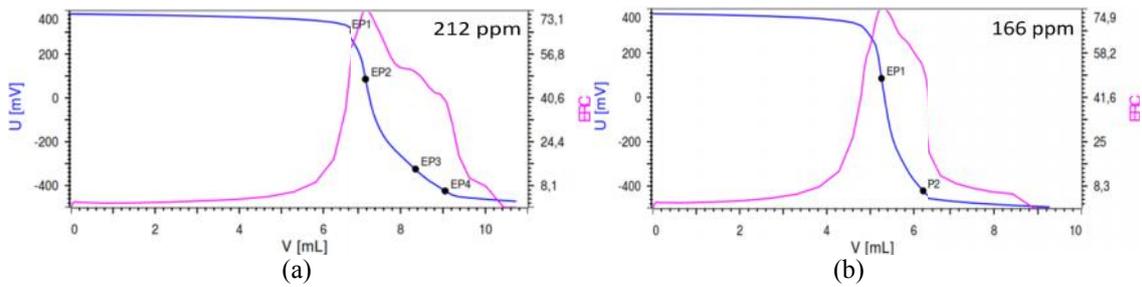


Figura IV.12: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas antes da injeção dos sequestrantes glicoxal e urotropina respectivamente.

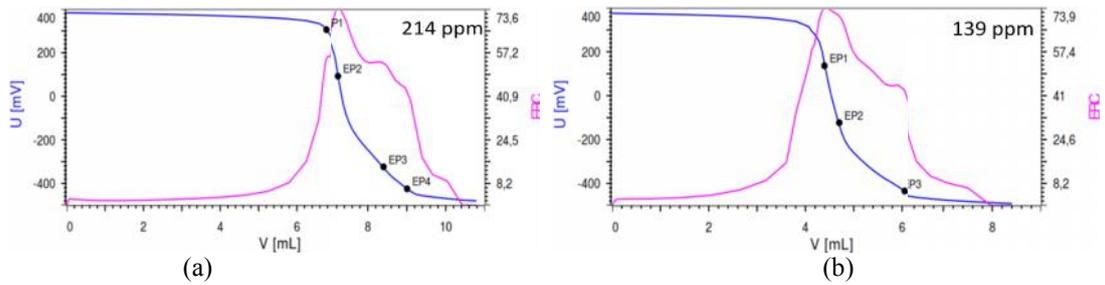


Figura IV.13: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas 30 minutos após a 1ª injeção dos sequestrantes glicoxal e urotropina respectivamente.

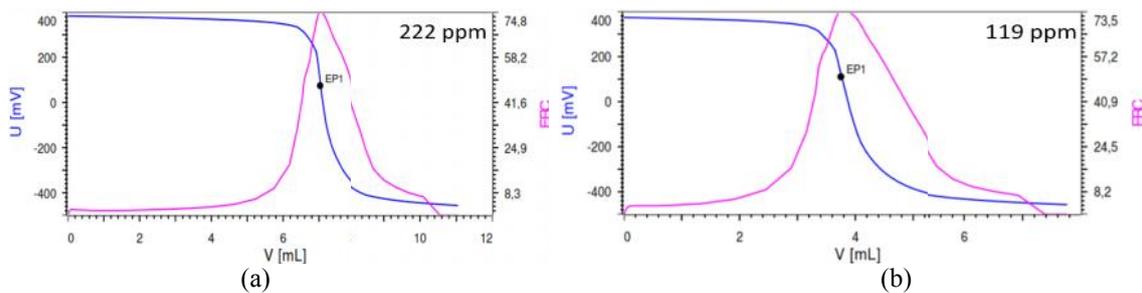


Figura IV.14: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas 30 minutos após a 2ª injeção dos sequestrantes glicoxal e urotropina respectivamente.

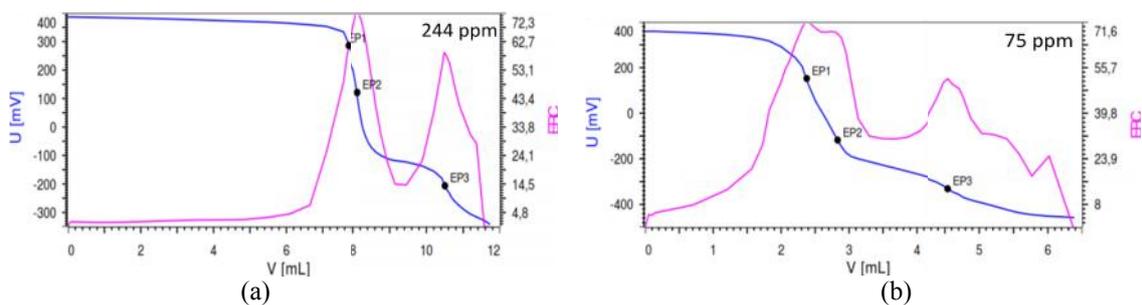
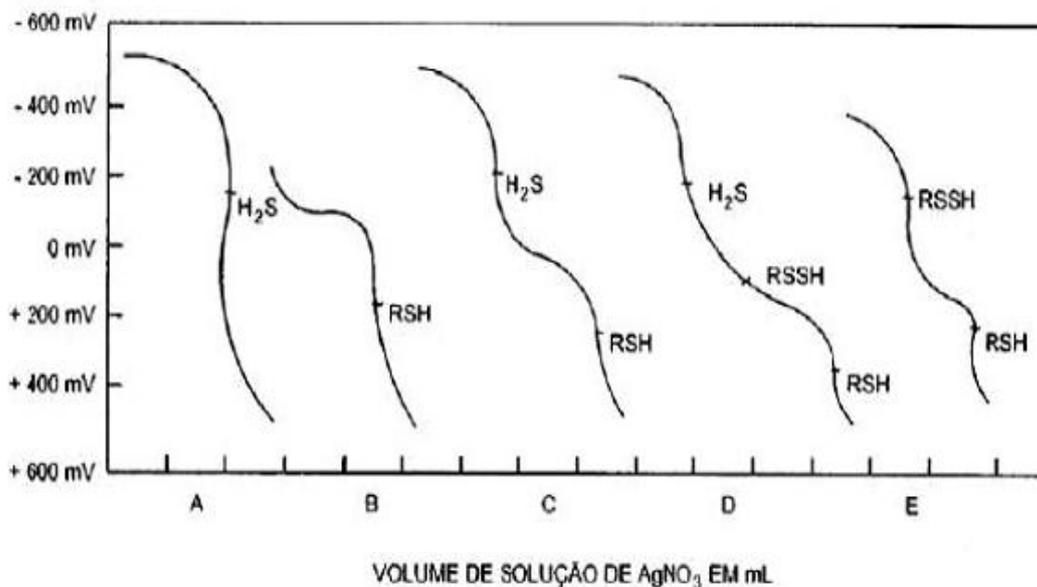


Figura IV.15: Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções E (a) e F (b) retiradas 30 minutos após a 3ª injeção dos sequestrantes glicoxal e urotropina respectivamente.



- A- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO
- B- CURVA CONTENDO ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- C- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- D- CURVA CONTENDO GÁS SULFÍDRICO, POLISSULFETO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO
- E- CURVA CONTENDO POLISSULFETO E ENXOFRE MERCAPTÍDICO

Figura IV.16: Curvas de titulação potenciométrica típicas de soluções contendo enxofre mercaptídico e gás sulfídrico segundo a Norma N-2458 da Petrobras [34].

Em todos os casos a técnica não se mostrou adequada para avaliação de parâmetros pertinentes da reação de sequestro. O efeito sequestrante da triazina, já claramente documentado, não é confirmado pela titulação potenciométrica, técnica potencialmente capaz de avaliar variações de teores de H_2S em meios variados. Contudo, a utilização de um método qualitativo, análises com papel acetato de chumbo, confirma a ação da triazina. Os resultados encontrados pela titulação potenciométrica apresentaram incoerência também com dados da literatura [21][12], tendo sugerido um teor de sulfeto estável após a injeção do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina de eficiência comprovada. Os ensaios paralelos com papel acetato de chumbo sugerem uma possível reversão da reação de sequestro no meio básico em que as alíquotas são tituladas.

O caso do glicoxal é ainda mais difícil de ser explicado, pois os resultados indicaram um aumento do teor de sulfeto na solução após cada injeção, incoerência que é sugestiva de uma interferência do produto da reação na análise.

Os teores de sulfeto obtidos para as soluções em que se adicionou a urotropina se assemelham aos teores obtidos para a solução em que não foi feita a injeção do

aditivo. O papel acetato de chumbo também indicou que o sequestro não havia ocorrido. Entretanto, quantitativamente nada se pode afirmar devido à incoerência obtida pelos testes com a triazinana e com o glioxal. Não foi possível, assim, realizar medidas do teor de H₂S nas soluções contendo os aditivos sequestrantes testados com a técnica de titulação potenciométrica.

IV.2 - Ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) – ASTM G129-00

IV.2.1 - Curvas de polarização do aço L-80 1% Cr nas soluções testadas

A obtenção dessas curvas teve como objetivo garantir que o H₂S seria gerado em todas as condições testadas, descartando-se a possibilidade de que uma redução na fragilização do material em soluções contendo o sequestrante fosse causada porque o H₂S não estaria sendo gerado, mas sim porque estaria sendo sequestrado.

O diagrama de equilíbrio termodinâmico do tiosulfato e do H₂S em solução aquosa é representado na Figura IV.17 [4]. As curvas de polarização do aço L-80 nas soluções testadas, com e sem adição de produto, são mostradas na Figura IV.18. Os valores de pH de cada solução foram medidos e são apresentados na Tabela IV-3. A análise da Figura IV.17 em paralelo com a Figura IV.18 e a Tabela IV-3 permite concluir que a geração de H₂S ocorrerá em todos os meios experimentados, pois as faixas de potencial e de pH estão dentro do domínio de geração de H₂S no diagrama de equilíbrio termodinâmico do tiosulfato.

Tabela IV-3: pH das soluções testadas nos ensaio de tração BTD.

| Produto | pH da solução teste contendo o aditivo |
|---|---|
| Produto Comercial a base de triazinana | 3,49 |
| 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina | 3,54 |
| Urotropina | 2,80 |
| Glioxal | 3,06 |

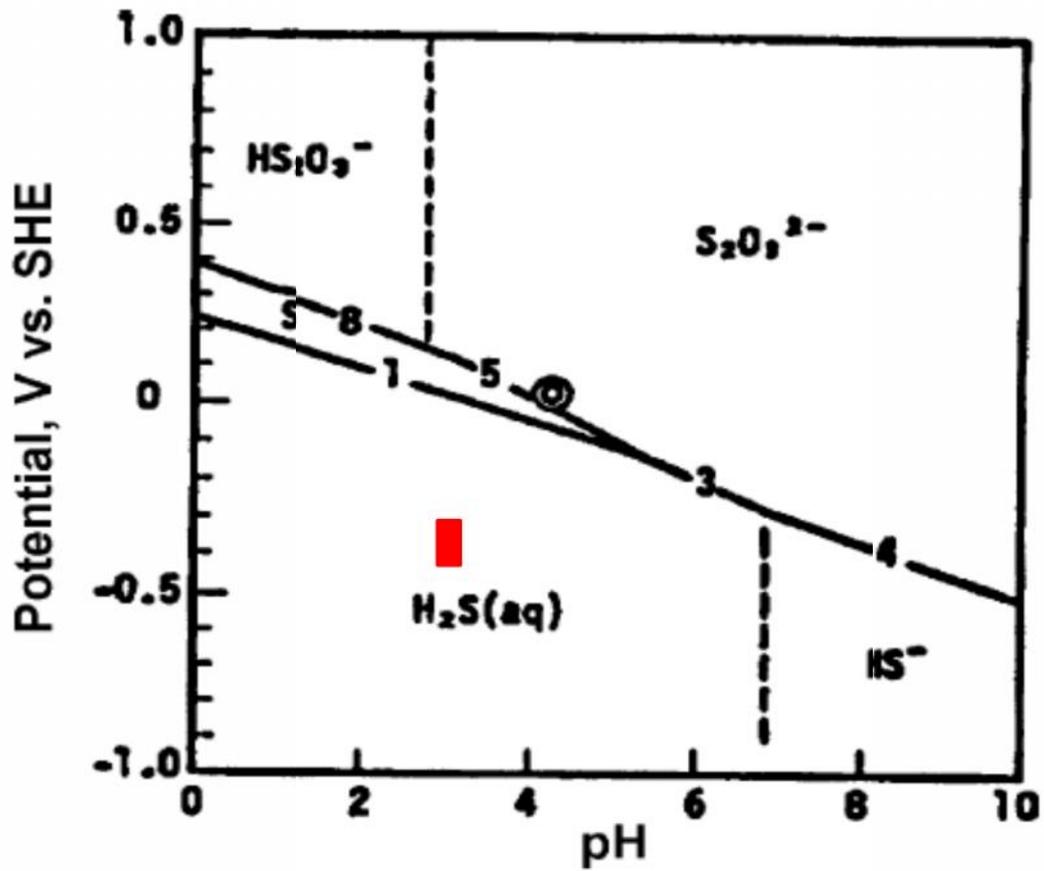


Figura IV.17: Digrama E-pH do equilíbrio termodinâmico do sistema tiosulfato-H₂S em solução aquosa [32]. A região indicada pelo quadrado vermelho consiste na faixa de potencial e pH medidos para o aço L-80 1% Cr nass diferentes soluções.

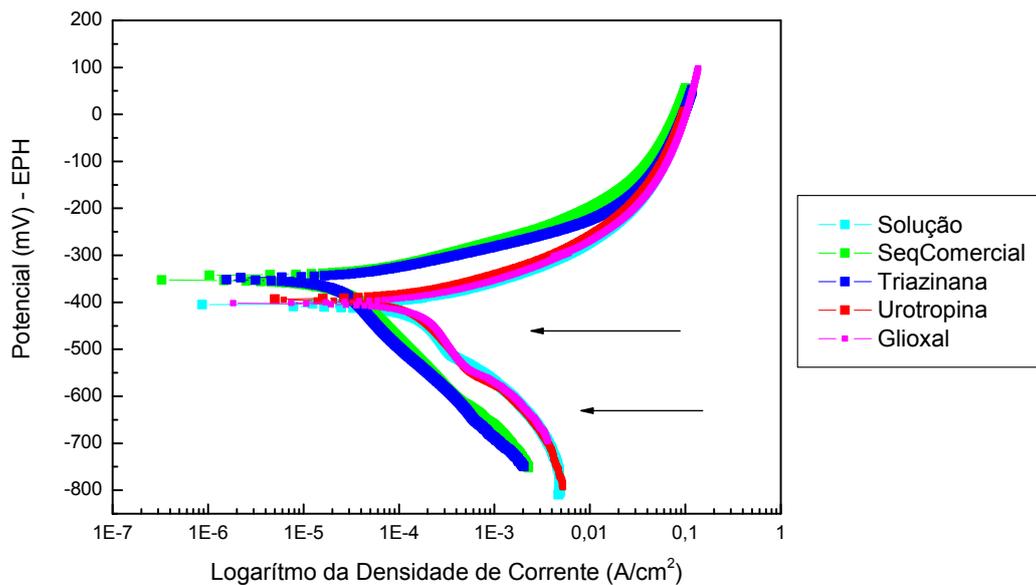


Figura IV.18: Curvas de polarização do aço L-80 nos diferentes meios experimentados.

A análise das curvas de polarização permite obter também algumas informações importantes com relação a mecanismos. As curvas catódicas da solução sem o aditivo e das soluções com os aditivos glioxal e urotropina apresentam dois patamares bem evidentes. O primeiro patamar pode estar relacionado à redução do tiosulfato gerando H_2S e o segundo parece ter relação com a formação de um filme, possivelmente de sulfeto de ferro, que se formou na superfície desses eletrodos. As curvas catódicas da triazinana e do sequestrante comercial não apresentaram o patamar, acredita-se que pelo fato dos produtos terem sido eficientes em sequestrar o H_2S gerado pela redução do tiosulfato, inibindo a formação do filme. Todas as curvas de polarização anódica apresentaram dissolução ativa.

Deve-se observar que a solução escolhida permite que o pH dos meios testados não sejam drasticamente afetados pela injeção de alguns aditivos sequestrantes, que conferem um efeito adicional de aumento do pH. A utilização de uma solução contendo apenas cloreto e H_2S , tal como a utilizada na técnica de titulação potenciométrica, estaria susceptível a essas variações de pH, que iriam influenciar nos resultados obtidos pelo ensaio de tração BTM. Essa constitui, portanto, uma limitação da técnica.

IV.2.2 - Resultados de tempo de ruptura e redução de área obtidos com os ensaios de tração BTB.

Os ensaios de tração BTB foram propostos com o objetivo de verificar o efeito do sequestrante sobre o comportamento mecânico dos materiais em meios corrosivos contendo H_2S . A determinação de parâmetros como tempo de ruptura e redução de área para ensaios realizados na solução na presença e na ausência do produto sequestrante permitiria determinar uma eficiência relativa entre produtos. Análises da morfologia das fraturas também auxiliariam na comparação.

Os resultados de tempo de ruptura e redução de área obtidos com esses ensaios são expostos nas Figura IV.19 e Figura IV.20, respectivamente. Os valores de redução de área indicam que a solução utilizada promoveu um efeito significativo na fragilização do material. Os corpos de prova submetidos à solução apresentaram uma diminuição de 50% nos valores de redução de área em relação aos ensaios realizados ao ar. Os corpos de prova submetidos ao sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina e ao comercial apresentaram uma redução de área de aproximadamente 70% frente aos 80% obtidos para os corpos de prova submetidos ao ensaio ao ar, o que corresponde a uma diminuição de apenas 12,5% em relação aos ensaios ao ar. Essa análise indica que houve uma menor fragilização do material com a adição desses produtos na solução, o que indica que ambos teriam sido eficientes em sequestrar o H_2S .

Os corpos de prova submetidos à solução contendo urotropina e à solução contendo glioxal não apresentaram melhorias nos aspectos relacionados à redução de área, exibiram valores bem próximos dos ensaios na solução, o que indica que esses produtos nas concentrações utilizadas não foram capazes de sequestrar o H_2S .

De acordo com os resultados obtidos com os ensaios de tração BTB, os produtos mais eficientes seriam a 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina e o comercial, tanto pela avaliação do tempo de ruptura quanto pela redução de área. Os produtos de pior desempenho foram a urotropina e o glioxal, sendo que na presença do glioxal o material exibiu uma menor perda de plasticidade.

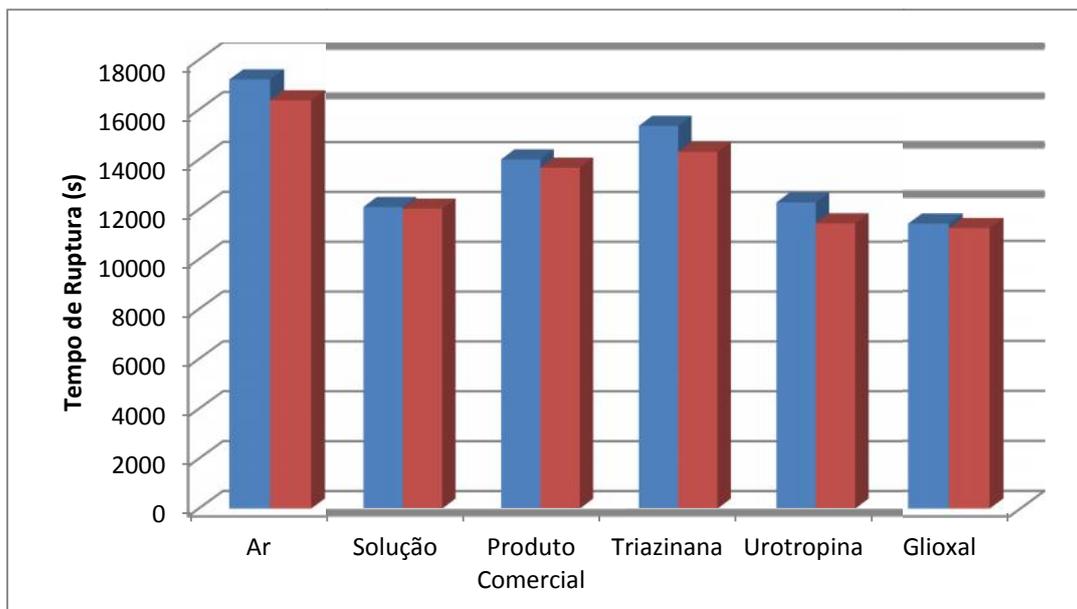


Figura IV.19: Resultados de tempo de ruptura obtidos com os ensaios de tração BTB. Os ensaios foram realizados em duplicata, sendo as cores vermelhas e azuis correspondentes a dois ensaios para mesma condição.

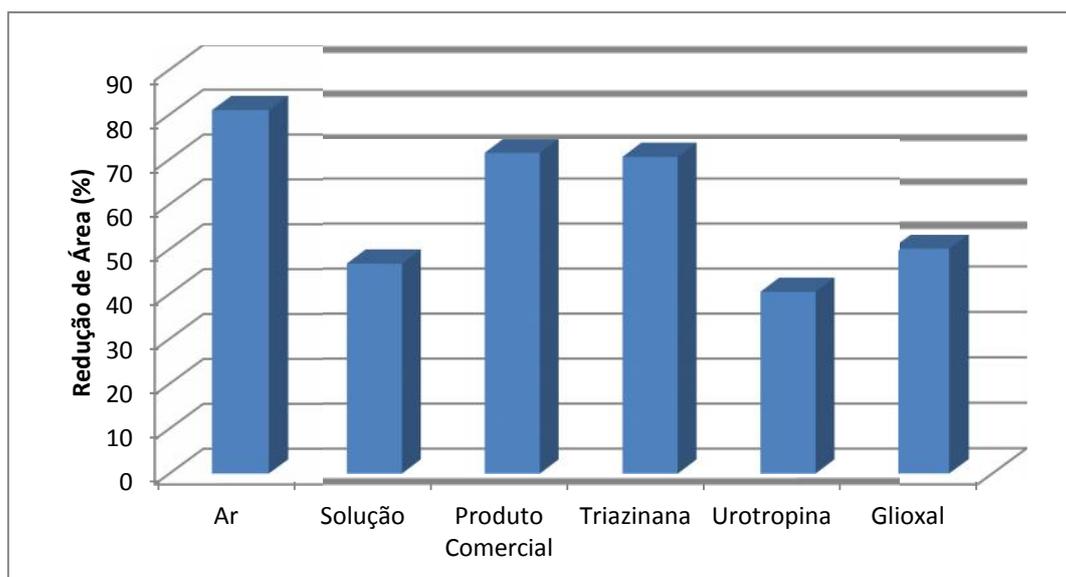
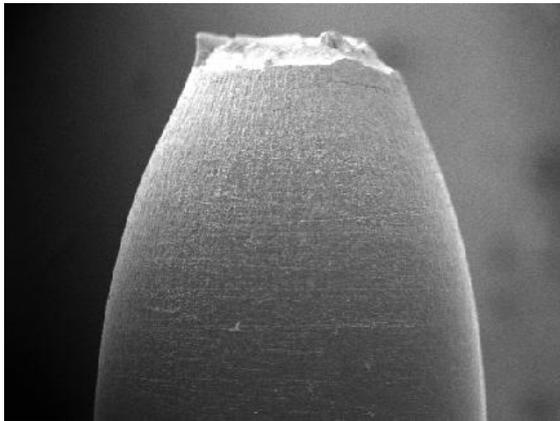


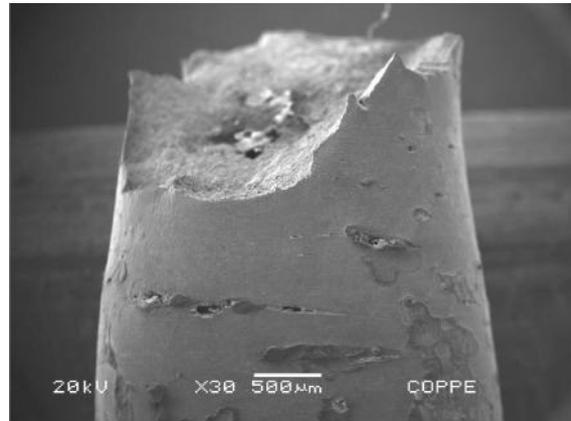
Figura IV.20: Resultados de redução de área obtidos com os ensaios de tração BTB.

A análise morfológica dos corpos de prova após os ensaios confirma a tendência mostrada pelos dados numéricos. As imagens obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura são apresentadas na Figura IV.21. É possível observar claramente a redução da fragilização do material na presença dos sequestrantes à base de triazinana. Sob o aspecto fractográfico, também é possível observar que o pior desempenho foi obtido para os materiais ensaiados presença de urotropina, onde está evidente a característica de uma fratura frágil. Entre os ensaios realizados em solução

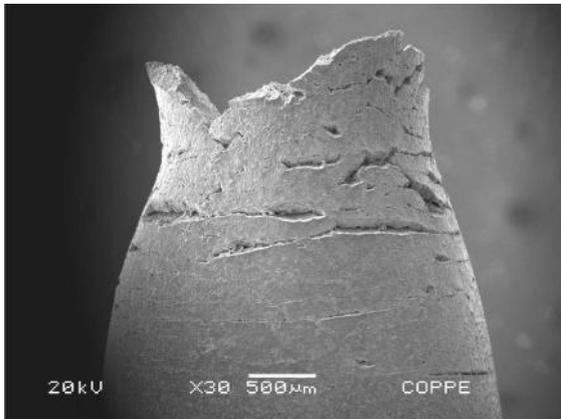
este foi o que exibiu o menor número de trincas secundárias, tendo sido observadas apenas algumas bem pequenas.



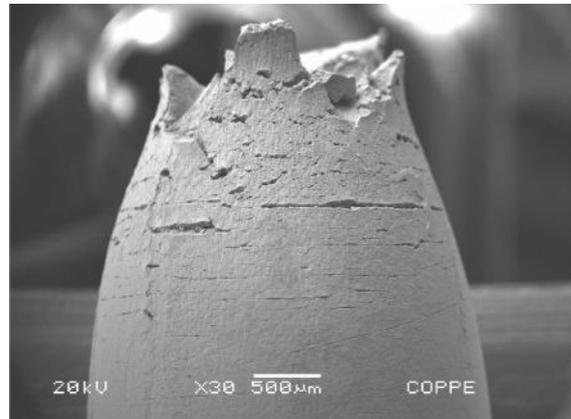
(a)



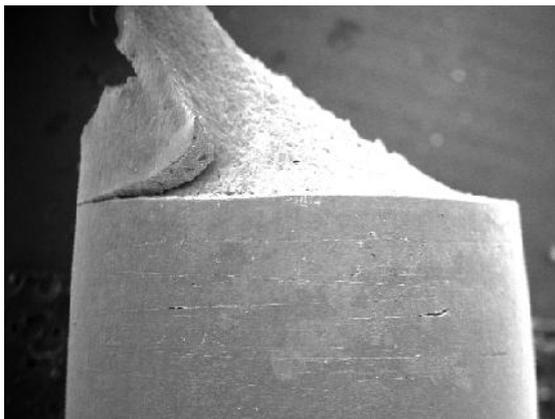
(b)



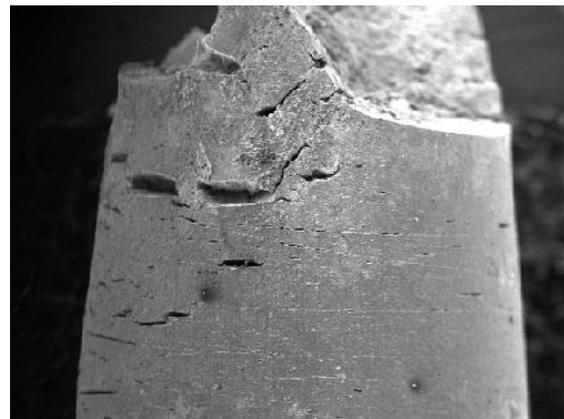
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura IV.21: Imagens dos corpos de prova após os ensaios de tração BTDT obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura submetidas ao ar (a), solução sem a presença de sequestrante (b), solução na presença dos produtos comercial (c), triazinana (d) urotropina (e) e glioxal (f).

O ensaio se mostrou eficaz na avaliação do desempenho dos produtos e uma boa reprodutibilidade. Os resultados obtidos estão de acordo com dados da literatura (Grahame *et al*, 2011) para a triazinana e para o glioxal, este último deve estar em uma concentração maior que a da triazinana para apresentar boa eficiência. Os autores citam 30 equivalentes* de glioxal para cada equivalente de triazinana. Não são apresentados dados sobre a eficiência da urotropina na literatura, mas Nasr-El-Din *et al* (2007) [33] comenta que é menor que a do formaldeído. Os ensaios realizados por Grahame *et al* mostram que o formaldeído começa a apresentar valores satisfatórios de eficiência em concentrações de 30 equivalentes, enquanto que a necessária para boa performance da triazinana é de 1 equivalente.

*segundo Grahame *et al*, 2011, 1 equivalente é igual a 1000 micromoles.

IV.3 - Ensaios de Permeação de Hidrogênio

A proposta de utilização da técnica de permeação de hidrogênio no presente trabalho se baseou no princípio de que o H_2S exerce influência significativa no processo de permeação. Devido a sua presença a recombinação do hidrogênio atômico para forma molecular (H_2) é inibida, e assim, a concentração de hidrogênio atômico adsorvido na interface catódica aumenta, promovendo a permeação através do aço [37]. Esperava-se que a injeção de um produto sequestrante no compartimento catódico emitisse como resposta uma queda na corrente de permeação, o que estaria diretamente relacionado à variação da concentração de H_2S .

As curvas de permeação de hidrogênio obtidas com os ensaios realizados com os corpos de prova de paládio de pequena espessura (0,2 mm) são apresentados nas Figura IV.22, Figura IV.23 e Figura IV.24. Foram testadas injeções no início do experimento, logo que a corrente de permeação atingia um valor alto, e também após um tempo longo, quando o perfil de permeação estaria definido. Com isso, esperava-se observar uma mudança de inclinação bem definida e com distinção perceptível em relação aos ensaios realizados sem o sequestrante.

Entretanto, os ensaios realizados com o paládio não permitiram a obtenção de uma correlação direta entre os fluxos medidos e o teor de H_2S no meio hydrogenante. Foi observada uma queda da corrente de permeação, mesmo nos ensaios realizados sem a adição do sequestrante. Acredita-se que esse efeito esteja relacionado a formação de um filme na superfície catódica do paládio, o que impossibilitou uma distinção entre a

queda de corrente provocada pela ação do sequestrante e a provocada pela formação do filme.

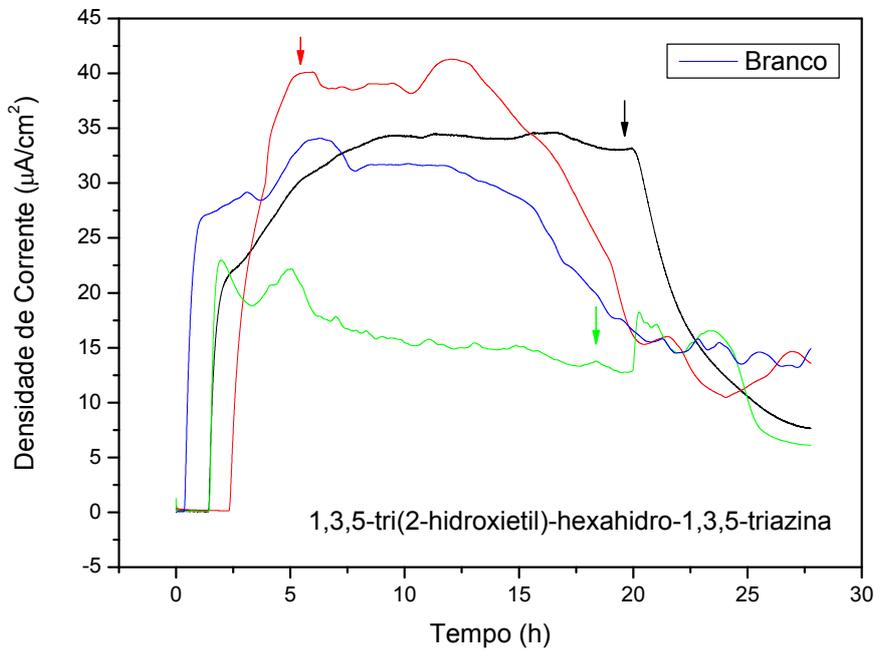


Figura IV.22: Curvas de permeação obtidas nos ensaios realizados com a membrana de paládio e injeção do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxi-etil)-hexahidro-1,3,5-triazina .

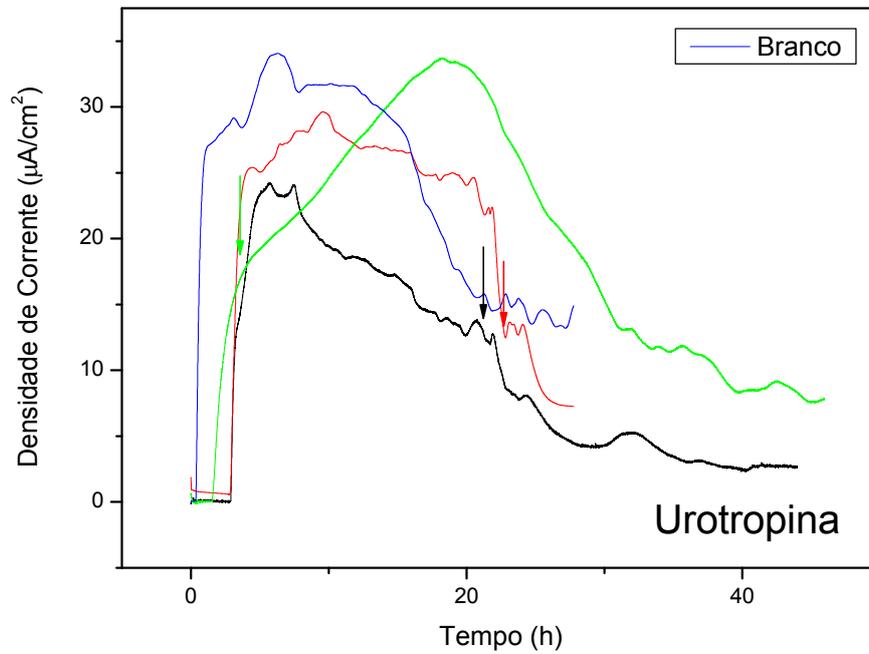


Figura IV.23: Curvas de permeação obtidas nos ensaios realizados com a membrana de paládio e injeção do sequestrante urotropina.

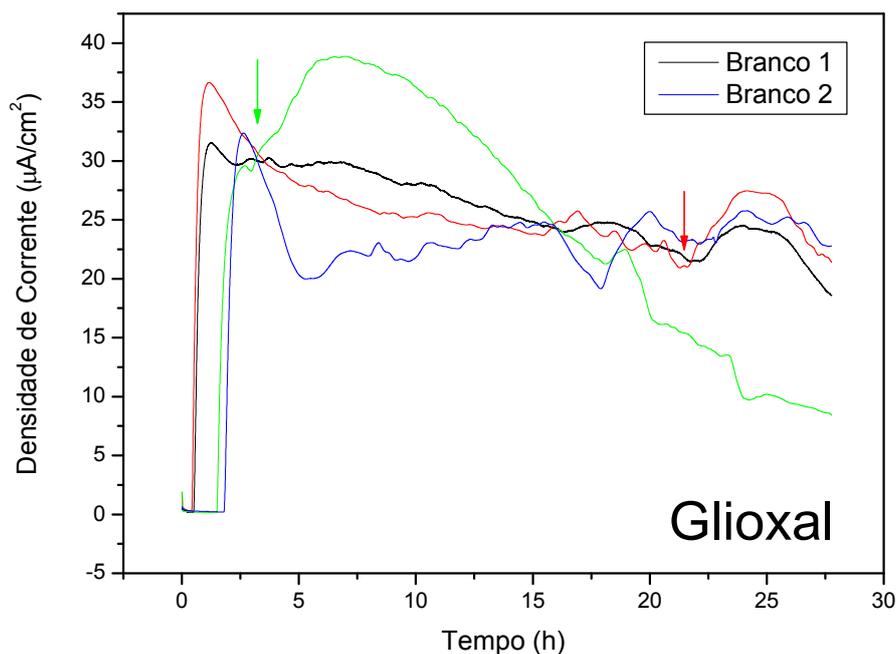


Figura IV.24: Curvas de permeação obtidas nos ensaios realizados com a membrana de paládio e injeção do sequestrante glioxal.

A Figura IV.25 apresenta os resultados dos primeiros ensaios realizados com corpo de prova de aço carbono SAE 1020 com 2,8 mm de espessura. A curva azul foi obtida com a solução que não recebeu o aditivo, a curva preta com a solução que recebeu o produto 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina e a vermelha recebeu o sequestrante comercial a base de triazinana. Nesse caso as injeções foram feitas imediatamente após a transferência da solução para o compartimento catódico. Essa decisão foi tomada devido ao tempo longo de ensaio, associado à instabilidade do H_2S na solução. Esse tempo mais longo para os ensaios com o aço carbono se deve a menor permeabilidade do hidrogênio no mesmo quando comparado com a permeabilidade no paládio.

Resultados de titulação indicaram que nas primeiras 24h ainda haviam cerca de 80ppm de H_2S na solução da célula do ensaio em branco. A análise com papel acetato de chumbo foi realizada para confirmação da ocorrência da reação de sequestro (Figura IV.26). É possível observar claramente o efeito do sequestrante na corrente de permeação (Figura IV.25).

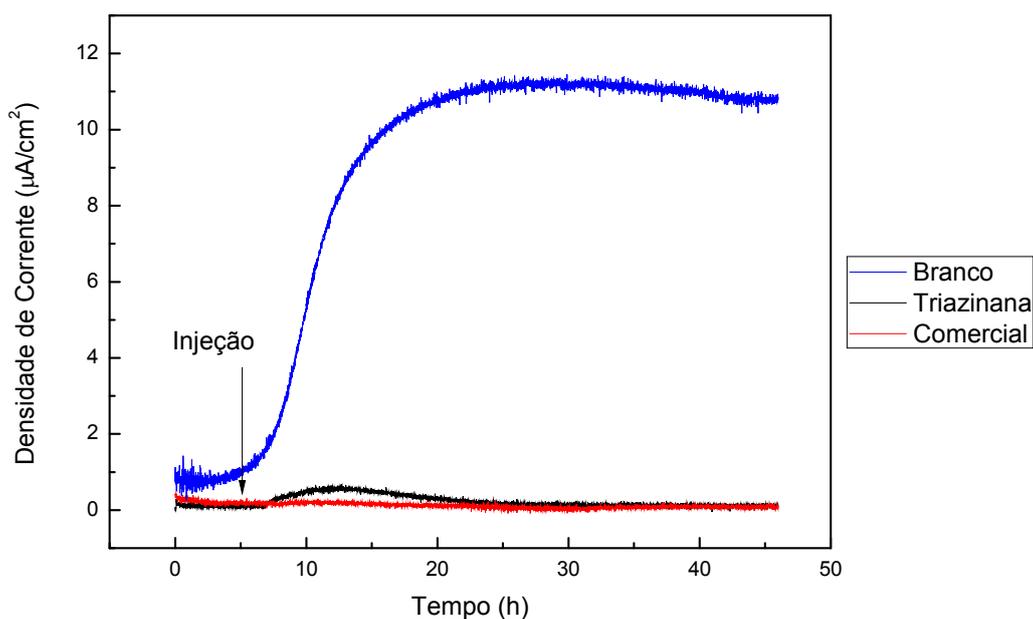
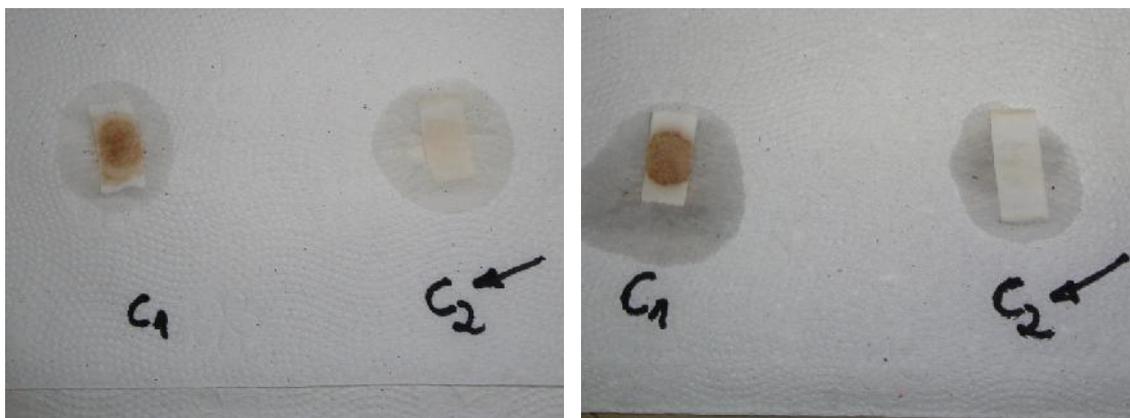


Figura IV.25: Curva de permeação obtida utilizando-se o corpo de prova de aço 1020 na ausência e na presença do aditivo sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina.



(a)

(b)

Figura IV.26: Análises com papel acetato de chumbo que confirmam a ação do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina no decorrer dos ensaios de permeação. C1 corresponde à célula em que não foi feita a adição do produto e C2 a célula que recebeu o aditivo. Amostras retiradas 30 minutos após a injeção (a) e 24 horas após o início do ensaio (b).

As curvas de permeação obtidas com os ensaios realizados com a urotropina e com o glioxal, juntamente com as curvas obtidas nos primeiros ensaios, são apresentadas na Figura IV.27. Os produtos não foram capazes de inibir a permeação conforme ocorreu com a triazinana. Conclui-se que tais sequestrantes apresentam menor

eficiência, o que está de acordo com os resultados obtidos com os ensaios de tração BTD e com dados da literatura (Grahame *et al* (2011)[21] e Nasr-El-Din *et al* (2007) [33]).

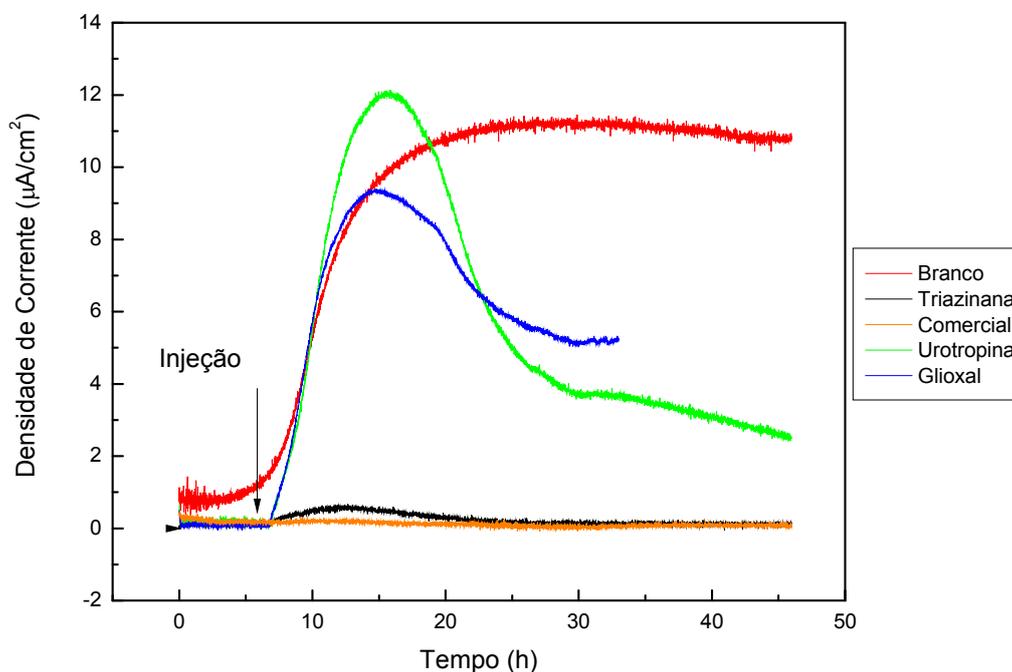


Figura IV.27: Curva de permeação obtida utilizando-se o corpo de prova de aço 1020 na ausência e na presença dos aditivos sequestrantes 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina, Urotropina e gloxal.

Entretanto, apesar da menor eficiência em relação à triazinana, as curvas obtidas com esses dois compostos apresentam perfis diferentes do ensaio em branco. Há um claro decaimento da corrente em um tempo mais curto de ensaio. Tal efeito pode estar relacionado a uma cinética lenta de reação. Segundo Carl *et al.*(2011), as taxas de reação dos sequestrantes a base de aldeídos são baixas quando comparadas com as da triazinana.

É possível observar também que após o decaimento as correntes se estabilizavam em um valor relativamente alto, o que parece estar relacionado com o percentual de H_2S sequestrado. Segundo os resultados obtidos por Grahame *et al.* (2011) [21], a concentração do gloxal necessária para que se obtivesse bons resultados de eficiência era de 30 equivalentes* frente a 1 equivalente necessário para a boa eficiência da triazinana. Acredita-se que a concentração ideal da urotropina seja pouco maior. Segundo Nasr-El-Din *et al.* (2007) [33], esse composto reage em meio ácido liberando formaldeído (Equação IV-1). Os ensaios realizados por Grahame *et al.* (2011)

mostraram a necessidade de uma concentração de 30 equivalentes de formaldeído, frente a 1 equivalente necessário para a boa eficiência da triazinana.

O papel acetato de chumbo apresentou uma coloração clara após 24 horas de ensaio (Figura IV.28), indicando que parte do H₂S havia sido sequestrado. Por inspeção visual foi possível perceber a formação de um precipitado branco no ensaio realizado com a urotropina (Figura IV.29). Acredita-se que seja o produto tritiane produzido segunda a reação (IV.2). Segundo Carl *et al* (2011) esse produto pode precipitar. Essas observações confirmam que a reação de sequestro na presença de urotropina em parte ocorreu e explica o decaimento observado na curva de permeação.

*segundo Grahame *et al*, 2011, 1 equivalente é igual a 1000 micromoles.

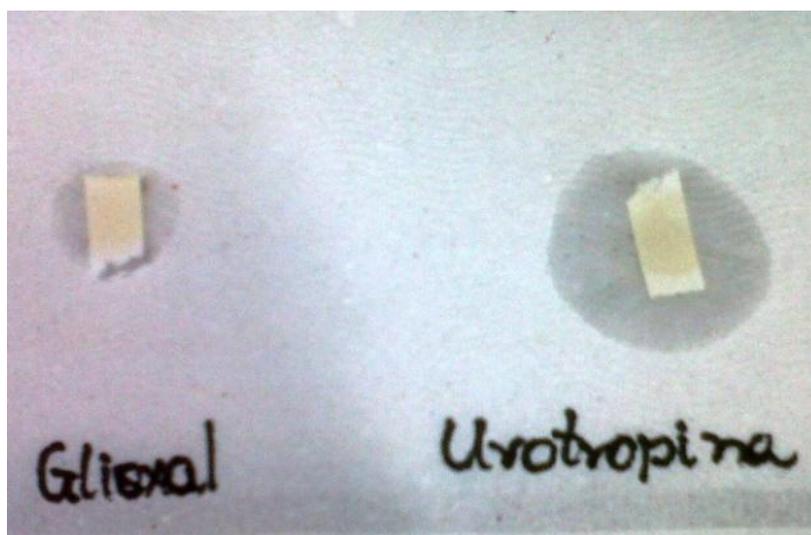
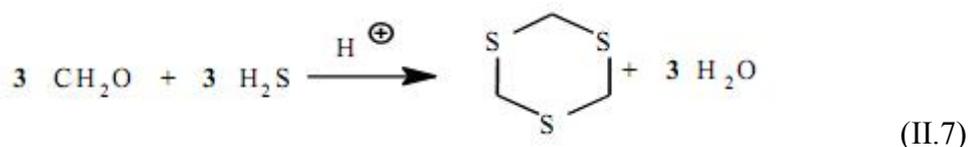
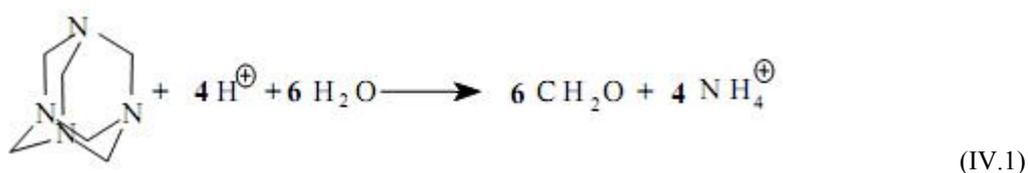


Figura IV.28: Análises com papel acetato de chumbo realizadas durante os ensaios de permeação na presença de glicoxal e urotropina. As alíquotas foram retiradas 24h após o início do ensaio.



Figura IV.29: Solução que recebeu a injeção da urotropina ao final do ensaio. É possível observar um precipitado branco que acredita-se ser a tritiane produzida pela reação do H_2S com o formaldeído.

Acredita-se que o retardo no decaimento das curvas obtidas com o glioal e com a urotropina esteja relacionado a parâmetros cinéticos, enquanto que o valor relativamente alto em que a corrente de permeação se estabilizou após o decaimento deve estar associado ao percentual de H_2S remanescente, que não foi sequestrado.

A Figura IV.30 apresenta os resultados de todas as curvas de permeação de hidrogênio já apresentadas, juntamente com as curvas obtidas com a injeção de glioal e de urotropina na razão de 30 ppm de aditivo para cada ppm de H_2S . É possível observar que houve uma redução significativa nos valores da corrente, confirmando os dados da literatura, que indicavam que em uma concentração maior esses produtos exibiriam uma melhor performance. A solução que recebeu a injeção de urotropina apresentou um aspecto turvo ao final do ensaio, mas não apresentou a formação de sólidos.

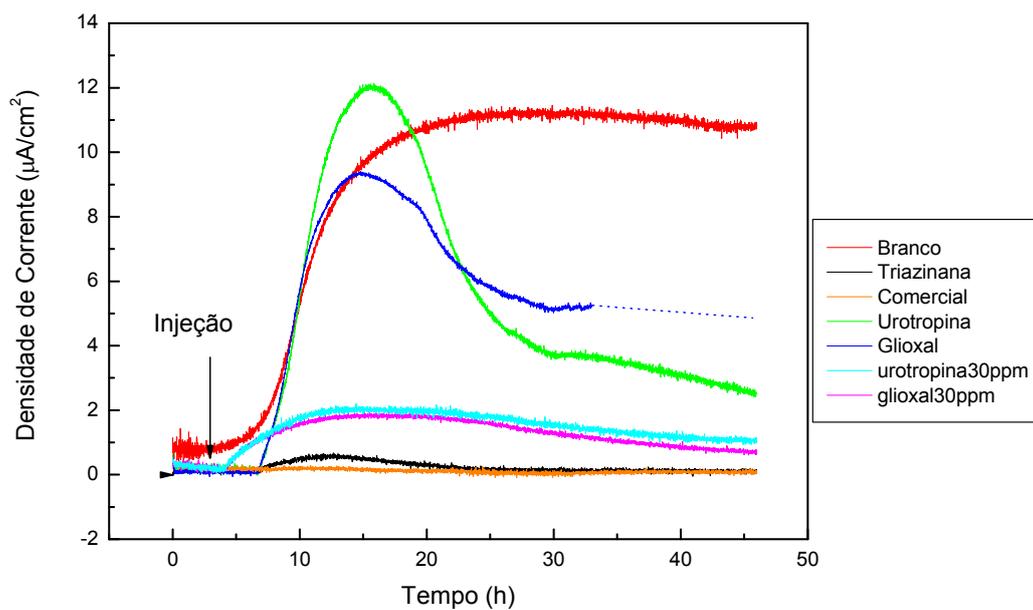


Figura IV.30: Curva de permeação obtida utilizando-se o corpo de prova de aço 1020 na ausência e na presença dos aditivos sequestrantes 1,3,5-tri(2-hidroxi)etil-hexahidro-1,3,5-triazina, Urotropina e glioxal na razão de 1 ppm de aditivo para cada ppm de H_2S , juntamente com as curvas obtidas nos ensaio realizados com a injeção de glioxal e urotropina em uma razão de 30 ppm de aditivo para cada ppm de H_2S .



Figura IV.31: Solução que recebeu a injeção de urotropina na razão de 30/1 (ppm de aditivo/ ppm de H_2S) ao final do ensaio.

Os ensaios realizados com o corpo de prova de aço carbono SAE 1020 com 2,8 mm de espessura apresentaram resultados satisfatórios em todas as condições experimentadas. A corrente de permeação apresentou notável sensibilidade à ação dos agentes sequestrantes. Um estudo mais aprofundado deve ser feito para que se consiga uma melhor interpretação das curvas. Acredita-se que seja possível a determinação de parâmetros cinéticos a partir das mesmas.

V -Conclusões

O método analítico de titulação potenciométrica com nitrato de prata não se mostrou adequado para determinação do teor de H₂S em soluções contendo produtos químicos sequestrantes.

Os ensaios de tração com baixa taxa de deformação (BTD) se mostraram eficazes e com boa reprodutibilidade. Permitiram avaliar indiretamente o efeito de sequestrantes de H₂S sobre a resistência mecânica do aço L-80 1% Cr. Os resultados de desempenho comparativo entre os produtos obtidos estão de acordo com dados da literatura.

O ensaio de permeação de hidrogênio utilizando-se o corpo de prova de paládio com 0,2 mm de espessura não permitiu a obtenção de uma corrente de permeação estável, de modo que se pudesse perceber um claro efeito da presença do aditivo sequestrante no meio reacional. Acredita-se que este efeito esteja relacionado com a formação de um filme que ocorreu na superfície catódica dos corpos de prova durante os ensaios.

A célula de permeação constituída do corpo de prova de aço SAE 1020 com 2,8 mm de espessura apresentou sensibilidade ao efeito do sequestrante e tem potencial de desenvolvimento. Deve-se trabalhar no sentido de determinar as limitações da técnica.

VI -Sugestões para Trabalhos Futuros

- Comparar eficiências obtidas pelas técnicas propostas no presente trabalho com as obtidas pela metodologia convencional, que realiza medidas da concentração de sulfeto a partir de alíquotas retiradas da fase gasosa do sistema, com o auxílio da técnica de cromatografia gasosa.
- Avaliar a influência do CO₂ e do íon Cl⁻ na eficiência dos sequestrantes de H₂S.
- Adaptar as técnicas propostas para realização de ensaios em alta pressão e alta temperatura.

VII -Referências Bibliográficas

- [1] AL-BORNO, A. Y.; RYEL, R. **Solid Formation in H₂S Scavenging and Recent Development**. 7^a Sulfur Recovery Conference. Austin, Texas: GRI. 1995. p. p.24-27.
- [2] AL-DUAILEJ, Y. K.; AL-MUTAIRI, S. H.; AL-HUMAIDAN, A. Y. Evaluation of Triazine-Based H₂S Scavengers for Stimulation Treatments. **Society of Petroleum Engineers, SPE 136915**, Abril 2010. p.1-16.
- [3] AL-HUMAIDAN, A. Y.; NAR-EL-DIN, H. A. Optimization of Hydrogen Sulfide Scavengers Used During Well Stimulation. **Society of Petroleum Engineers, SPE 50765**, Fevereiro 1999. 1-13.
- [4] BAKER PETROLITE. **Hydrogen Sulfide Scavengers**. [S.l.]. 1999.
- [5] BALBI, A. Vazamento de gás mata dois operários em Campos. **O Globo**, 26/01/2001.
- [6] BROWN, R. A.; NORRIS, R. D. Hydrogen Peroxide Reduces Sulfide Corrosion. **Oil and Gas J.**, Setembro 1982. 118.
- [7] CADENA, F.; PETERS, R. W. Evaluation of Chemical Oxidizers for Hydrogen Sulfide Control. **WPCF, Volume 60, N° 7**, Julho 1988. p.1259-1263.
- [8] CARL, W.; ROBERTS, G. New Compounds for Hydrogen Sulfide Scavenging and Iron Sulfide Control. **Society of Petroleum Engineers, SPE 141286**, Texas, 13 Abril 2011.
- [9] CASTILLO, M. et al. H₂S Liquid Scavengers, their Corrosivity Properties and the Compatibility with Others Downstream Processes. **NACE**, 2000, N.00491.
- [10] CASTILLO, M. et al. H₂S Scavengers, Corrosion Inhibitors, Asphaltene Dispersants: Are They Compatible to Minimize Corrosion in Gas Treating Systems? **NACE**, 2001, N.01322.
- [11] DAVIDSON, E.; HALL, J.; TEMPLE, C. A New Iron-Based, Environmentally Friendly Hydrogen Sulfide Scavenger for Drilling Fluids. **Society of Petroleum Engineers, SPE 84313**, Setembro 2004. p.229-234.
- [12] DEVANATHAN, M.A.V. e Z. STACHURSKI The Adsorption and Diffusion of Electric Hydrogen in Palladium, **Proceedings of the Royal Society of London**, 270, pp 90, 1962.

- [13] EYLANDER, J. G. R. et al. The Development of Low-Sour Gas Reserves Utilizing Direct-Injection Liquid Hydrogen Sulphide Scavengers. **Society of Petroleum Engineers, SPE 71541**, Outubro 2001. 1-14.
- [14] FERREIRA, R. J.; PONCIANO, J. A.; MELLO JOIA, C. J. B. **Avaliação da Fragilização pelo Hidrogênio do Aço API C110 Utilizado na Indústria do Petróleo**. 22^o CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador - Bahia: [s.n.]. 19 a 21 de agosto de 2002.
- [15] FILKINS, C. Manganese Treated Zeolites: Uses and Restrictions in Conditioning Problem Water. **Water Technology**, p. p.42-53, 1983.
- [16] FISHER, K. S.; LEPPIN, D.; JAMAL, A. Process Engineering for Natural Gas Treatment Using Direct-Injection H₂S Scavengers. **GasTIPS**, p. p.12-17, 2003.
- [17] FORAL, A. J.; AL-UBAIDI, B. H. **Evaluation of H₂S Scavenger Technologies**. [S.l.]. 1995.
- [18] FORERO BALLESTEROS, A. **Avaliação da Resistência à Corrosão sob Tensão e Susceptibilidade à Fragilização por Hidrogênio de Juntas Soldadas Circunferenciais de Aço API X-80**. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2009.
- [19] GARRETT, R. L. et al. Chemical Scavengers for Sulfides in Water-Base Drilling Fluids. **Society of Petroleum Engineers, SPE 7499**, Junho 1979. p.787-796.
- [20] GOODMAN, L. S.; GILMAN, G. A. **As Bases Farmacológicas da Terapêutica**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1987.
- [21] GRAHAME, N. T.; RON, M. The Laboratory Evaluation and Optimization of Hydrogen Sulphide Scavengers Using Sulphur Specific Flame Photometric Gas Chromatography. **Society of Petroleum Engineers, SPE 140401**, 13 Abril 2011.
- [22] HOUGHTON, J. E.; BUCKLIN, R. W. **Non-regenerable H₂S Scavenger Update**. 44th Annual Laurence Reid Gas Conditioning Conference. Norman, Oklahoma: [s.n.]. 1994.
- [23] HOWELL, J.; WARD, M. B. The Use of Acrolein as a Hydrogen Sulfide Scavenger in Multiphase Production. **Society of Petroleum Engineers, SPE 21712**, Abril 1991. p.727-736.
- [24] J. NAGL, G. **Removing H₂S from Gas Streams**. [S.l.]. 2001.

- [25] KISSEL, C. L. et al. Factors Contributing to the Ability of Acrolein to Scavenge Corrosive Hydrogen Sulfide. **Society of Petroleum Engineers, SPE 11749**, Outubro 1985. p.647-655.
- [26] KNUDSEN, B. L. et al. Toward Zero Environmental Impact of the Produced Water. **Society of Petroleum Engineers, SPE 83994**, Setembro 2003. 1-6.
- [27] KNUDSEN, B.; F. MO, A. **Use of H₂S Scavenger for Onshore Applications**. [S.l.]. 2002.
- [28] KNUDSEN, B.; TJELLE, S.; LINGA, H. A New Approach Towards Environmentally Friendly Desulfurization. **Society of Petroleum Engineers, SPE 73957**, Março 2002. p.1-8.
- [29] LEPPIN, D. Natural Gas Production: Performance of Commercial Technology for Removing Small Amounts of Hydrogen Sulfide. **Society of Petroleum Engineers, SPE 29743**, Março 1995. 523-533.
- [30] MAGALHÃES, A. A. O.; BONFIM, A. L. C. **Pré-Qualificação de Sequestrantes de H₂S para injeção em Poços de Petróleo**. INTERCORR. Fortaleza, Ceará: ABRACO. 2010.
- [31] MAINIER, F. B.; ROCHA, A. D. A. **H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: [s.n.]. 2003.
- [32] MORAES, F. D.; BASTIAN, F. L.; J.A., P. Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-S31803 steels in a low H₂S concentration environment. **Corrosion Science**, p. 1325 - 1335, 2004.
- [33] NARS-EL-DIN, H. A. et al. Development and Field Application of a New Hydrogen Sulfide Scavenger for Acidizing Sour-Water Injectors. **Society of Petroleum Engineers, SPE 106442**, Fevereiro 2007. p.2-10.
- [34] NORMA N-2458: Água - Determinação de Sulfeto e Mercaptans por Potenciometria. **Norma Petrobras**, 2003.
- [35] ORIONE, G. P. Análise das propriedades antioxidantes das oximas 3-(fenil hidrazona) butano-2-ona e butano-2,3-dionatiosemicarbazona. **Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Coppe**, 2008.
- [36] PARKINS, R.; HENTHORNE, M. Some Aspects of Stress Corrosion Crack Propagation in Mild Steel. **Corrosion**, p. 357-369, 1966.
- [37] PONCIANO, J. A.; VENTIN, F. F. **Estudo Comparativo de Soluções Empregadas como Oxidantes em Ensaios de Permeação de Hidrogênio**

- pela Técnica de Devanathan.** 22^o CONBRASCORR – Congresso Brasileiro de Corrosão. Salvador – Bahia: [s.n.]. 19 a 21 de agosto de 2002.
- [38] PREUS, M. W.; LEE, E. S.; KISSEL, C. L. Chemical Mitigation of Corrosion by Chlorine Dioxide in Oilfield Waterfloods. **Materials Performance**, 1985. p.24.
- [39] RAMIRES, E. C. Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glioxal reforçadas com fibras naturais. **Tese de Doutorado - Instituto de Química de São Carlos**, 2010.
- [40] RAMIRES, E. C. et al. Biocompósitos de Matriz Glioxal-Fenol Reforçada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2010.
- [41] REIFFENSTIEN, R. J. Toxicology of H₂S. **Pharmacology Toxicology**, p. p.109-34, 1992.
- [42] SALMA, T. Effect of Carbon Dioxide on Hydrogen Sulfide Scavenging. **Society of Petroleum Engineers, SPE 59765**, Abril 2000. p.523-533.
- [43] SALMA, T.; HERRMANN, D. T.; YELVERTON, E. K. Hydrogen Sulfide Removal from Sour Condensate Using Non-Regenerable Liquid Sulfide Scavengers: A Case Study. **Society of Petroleum Engineers, SPE 71078**, Maio 2001. p.1-5.
- [44] SITZ, C. D.; BARBIN, D. K.; HAMPTON, B. J. Scale Control in a Hydrogen Sulfide Treatment Program. **Society of Petroleum Engineers, SPE 80235**, Fevereiro 2003. 1-9.
- [45] TRAHAN, D. O.; MANNING, W. P. **Batch Gas Sweetening Process**. Liquid Redox Sulfur Recovery Conference. Austin, Texas: [s.n.]. 1992. p. p.4-6.
- [46] TUNG, N. P.; HUNG, P. V.; TIEN, H. D. Study of Corrosion Control Effect of H₂S Scavengers in Multiphase Systems. **Society of Petroleum Engineers, SPE 65399**, Fevereiro 2001. 1-7.
- [47] VOGEL, A. I.; AL, E. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 5a. ed, 1992.
- [48] WILSON, D. R. Hydrogen Sulphide Scavengers: Recent Experience in a Major North Sea Field. **Society of Petroleum Engineers, SPE 36943**, Outubro 1996. p.613-621.