

ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H₂S EM PETRÓLEO DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO

Natália de Aquino Portela

Dissertação de Mestrado em Química

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Dezembro de 2011.

NATÁLIA DE AQUINO PORTELA

ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H₂S EM PETRÓLEO DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Síntese e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki.

VITÓRIA

2011

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

P864e Portela, Natália de Aquino, 1986-
Estudo de sequestrantes de H₂S em petróleo do Estado do Espírito Santo / Natália de Aquino Portela. – 2011.
124 f. : il.

Orientador: Milton Koiti Morigaki.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Sulfeto de hidrogênio. 2. Petróleo. 3. Infravermelho. 4. Potenciometria. 5. Raios X. 6. Sequestrantes de H₂S. I. Morigaki, Milton Koiti, 1955-. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Estudo de Sequestrantes de H₂S em Petróleo do Estado do Espírito Santo

Natália de Aquino Portela

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 02/12/2011 por:

Prof. Dr. Milton Koiti Morigaki - Orientador, UFES

Profa. Dra. Ana Brígida Soares, IFES

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, UFES

Prof. Dr. Marcos Benedito José Geraldo de Freitas, UFES

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Vitória, dezembro de 2011

À minha família, papai, mamãe,

Bruno e Mariana.

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fortaleza, que me guia e me abençoa em todo meu caminho.

Minha família, meu porto seguro, papito, mamãe, Bruno e Mariana.

Ao meu orientador Milton, por ter tido além da tarefa de me orientar, me fazer crescer pessoalmente e profissionalmente.

Aos professores da banca.

Ao professor Eustáquio pelo apoio, oportunidade e momentos de descontração.

À Cristina Sad, pelos ensinamentos e incentivo e presença, sempre.

Ao Carlos Fraga pela ajuda e momentos de amizade, à Maristela por momentos de sabedoria e incentivo.

À equipe LABPETRO pelo apoio, ajuda e convivência, em especial uns membros indispensáveis para o trabalho: Guilherme Dalmaschio, Júlia Tristão, Rayelli, Mariana Motta e Emanuelle. Agradeço também às amigas Manoela, Verônica, Suzy e Keroly pela presença e ajuda durante o trabalho.

À Majorie, minha grande amiga, minha grande companheira.

Aos estagiários do LABPETRO, e a Renata Ronchi.

Aos meus amigos que não conviveram comigo no LABPETRO, mas fizeram um papel importante fora da universidade, me apoiando e consolando nos momentos difíceis, Mary, Pedrita, Samantha, Teté, Karina e Patrick, pela grande amizade.

A Margareth e Tia Cristina pelos momentos maternos que precisei quando estava longe de mamãe.

Ao Daniel, Helen e Janaína pela convivência diária.

Finalmente, aos companheiros de curso Eloilson e Deyvison e aos professores Marcos, Fátima, Sandra, Pedro e Eloi que me acrescentaram muito durante o tempo em que passamos juntos.

*“Eu passei um tempo andando no escuro,
procurando não achar as respostas
Eu era a causa e a saída de tudo
E eu cavei como um túnel meu caminho de volta.”*
Leoni.

RESUMO

A presença de compostos contaminantes no óleo bruto é um desafio para indústria do petróleo, e diversos e abrangentes os problemas gerados pela presença desses compostos como os de enxofre, principalmente H_2S . As consequências atingem a saúde humana, causam danos ambientais e econômicos. As companhias de petróleo utilizam vários métodos de remoção desse gás, sendo a injeção de sequestrantes de H_2S uma das atuais alternativas para o tratamento. Tendo em vista a exposição desses problemas e a variedade de procedimentos e produtos comerciais com a finalidade de eliminar ou diminuir o teor de enxofre no petróleo, torna-se indispensável o estudo de tratamentos para a remoção do H_2S no óleo cru, e a necessidade de uma atenção maior na escolha de produtos sequestrantes de H_2S com a viabilidade de testes em escala laboratorial. Por meio de estudos laboratoriais, pode-se planejar melhorias que serão aplicadas à produção, como a escolha de produtos mais eficazes. Portanto, o presente trabalho teve como objetivos o teste de eficiência de captura de H_2S por composições sequestrantes de H_2S , relacionar algumas propriedades desses produtos, como a densidade, viscosidade dinâmica, pH, condutividade elétrica, cor e o espectro de infravermelho com a correspondente eficiência de captura do sulfeto. Observou-se que algumas propriedades dos sequestrantes, como a condutividade elétrica e densidade não se correlacionam com o teor de sulfeto que o sequestrante captura no óleo bruto. Traçou-se, um perfil de sequestrantes que foram mais eficientes para os testes propostos, tanto no teor de captura de sulfeto, que foram os sequestrantes mais básicos e mais viscosos, quanto na quantidade de resíduo de enxofre que permanece no petróleo após um processo de lavagem que foram os sequestrantes a base de triazinas. Utilizou-se, também ferramenta de análise multivariada nos dados dos infravermelhos dos sequestrantes de H_2S onde foram encontrados intervalos no espectro onde os sequestrantes mais se correlacionam possuindo bandas nesses intervalos que caracterizam tipos de ligações frequentes nas formulações dos sequestrantes.

Palavra Chave: Sequestrantes de H_2S , petróleo, sulfeto de hidrogênio.

ABSTRACT

The presence of contaminant compounds in the crude oil is a challenge for petroleum industry, and diverse and comprehensive the problems caused by the presence of compounds such as sulfur, especially H₂S. The consequences affect human health, environmental and economic damage. Petroleum companies use various methods of removal of this gas, and injecting a H₂S scavenger it's a actual alternative treatment. In order to exhibit such problems and the variety of commercial products and procedures in order to eliminate or reduce the sulfur content in the crude oil, it is essential to the study treatment for the removal of H₂S in the crude oil, and the need for attention greater in choice of products scavenger H₂S with the feasibility of laboratory scale tests. Through laboratory studies, can plan improvements that will be applied to production, such as choosing more efficient products. Therefore, this study aimed to test the efficiency of capture of H₂S by compositions of H₂S scavengers, list some properties of these products, such as density, dynamic viscosity, pH, electrical conductivity, color and infrared spectrum with the corresponding efficiency capture of the sulfide. It was observed that some properties of scavengers, such as electrical conductivity and density does not correlate with the sulfide content capture the scavenger in the crude oil. Was traced out on a profile of scavenger that have been most effective for the proposed tests, both in capturing the sulfide content, which have been sequestering the most basic and viscous residue and the amount of sulfur remaining in the oil after a process of washing were the triazine-based scavengers. Was used, as well tool multivariate analysis on data from the infrared H₂S scavengers intervals which were found in the spectrum where the scavenger having bands best correlates these ranges that characterize types of common bonding in the formulations of scavengers.

Keyword: H₂S scavenger, crude oil, hydrogen sulfide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Hidrocarbonetos saturados (a) parafinas (b) isoparafinas.....	21
Figura 2: Compostos naftênicos.....	22
Figura 3: Compostos aromáticos.....	22
Figura 4: Compostos sulfurosos.....	23
Figura 5: Compostos nitrogenados.....	24
Figura 6: Compostos oxigenados.....	24
Figura 7: (a) Asfalteno (b) Resina	26
Figura 8: Compostos de enxofre presentes no petróleo.....	29
Figura 9: Corrosão por H ₂ S em água de formação.....	34
Figura 10: Reação da acroleína com o H ₂ S.....	48
Figura 11: Reação da triazina com H ₂ S.....	49
Figura 12: Derivada (a) e potencial (b) da curva de titulação potenciométrica.....	51
Figura 13: Curvas de titulação de enxofre em petróleo.....	53
Figura 14: Fluorescência de um átomo de enxofre.....	55
Figura 15: Transições eletrônicas que ocorrem na fluorescência por raios-X.....	56
Figura 16: Esquema de obtenção do espectro de fluorescência por raios-X para o átomo de ferro.....	57
Figura 17: Espectrômetro de fluorescência por raios-X.....	57
Figura 18: Espectrômetro de fluorescência por raios-X de comprimento de onda dispersivo.....	58
Figura 19: Representação da ATR.....	61
Figura 20: Protótipo do sistema experimental utilizado no trabalho.....	68
Figura 21: Protótipo do sistema experimental com frasco lavador 1 contendo a mistura sequestrante/óleo e frasco lavador 2 contendo solução de NaOH 5mol/L.....	70
Figura 22: Titulador potenciométrico automático marca Metrohm.....	73
Figura 23: Analisador de Enxofre Total de marca HORIBA.....	74
Figura 24: Montagem da célula de amostra.....	75
Figura 25: Preenchimento da célula de amostra.....	75
Figura 26: Fechamento da célula de amostra.....	76
Figura 27: Espectrômetro de infravermelho de marca Bomem.....	77
Figura 28: Acessório de ATR do espectrofotômetro infravermelho.....	77

Figura 29: Densímetro e viscosímetro digital Anton Paar.	78
Figura 30: pH-metro Metrohm.	79
Figura 31: Condutivímetro.	80
Figura 32: Potenciômetro Metrohm, modelo 836.	81
Figura 33: Sistema Experimental de produção e lavagem de H ₂ S para os testes propostos.	85
Figura 34: Gráfico dos sequestrantes pelo teor de sulfeto capturado (ppm).	92
Figura 35: Gráfico dos sequestrantes pelo teor de sulfeto capturado, destacando os diferentes fabricantes.	93
Figura 36: Comportamento dos teores de sulfeto capturado com aumento da concentração do sequestrante.	96
Figura 37: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pela densidade de cada sequestrante.	97
Figura 38: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pela viscosidade dinâmica de cada sequestrante.	98
Figura 39: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH de cada sequestrante.	99
Figura 40: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH de cada sequestrante, destacando os grupos formados.	100
Figura 41: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH de cada sequestrante.	101
Figura 42: Espectro de Infravermelho em transmitância dos sequestrantes 5 e 27.	103
Figura 43: Espectro de Infravermelho em transmitância dos sequestrantes 46 e 47.	104
Figura 44: Espectro de Infravermelho em transmitância dos sequestrantes 2, 11, 31 e 44.	105
Figura 45: Espectro de Infravermelho em transmitância do sequestrante 32. ...	106
Figura 46: Gráfico do teor de sulfeto capturado pelo teor de enxofre que permaneceu após o processo de lavagem.	107
Figura 47: Gráfico do Teor de sulfeto que permaneceu no óleo pelo teor de água do sequestrante.	109
Figura 48: Gráfico do teor de sulfeto capturado pelo teor de água do sequestrante.	110

Figura 49: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H ₂ S.	111
Figura 50: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H ₂ S.	111
Figura 51: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H ₂ S.	111
Figura 52: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H ₂ S.	112
Figura 53: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H ₂ S.	112
Figura 54: Gráfico dos sequestrantes com coloração maior que zero pela cor. ...	113
Figura 55: Espectro de infravermelho em absorvância dos sequestrantes sobrepostos.....	114
Figura 56: Gráfico dos scores para o intervalo 3 relacionando as PCs 1, 3 e 5.	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do petróleo de acordo com °API.....	20
Tabela 2: Análise elementar de óleo cru típico (% em peso).	21
Tabela 3: Classificação de petróleos segundo o teor de enxofre.	34
Tabela 4: Toxicidade do sulfeto de hidrogênio.....	33
Tabela 5: Resultados da análise elementar do sulfeto ferroso.....	86
Tabela 6: Teores e porcentagens de sulfeto capturados na calibração.	87
Tabela 7: Caracterização do petróleo utilizado no trabalho.	88
Tabela 8: Resultado dos teores de sulfeto capturado pelos sequestrantes.	89
Tabela 9: Resultado das porcentagens de sulfeto capturado pelos sequestrantes.	90
Tabela 10: Repetições dos teores de sulfeto capturado.	94
Tabela 11: Tabela das porcentagens de sulfeto capturado variando a concentração do sequestrante.....	95
Tabela 12: Resultados dos teores de sulfeto que permaneceram após processo de lavagem do óleo.	102
Tabela 13: Teores de água dos sequestrantes.	108
Tabela 14: Resultado do pH, condutividade elétrica, viscosidade dinâmica e densidade dos sequestrantes.....	124

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

DEA – Dietanolamina

DQUI – Departamento de Química

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

IFES – Instituto Federal do Espírito Santo

LABPETRO – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo

PC – *Principal Component*

PCA – *Principal Component Analysis*

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

PPB – Partes por Bilhão

PPM – Partes por Milhão

R^2 – Coeficiente de Correlação Linear

RMSECV – Raiz Quadrada dos Erros Médios de Validação Cruzada

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

UOP – *Universal Oil Products*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – PETRÓLEO	19
1.1 Petróleo	19
1.2 Constituintes do Petróleo.....	20
1.2.1 Parafinas e Isoparafinas.....	21
1.2.2 Naftenos.....	21
1.2.3 Aromáticos	22
1.2.4 Compostos Sulfurados.....	23
1.2.5 Compostos Nitrogenados.....	23
1.2.6 Compostos Oxigenados	24
1.2.7 Compostos Metálicos	25
1.2.8 Resinas e Asfaltenos.....	25
CAPÍTULO 2 - ENXOFRE NO PETRÓLEO	27
2.1 Tipos de compostos de Enxofre geralmente presentes no Petróleo.....	28
2.1.1 Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S).....	30
2.2 Classificação do petróleo de acordo com o teor de enxofre	34
2.3 Problemas relacionados à presença do Enxofre no Petróleo	35
2.5 Processos de diminuição e eliminação do enxofre em frações de petróleo	37
2.5.1 Tratamento Caústico	38
2.5.2 Tratamento Merox.....	39
2.5.3 Tratamento Bender	40
2.5.4 Tratamento DEA.....	41
2.5.5 Hidrotratamento (HDT).....	42
CAPÍTULO 3 - TRATAMENTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO PETRÓLEO BRUTO	44
3.1 Sequestrantes de H ₂ S em Petróleos	45
CAPÍTULO 4 - MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS	50

4.1 Titulação potenciométrica	50
4.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X	53
4.3 Espectroscopia no Infravermelho	59
CAPÍTULO 5 - ANÁLISE MULTIVARIADA: QUIMIOMETRIA	62
CAPÍTULO 6 – OBJETIVOS	65
6.1 Objetivos gerais	65
6.2 Objetivos específicos	65
CAPÍTULO 7 – METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	66
7.1 Otimização do sistema.....	67
7.2 Calibração do sistema	68
7.3 Testes de eficiência de captura do gás H ₂ S pelos Sequestrantes.....	69
7.3.1 Medidas potenciométricas.....	70
7.3.2 Preparo do solvente de titulação	71
7.3.3 Padronização da solução de nitrato de prata alcoólico 0,0100 mol/L ..	71
7.3.4 Determinação de H ₂ S em solução de NaOH	71
7.3.5 Determinação de H ₂ S na mistura sequestrante/petróleo	71
7.4 Teste de eficiência variando a concentração do sequestrante	71
7.5 Teste de resíduo de enxofre no óleo	72
7.6 Aparelhagem	73
7.6.1 Determinação do H ₂ S na mistura sequestrante/óleo e na solução aquosa de NaOH (Potenciômetro).....	73
7.6.2 Determinação do Enxofre Total nas misturas sequestrante/óleo após o processo de lavagem	73
7.6.3 Espectro de Infravermelho dos Sequestrantes	76
7.6.4 Determinação das viscosidades e das densidades dos sequestrantes	77
7.6.5 Determinação do pH dos sequestrantes	78
7.6.6 Determinação da condutividade elétrica dos sequestrantes	79

7.6.7 Determinação do Teor de água nas amostras de sequestrantes pelo método de Karl Fischer	80
7.7 Análise por componentes principais (PCA).....	82
CAPÍTULO 8 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
8.1 Otimização do sistema.....	84
8.2 Calibração do Sistema Experimental.....	85
8.3 Cálculos dos teores de H ₂ S capturados pelos sequestrantes	88
8.4 Teste de eficiência variando a concentração do sequestrante	94
8.5 Testes de densidade e viscosidade dinâmica dos sequestrantes puros	96
8.6 Determinação do pH dos sequestrantes.....	98
8.7 Condutividade dos Sequestrantes	101
8.8 Teste de resíduo de Enxofre no óleo.....	101
8.9 Análise por Componentes principais (PCA).....	113
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
ANEXO.....	124

CAPÍTULO 1 – PETRÓLEO

1.1 Petróleo

A palavra petróleo é derivada das palavras latinas, *petra* e *oleum*, que significam literalmente óleo de pedra (THOMAS, 2001). Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o petróleo é definido como “uma mistura de hidrocarbonetos em seu estado natural” e de acordo com a PETROBRAS como “uma mistura de hidrocarbonetos produzidos pela ação da natureza, que vem sendo formado a milhões de anos através da decomposição do material orgânico depositado no fundo de antigos mares e lagos”.

Independente da origem do petróleo, sua composição elementar não varia muito sendo que as diferentes propriedades físico-químicas dos óleos, como exemplo a densidade, são determinadas por suas classes de hidrocarbonetos constituintes, e suas proporções e distribuição em função do ponto de ebulição do óleo. O termo *petróleo leve* normalmente designa aquele que contém alta proporção de constituintes de baixo ponto de ebulição, enquanto que o *petróleo pesado* apresenta uma composição mais complexa, uma vez que é constituído, em sua maior parte, de compostos com ponto de ebulição elevado, maior quantidade de estruturas aromáticas e de compostos contendo heteroátomos (MELLO, 2007).

Com a descoberta do petróleo, surgiram também inúmeras teorias sobre sua origem e composição, porém, atualmente, sabe-se que a teoria mais aceita é que o mesmo é de origem orgânica tendo principalmente, a combinação dos átomos de carbono e hidrogênio, entre outros. O óleo pode ser encontrado nas rochas de bacias sedimentares, sendo originado pela decomposição da matéria orgânica depositada no fundo de mares e lagos, que ao longo dos anos sofreu transformações químicas devido à ação de alguns fatores, tais como temperatura, pressão, e a atuação de bactérias na ausência de oxigênio.

O petróleo bruto apresenta algumas características tais como, ser oleoso, inflamável e geralmente menos denso que a água, com cheiro característico e coloração variada, desde o negro ao castanho-claro. O estado físico do óleo depende de sua

composição e da temperatura, quando este possui uma mistura de hidrocarbonetos com uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso (gás natural) e quando a mistura contém moléculas orgânicas maiores seu estado físico pode variar de líquido a sólido, sendo este último, as ceras.

O petróleo não é apenas uma das principais fontes energéticas utilizadas pelo homem, seja na indústria, aquecimento ou transporte, ele é de suma importância em nossa sociedade, tal como está atualmente organizada. Além de ser a principal fonte energética utilizada pelas indústrias e pelos meios de transporte, é também matéria-prima para as indústrias petroquímicas, sendo utilizado na manufatura de inúmeros bens de consumo (RIAZI, 2005).

Os petróleos são classificados, em termos de *leves* ou *pesados*, de acordo com seu °API. O grau API, criado pelo *American Petroleum Institute*, é uma forma de expressar a densidade do petróleo através de um índice adimensional, Equação 1. A escala API varia inversamente com a densidade, ou seja, quanto maior a densidade, menor o grau API, e, portanto, mais pesado é o óleo (ULLER, 2007).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d(60/60)} - 131,5 \quad (1)$$

Os valores de °API definidos pelo setor de abastecimento da PETROBRAS para classificação dos petróleos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação do petróleo de acordo com °API.

Petróleo	°API	Densidade 20/40 °C
Extra-Leve	> 40,0	< 0,821
Leve	40,0 – 33,0	0,821 – 0,857
Médio	33,0 – 27,0	0,857 – 0,889
Pesado	27,0 – 19,0	0,889 – 0,937
Extra-Pesado	19,0 – 15,0	0,937 – 0,962
Asfáltico	< 15,0	> 0,962

Fonte: GUIMARÃES (2004).

1.2 Constituintes do Petróleo

O petróleo, quando extraído no campo de produção, é chamado óleo cru e dependendo da rocha reservatório de onde o mesmo foi extraído pode apresentar

características diferentes (THOMAS, 2001). As percentagens, em peso, dos elementos que compõem o petróleo encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Análise elementar de óleo cru típico (% em massa).

Elemento	Composição (%)
Hidrogênio	11-14
Carbono	83-87
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-2
Metais	Até 0,3

Fonte: THOMAS (2001).

Os constituintes do petróleo podem ser separados em dois grupos: os hidrocarbonetos e os não hidrocarbonetos. Destes grupos, os principais componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados e aromáticos, e os não hidrocarbonetos, a exemplo dos ácidos naftênicos, resinas e asfaltenos (SZKLO e ULLER, 2008).

1.2.1 Parafinas e Isoparafinas

De fórmula geral, C_nH_{2n+2} , os alcanos são os hidrocarbonetos de cadeia linear (parafinas), ou ramificada (isoparafinas). As parafinas possuem em seus compostos apenas carbonos primários e secundários enquanto as isoparafinas possuem pelo menos um carbono terciário e/ou quaternário, Figura 1 (RIAZI, 2005). Os petróleos encontrados no Brasil têm sido predominantemente de base parafínica.

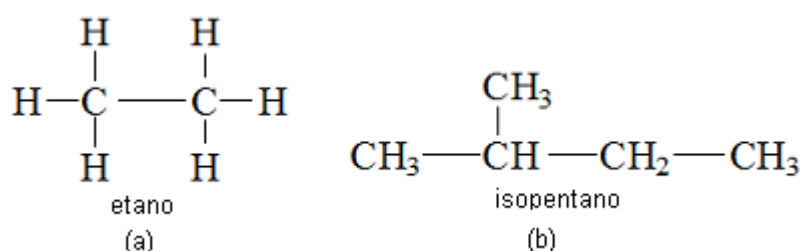


Figura 1: Hidrocarbonetos saturados (a) parafinas (b) isoparafinas.

1.2.2 Naftenos

Os cicloalcanos ou naftenos são hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n} podendo conter uma ou mais cadeias cíclicas. Os compostos naftênicos encontrados, normalmente, no petróleo cru são derivados do ciclopentano e do

ciclohexano, Figura 2. São conhecidos na indústria de petróleo como naftênicos, devido à sua presença ocorrer a partir da fração denominada nafta (RIAZI, 2005; WINTER, 2007).

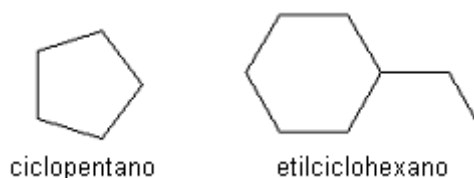


Figura 2: Compostos naftênicos.

1.2.3 Aromáticos

Os aromáticos são uma importante série de hidrocarbonetos encontrados em quase todos os petróleos do mundo. São, normalmente, o segundo maior grupo de compostos existentes nos óleos, podendo seu conteúdo variar de 20 a 45 % em peso para a maior parte dos petróleos crus. Os compostos aromáticos são hidrocarbonetos cíclicos insaturados com ligações duplas carbono-carbono. São derivados da molécula de benzeno (C_6H_6) e podem ocorrer na forma de mono e poli-aromáticos, variando de 1 a 5 o número de anéis benzênicos (RIAZI, 2005; WINTER, 2007). Alguns exemplos de compostos aromáticos estão mostrados na Figura 3.

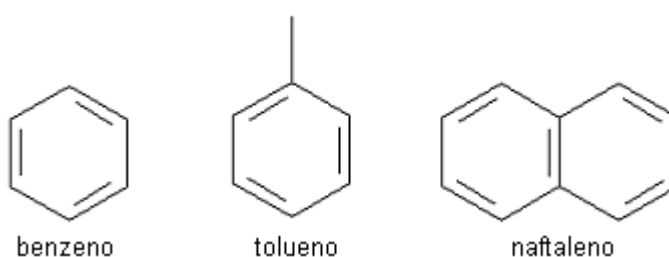


Figura 3: Compostos aromáticos.

Além dos hidrocarbonetos que conferem as características desejadas nos derivados, o petróleo contém os chamados não hidrocarbonetos, responsáveis por efeitos indesejáveis nos produtos do petróleo. Esta classe engloba as substâncias contaminantes – compostos que contém enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais – e os asfaltenos e as resinas, que apesar de conterem altas concentrações de heteroátomos em sua composição, não são considerados contaminantes, pois são os principais constituintes do asfalto e de óleos combustíveis pesados. A ocorrência

dos contaminantes no petróleo é variável, de forma geral, eles tendem a apresentar maiores teores nas frações mais pesadas (LOPES, 2008).

1.2.4 Compostos Sulfurados

O enxofre é o heteroátomo mais abundante nos compostos constituintes do petróleo e pode estar presente neste e em seus derivados na forma de enxofre livre dissolvido, sulfeto de hidrogênio ou como compostos organoenxofre: tiofenos, mercaptanas, sulfatos alquílicos, sulfetos, dissulfetos, ou sulfóxidos (RIAZI, 2005). A concentração total de enxofre no petróleo varia amplamente dentro dos limites de 0,1 a 3 % (m/m) dependendo da origem do óleo, sendo encontrados também teores de até 8,0 % em areias betuminosas. Alguns tipos de compostos sulfurosos encontrados no petróleo são mostrados na Figura 4.

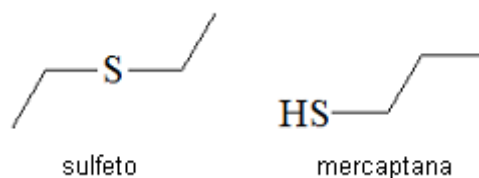


Figura 4: Compostos sulfurosos.

São diversos e abrangentes os problemas gerados pela presença de compostos de enxofre no petróleo e em seus derivados. Suas conseqüências atingem desde a saúde humana, causando danos relacionados ao agravamento de doenças respiratórias, como a asma; passam pelo âmbito dos danos ambientais, gerando poluição e ocorrência de chuvas ácidas; e interferindo, por fim, no processamento do petróleo, devido ao envenenamento de catalisadores e corrosão das tubulações e equipamentos da refinaria, e na qualidade do produto final obtido. Derivados com altos teores de enxofre possuem menor poder de queima e podem provocar formação de depósitos em motores (SPEIGHT, 2002).

1.2.5 Compostos Nitrogenados

O teor de nitrogênio na maioria dos petróleos é muito baixo, não excedendo 0,1 % em peso. Em alguns óleos crus pesados, no entanto, o teor de nitrogênio pode chegar a até 2,0 % (m/m) (RIAZI, 2005). Os compostos nitrogenados aparecem no

óleo cru na forma de heterocíclios simples, como exemplo a piridina, ou em estruturas mais complexas como no caso das porfirinas, ambos exemplificados na Figura 5.

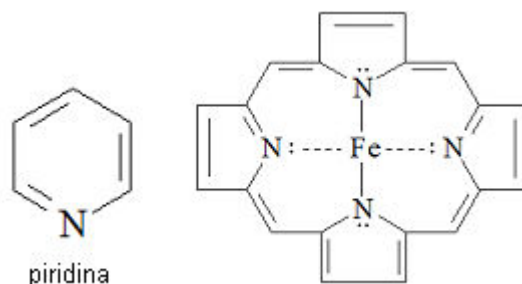


Figura 5: Compostos nitrogenados.

Os compostos nitrogenados no óleo aumentam sua capacidade de reter água em emulsão e tornam instáveis os produtos do refino, formando gomas e envenenando catalisadores. A presença destes compostos nos combustíveis também é danosa, visto que propiciam o aumento das emissões de poluentes, como os óxidos de nitrogênio (ULLER, 2007).

1.2.6 Compostos Oxigenados

Os compostos oxigenados são normalmente encontrados no petróleo na forma de ácidos, porém, também podem aparecer como fenóis, cresóis, cetonas e ésteres, Figura 6. A concentração de oxigênio no petróleo varia entre 0,05 e 1,5 % (m/m) (RIAZI, 2005).

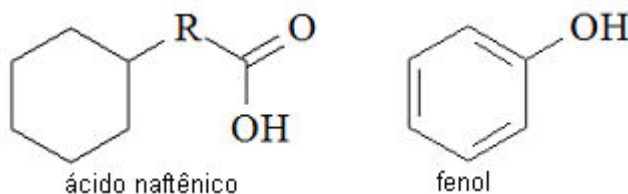


Figura 6: Compostos oxigenados.

Os ácidos carboxílicos presentes no petróleo representam um grande problema para processamento do mesmo devido ao seu efeito corrosivo em linhas de transferência (de massa e de calor), nas seções de entrada e refluxo de colunas (à pressão atmosférica e a vácuo) e nos condensadores das unidades de destilação das refinarias (CAMPOS, 2005).

1.2.7 Compostos Metálicos

No petróleo bruto são encontrados diversos metais, sendo que alguns dos mais abundantes são sódio, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, vanádio e níquel. Eles estão presentes tanto como sais inorgânicos, a exemplo dos cloretos de sódio e magnésio, quanto na forma de compostos organometálicos, tais como o níquel e vanádio que são encontrados em estruturas porfirínicas. Embora os metais sejam encontrados nos óleos em quantidades traço, partes por milhão (ppm) e partes por bilhão (ppb), a sua presença é extremamente prejudicial e estes devem, se possível, ser completamente removidos.

Alguns dos problemas causados pelos metais no setor de processamento do petróleo ocorrem devido à presença de sais de cloreto de cálcio e magnésio. Estes são responsáveis pela estabilização de emulsões e pelo processo de corrosão resultante da formação de ácido clorídrico durante o processamento do óleo. Além disso, níquel e vanádio são os principais responsáveis pelo envenenamento de catalisadores utilizados nos processos catalíticos das refinarias (HATCH e MATAR, 2001).

Outros problemas relacionados à presença destes constituintes podem ser citados, como a formação de depósitos de cinzas nos rotores de turbinas a gás devido à utilização de combustível contendo vanádio e deterioração de fornos utilizados no refino devido à presença, principalmente, de vanádio e sódio, que reagem com o revestimento de fornos (tijolos refratários) diminuindo o ponto de fusão destes materiais (PEREIRA, 2007).

1.2.8 Resinas e Asfaltenos

Os asfaltenos e as resinas são moléculas policíclicas de alta massa molar, alta relação carbono/hidrogênio e presença significativa de enxofre, oxigênio e nitrogênio em sua estrutura, sendo que estes contaminantes podem representar até, aproximadamente, 7 % em peso da massa molecular dos asfaltenos e das resinas. A estrutura básica desses compostos são semelhantes, mas estes se diferem pelo tamanho de suas moléculas, Figura 7 (GUIMARÃES, 2004; ULLER, 2007).

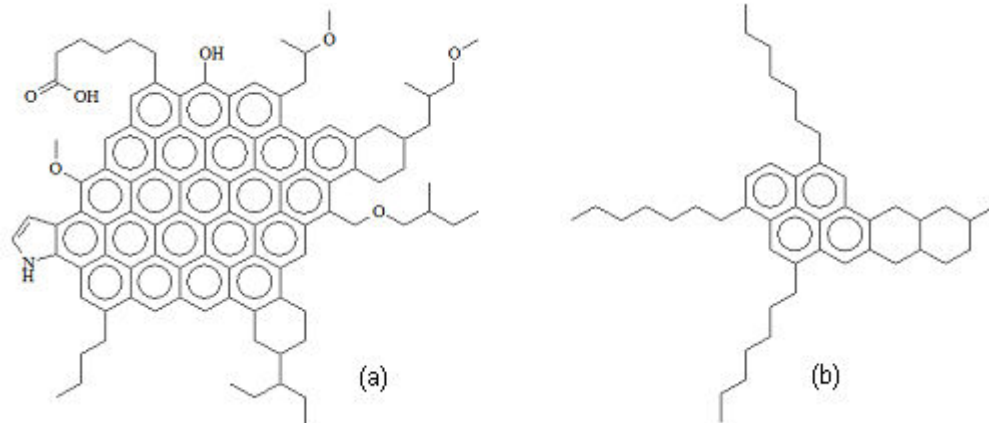


Figura 7: (a) Asfaltano (b) Resina

A presença abundante de resinas e asfaltenos em óleos resulta na alteração de suas propriedades físico-químicas como a densidade específica e a viscosidade. Diversos problemas, durante as operações envolvidas na produção e processamento do petróleo, podem ser relacionados aos asfaltenos, tais como, deposição nos dutos e equipamentos, formação e estabilização de emulsões e espumas e formação de coque, entre outros (WINTER, 2007).

CAPÍTULO 2 - ENXOFRE NO PETRÓLEO

A indústria do petróleo enfrenta a cada dia novos desafios tecnológicos, que envolvem desde a produção de óleo em ambientes extremos até o desenvolvimento de novas rotas de refino e a melhoria sustentável da qualidade do produto final. Atualmente, não se pode pensar em desenvolvimento sem pensar nas conseqüências que este terá para o meio ambiente além de problemas sociais e de saúde que uma atividade empreiteira pode ocasionar para população. Em vista disso, novas normas e especificações são impostas pelos governos e a autoridades ambientais no intuito promover uma produção com o desenvolvimento sustentável em relação ao petróleo. O que se tem mudado, por exemplo, é a exigência pela diminuição dos teores de enxofre no petróleo e nos seus derivados, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

A ANP é o órgão regulador das atividades que integram a indústria do petróleo e estabelece, mediante portarias publicadas no Diário Oficial da União (DOU), especificações para a comercialização em todo território nacional de alguns produtos obtidos do petróleo. Dentre estas especificações, o teor de enxofre é um parâmetro requisitado e seus limites superiores nos produtos de petróleo são estabelecidos. Ilustrando este fato, as gasolinas automotivas devem possuir, no máximo, 0,12% (m/m) (Gasolina Comum Tipo A) e 0,10% (m/m) (Gasolina Comum Tipo C) de enxofre (ANP, 2001). Recentemente, a ANP (na Data: 14/09/2011) instituiu que a partir de 2012 o Diesel S1800 será substituído pelo Diesel S500 em alguns estados do Brasil, sendo o Diesel S1800 e o S500 com teores de enxofre limite de 1800 mg/Kg e 500 mg/Kg, respectivamente.

Por meio de caracterizações laboratoriais podem-se planejar melhorias que serão aplicadas a produção. Uma delas é o estudo de maneiras de eliminação ou diminuição do conteúdo de enxofre no petróleo bruto, que se insere o presente trabalho.

A formação dos compostos de enxofre está diretamente ligada à própria formação do petróleo. O enxofre é utilizado pelas plantas para produzir uma substância orgânica que passa à cadeia alimentar, e, ao sofrer decomposição retorna à água como sulfato. Parte da matéria orgânica oriunda da produção vegetal, que inclui compostos de enxofre, entra em sedimentos aquáticos, que, sob condições

geológicas específicas, irão se converter em carvão e petróleo, respectivamente. Nesses depósitos orgânicos, o sulfato presente na água sofre diversas transformações, sendo ele responsável pela origem das diferentes espécies que contém enxofre, inclusive as que estão presentes no petróleo, como o H_2S . (ODUM et. al., 1987). Portanto, a geração natural do gás está relacionada a ambientes geológicos diversos nos quais estejam associados os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações.

Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do H_2S nos campos de petróleo e gás natural, destacam-se: o bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos contendo enxofre.

Além disso, outro mecanismo de produção de compostos sulfurados está relacionado com a própria extração do óleo que é acompanhada de uma significativa produção de água, chamada de água de produção, que compõe a maior parte do rejeito da indústria petrolífera. Quanto mais tempo um campo de petróleo for explorado, maior a sua produção de água (VIEIRA, 2003), devido ao mecanismo de recuperação secundária de poços através da injeção de vapor de água, sendo tal água rica em nutrientes e em microorganismos, o que provoca o aumento da quantidade de gás sulfídrico nos campos petrolíferos (SCHIAVO, 2006).

2.1 Tipos de compostos de Enxofre geralmente presentes no Petróleo

Os compostos sulfurados presentes no petróleo podem ocorrer na forma de sulfeto de hidrogênio (H_2S), mercaptanas (a), tiofenóis (b), cicloalcanotióis (c), tiofenos (d), benzotiofenos (e), alquilbenzotiofenos (f), de acordo com a Figura 8, podendo ainda, apresentar-se na forma de enxofre elementar.

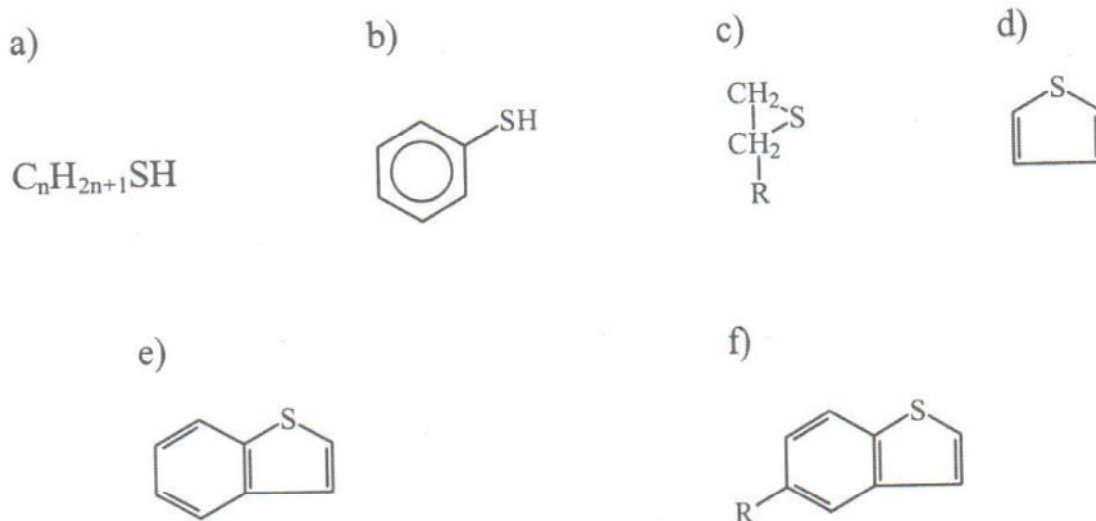


Figura 8: Compostos de enxofre presentes no petróleo.

Fonte: RIAZI (2005).

As concentrações e os tipos de compostos de enxofre são variáveis de acordo com as características de cada petróleo, sendo que a estabilidade e a complexidade destes compostos aumentam nos derivados mais pesados do óleo. A concentração de enxofre está associada com a presença de compostos de alto peso molecular e aromáticos, ou seja, as frações com alto teor de moléculas aromáticas ou com elevados pontos de ebulição, podendo-se citar compostos que apresentam anéis tiofênicos e estruturas condensadas, normalmente apresentam teores consideráveis de enxofre, enquanto que nas frações de baixo ponto de ebulição, predominam, preferencialmente, estruturas alifáticas (MELLO, 2007).

Os teores de enxofre variam, também, de acordo com o tempo de exploração do poço de petróleo, ou seja, poços mais recentes são normalmente mais ricos em enxofre, tendo o teor de enxofre total gradativamente diminuído devido à degradação de compostos sulfurados instáveis, principalmente os não-tiofênicos (SCHULZ et al., 1999).

Durante o processamento dos petróleos, moléculas de H_2S presentes, tendem a se concentrar nas frações mais leves, devido ao seu baixo peso molecular. Frações com pontos de ebulição mais altos contêm, relativamente, mais os outros tipos de compostos de enxofre e estes compostos possuem peso molecular mais elevado.

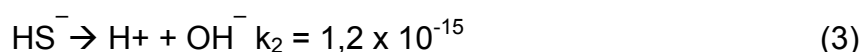
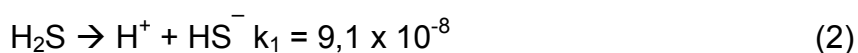
Alguns dos compostos sulfurados sofrem reações térmicas em temperaturas relativamente baixas. No caso do enxofre elementar, em temperaturas próximas a

150 °C, em ambiente redutor ou na presença de hidrogênio, inicia-se a evolução de H₂S. Acima de 260 °C, alguns compostos orgânicos de enxofre de peso molecular intermediário também podem liberar H₂S. No entanto, compostos de enxofre organicamente ligados, de estruturas condensadas e elevado peso molecular, não reagem nem mesmo quando altas temperaturas são aplicadas nos processos de tratamento (MELLO, 2007).

Petróleos com mais de 0,5% m/m de enxofre, geralmente requerem maior processamento que aqueles com menor teor. Embora o termo “ácido” ou “azedo” (do inglês, *sour*) inicialmente tenha sido usado para referir-se aos petróleos que continham elevada quantidade de H₂S, independente do teor de enxofre total, o termo é atualmente empregado para designar qualquer petróleo que tenha um teor de enxofre alto o suficiente que necessite um processamento especial. Os processamentos do petróleo para remoção dos compostos de enxofre são necessários devido aos graves problemas de corrosão associados à presença destes compostos e aos grandes impactos ambientais provenientes da emissão desregrada de compostos de enxofre provenientes de fontes antropogênicas (SPEIGHT, 2002).

2.1.1 Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar. É bastante inflamável e sua temperatura de auto-ignição é de 260°C, enquanto o limite de baixa explosividade é da ordem de 4,3% no ar (em volume). É parcialmente solúvel em água formando as espécies químicas HS⁻ (sulfeto ácido) e S²⁻ (sulfeto) conforme mostram as reações a seguir:



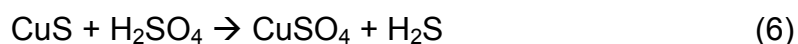
O Sulfeto de Hidrogênio é um contaminante presente nos fluidos produzidos em campos de petróleo e gás, podendo estar presente naturalmente no reservatório ou ocorrer após o início da produção do campo, desde pequenas quantidades até altas concentrações (MAINER, 2003).

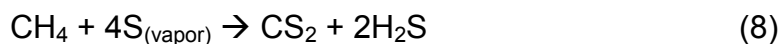
A origem do H₂S pode ser tanto geológica devido à decomposição térmica de compostos de enxofre presentes nas rochas dos reservatórios, como também tem sido geralmente associadas às operações de recuperação secundária, que envolve a injeção de água do mar. Suspeita-se da possibilidade dos poços produzirem o H₂S por atividade microbiológica, mais precisamente por bactérias redutoras de sulfato, tal fenômeno é denominado *souring*, ou acidificação biogênica de reservatório (MAGALHÃES, 2010).

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

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

Nos segmentos industriais, segundo Mainer (2003) a procedência do H₂S é conhecida, geralmente, é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc. As reações apresentadas a seguir representam alguns processos de geração de H₂S em diversos segmentos industriais:





Conforme referido, a geração de H_2S ocorre em diversos segmentos e sua ação tóxica nos seres humanos é conhecida desde o século XVIII, entretanto, passados tantos anos, ainda ocorrem casos de intoxicações inclusive com grande número de mortes. Por outro lado, a agressividade também é avaliada nos contatos com materiais e equipamentos industriais, resultando, na maioria das vezes, em deteriorações ou fraturas de materiais ferrosos com conseqüências catastróficas.

Alguns aspectos sobre a toxidez do sulfeto serão abordados neste trabalho devido a sua relevante importância.

O sulfeto de hidrogênio devido a sua toxidez é capaz de irritar os olhos e/ou atuar no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar um ser humano em questão de minutos.

Quando se respira, o H_2S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sangüínea. Rapidamente o sistema de proteção oxida o H_2S , transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sangüínea. Mas também pode reagir com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de sensibilidades importantes na vida do homem. Entretanto, à medida que concentração de H_2S aumenta rapidamente, o organismo não consegue oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H_2S age no centro nervoso do cérebro que comanda a respiração, resultando na paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar e a pessoa acaba morrendo por asfixia.

Apesar do seu odor característico e desagradável, o H_2S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, que é devido à fadiga do sistema olfatório sensível pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função.

Considerando os aspectos tóxicos do H_2S , é importante que todo pessoal envolvido nos diversos segmentos industriais e as comunidades próximas às instalações industriais estejam suficientemente informadas sobre os riscos apresentados na Tabela 4, bem como estejam adequadamente treinadas para, em caso de

emergência, prestar a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual como máscaras com filtros especiais para H₂S e/ou com suprimento portátil de ar (oxigênio) estejam prontamente disponíveis.

Tabela 3: Toxicidade do sulfeto de hidrogênio.

Toxicidade do H ₂ S	
0,13 ppm	Odor perceptível mínimo
4,60 ppm	Odor facilmente detectável, moderado
10 ppm	Início de irritação ocular
27 ppm	Odor forte e desagradável
100 ppm	Tosse, irritação ocular, perda de olfato após 2-5 minutos
200-700 ppm	Conjuntivite marcante (inflamação ocular), irritação do trato respiratório após uma hora de exposição
500-700 ppm	Perda de consciência e possibilidade de morte em 30 minutos a uma hora
700-1000 ppm	Inconsciência rápida, morte

Fonte: MAINER (2003).

O Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (Occupational Safety and Health Administration) - registra, 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 mortes ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo.

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 São Paulo (1996) informou 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.

O H₂S ocorrido em diversos segmentos industriais tem deixado um rastro de intoxicações, evacuações rápidas de bairros residenciais próximos às unidades industriais e também corrosão (Figura 9) e fraturas de equipamentos industriais, resultando em vazamentos de gases corrosivos, tóxicos, inflamáveis, explosões, incêndios e em última conseqüência, mortes de operários e de pessoas comuns alheias a toda conjuntura que envolve, direta ou indiretamente, o sulfeto de hidrogênio (MAINER, 2003).

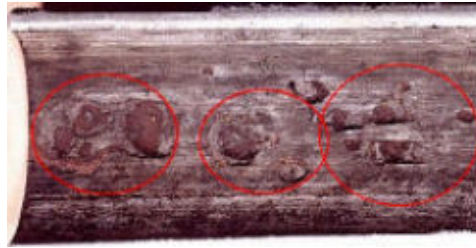


Figura 9: Corrosão por H₂S em água de formação.
Fonte: MAINER (2003).

Embora o gás CO₂, também presente na produção do óleo, possa provocar corrosão uniforme ou localizada muito severa aos ácidos, a corrosão localizada pelo H₂S pode ser ainda mais severa, podendo causar Corrosão sob Tensão. A Corrosão sob Tensão é caracterizada pela formação de trincas, o que favorece a ruptura do material. Praticamente não se observa perda de massa, o que é comum nos outros tipos de corrosão, assim o material permanece com bom aspecto até que a fratura ocorra (MENDEZ, 2009).

2.2 Classificação do petróleo de acordo com o teor de enxofre

Atualmente, existem várias formas de classificação do petróleo, cada uma com objetivos distintos e parâmetros físicos e químicos diferentes. Dentre elas, existe uma, proposta por Tissot e Welte (1978 apud, GUIMARÃES; PINTO; FILIPAKIS, 2008), fundamentada no teor de enxofre no petróleo que agrupa os diferentes tipos de petróleo de acordo com a porcentagem em massa de enxofre presente no mesmo, Tabela 3.

Tabela 4: Classificação de petróleos segundo o teor de enxofre.

Tipo de petróleo	Teor de enxofre no óleo
Parafínicos	
Parafínicos-naftênicos	< 1%
Naftênicos	
Aromáticos intermediário	> 1%
Aromáticos asfálticos	
Aromáticos naftênicos	Geralmente < 1%

Fonte: GUIMARÃES, PINTO E FILIPAKIS (2008).

Os petróleos que apresentam teores de enxofre inferiores a 1% (%m/m), são classificados como baixo teor de enxofre (BTE) e usualmente conhecidos como “óleo doce” (*sweet*), enquanto que os óleos que apresentam teores superiores a 1%

(%m/m) são classificados como alto teor de enxofre (ATE) e conhecidos como “óleo ácido”(sour).

2.3 Problemas relacionados à presença do Enxofre no Petróleo

Problemas relacionados à presença de enxofre no óleo possuem uma grande abrangência de situações indesejáveis que podem ocorrer nas etapas de extração do óleo e do gás, durante o transporte, em operações de refino e, também, na estocagem dos produtos finais.

Um dos principais problemas associados à presença de enxofre no petróleo e seus produtos é a geração de óxidos de enxofre (SO_x), que são lançado na atmosfera desequilibrando o ciclo do enxofre na natureza, devido à queima de combustíveis fósseis.

As fontes que emitem compostos de enxofre para a atmosfera podem ser naturais ou antropogênicas. Segundo Martins e Andrade (2002), os compostos de enxofre entram na atmosfera em grande parte através da atividade humana, principalmente na forma de SO_2 . As principais fontes antropogênicas de emissão deste gás são a queima de combustíveis fósseis, como carvão e petróleo, e as atividades industriais, tais como o refino do petróleo, indústria de cimento, metalurgia, enquanto que a atividade vulcânica é a principal fonte responsável pelas emissões naturais de SO_2 .

Decorrente de diversos processos de oxidação das espécies de SO_2 na troposfera, as principais consequências para o ambiente correspondem ao aumento de acidez da fase aquosa (ocorrência de chuvas ácidas, que envolvem todos os processos de deposição úmida: chuva, orvalho, neblina e neve) e à formação de sulfato particulado no aerossol atmosférico. Como consequências têm-se prejuízos ecológicos, tais como danos à flora e fauna, os econômicos como aos materiais de construção. Além dos danos ambientais expostos, as chuvas ácidas provocam desde a destruição de plantas em áreas florestais, erosão de superfícies à destruição de patrimônios históricos.

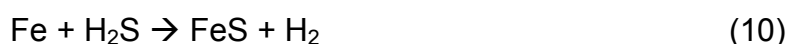
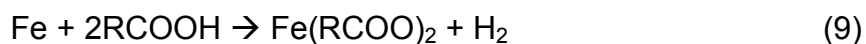
Os compostos sulfurados são responsáveis pelo caráter corrosivo dos produtos de petróleo e envenenamento de catalisadores dos processos de transformação. O

impacto econômico gerado pelos compostos de enxofre no petróleo estende-se desde o armazenamento, processamento, transporte e o mais importante, à qualidade do combustível gerado.

Em produtos acabados, a presença de compostos de enxofre é prejudicial, contribuindo para o caráter corrosivo dos mesmos. Na gasolina, por exemplo, compostos de enxofre promovem a corrosão de partes do motor e pistões, acúmulo de depósitos, além de retardar o desempenho de conversores catalíticos. Enxofre livre apresenta corrosividade similar a sulfetos, dissulfetos e tiofenos. As mercaptanas causam a corrosão do cobre na presença de ar. No caso do diesel, a presença de compostos de enxofre aumenta o desgaste do motor, contribui para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões, que podem causar diversas avarias nos veículos e emissão de particulados. Para os combustíveis de uso industrial, tais como os óleos lubrificantes, um alto conteúdo de compostos de enxofre pode reduzir a resistência à oxidação e aumentar a deposição de sólidos (MELLO, 2007).

Outro fator problemático associado à presença de enxofre no petróleo é a influência que este exerce sobre o processo de corrosão por acidez naftênica. Segundo Parisotto (2007) um problema muito conhecido no processamento do petróleo é a corrosão associada aos compostos ácidos presentes no petróleo. Os ácidos naftênicos presentes no petróleo são os principais responsáveis pelo processo de corrosão, no entanto, a sua atividade corrosiva é diretamente influenciada pela presença de enxofre no petróleo.

Um mecanismo aceito para a corrosão por ácidos naftênicos está descrito nas reações a seguir:



A reação (9) produz o ferro dissolvido no petróleo, a reação (10) inibe a produção de ferro dissolvido e a reação (11) elimina a quantidade de ferro dissolvido em solução (YÉPEZ, 2005).

Estima-se que para o enxofre formar essa camada protetora o petróleo tem que apresentar em torno de 2 – 3% de enxofre total. Portanto, um petróleo com alto número de acidez naftênica e baixo conteúdo de enxofre parece ser mais corrosivo em altas temperaturas do que um petróleo com o mesmo conteúdo de ácidos naftênicos e alto conteúdo de enxofre. O agravamento da acidez ocorre quando existe um teor de sulfeto elevado e a acidez naftênica é regenerada, representada da equação (11) (PARISOTTO, 2007).

O processo corrosivo inicia-se nos materiais ferrosos em temperaturas que variam de 260 a 500 °C. O H₂S gerado com o aquecimento do petróleo reage com a superfície do aço formando um filme de sulfeto que pode agir como protetor ou contribuir para o aumento das taxas de corrosão. De acordo com a concentração dos compostos de enxofre, eles podem: inibir, auxiliar ou não afetar a corrosão por acidez naftênica. O sulfeto de hidrogênio e mercaptanas são muito reativos frente ao ferro; já os tiofenos são pouco reativos; por sua vez, os sulfóxidos são responsáveis por aumentar o processo de corrosão, uma vez que sua presença previne a formação de camadas protetoras sobre o ferro (LAREDO, 2004).

A preocupação com o meio ambiente está provocando o surgimento de leis mais rígidas na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, as quais restringem fortemente o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis têm uma importante contribuição na poluição atmosférica em grandes centros urbanos. A legislação dos países desenvolvidos, como os Estados Unidos da América e alguns países europeus, em 2006, limitaram o teor de enxofre a 15 e 10 ppm, respectivamente. No Brasil, a legislação definiu a redução do teor de enxofre no diesel metropolitano para 50 ppm desde de 2009 (AGUIAR, 2007).

2.5 Processos de diminuição e eliminação do enxofre em frações de petróleo

Um tratamento químico em um processo industrial é necessário quando há impurezas nos produtos, para remoção ou diminuição destas, no intuito de se ter um material dentro dos padrões do mercado.

Conforme o tratamento químico, em particular adotado em algum processo industrial, é possível conseguir um ou mais dos seguintes objetivos:

- ✓ Melhoramento da coloração;
- ✓ Melhoramento do cheiro;
- ✓ Remoção de composição indesejável;
- ✓ Remoção de gomas e resinas;
- ✓ Melhoramento da estabilidade ao ar e a luz.

Destes objetivos, na produção de petróleo, a remoção do enxofre e o melhoramento da estabilidade são os fatores que determinam, em geral, o tratamento a ser utilizado. Com a descoberta de que os conversores catalíticos provocam a emissão de vapores de ácido sulfúrico das descargas de automóveis dentre vários fatores problemáticos do enxofre, desenvolveu-se certa pressão para eliminar ou reduzir o teor de enxofre nos combustíveis para motores (SHREVE, 1997).

A presença de compostos de enxofre, em especial, do gás sulfídrico na indústria do petróleo tem sido um desafio para as companhias petroleiras, tendo visto que estes influenciam diretamente em problemas de corrosão em dutos e equipamentos, além de gerar problemas de saúde e danos ao meio ambiente.

Na tentativa de remover ou alterar a concentração de impurezas nos produtos de petróleo, de forma a obter um produto comercializável, é usualmente necessário um tratamento químico. Os tratamentos que serão descritos abaixo, geralmente, são utilizados para o controle do teor de enxofre nas refinarias, ou seja, já nos derivados do petróleo.

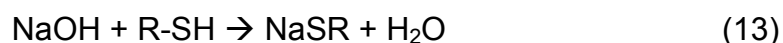
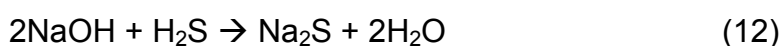
2.5.1 Tratamento Caústico

Segundo Mariano (2005) este tratamento consiste na utilização de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH), ou hidróxido de potássio (KOH), para “lavar” uma determinada fração de petróleo. Dessa forma, é possível eliminar compostos ácidos de enxofre de baixos pesos moleculares, tais como H_2S e mercaptanas (R-SH), por isso, é aplicado somente às frações leves do petróleo como: gás combustível, GLP e

naftas. Também podem eliminar outros compostos ácidos que possam estar presentes no óleo.

Tem como característica marcante o elevado consumo de soda cáustica, o que leva a um elevado custo operacional, sendo assim este tratamento, geralmente, não é utilizado quando o teor de enxofre é relativamente alto.

As reações do processo cáustico, apresentadas abaixo, geram sais solúveis na solução de soda, que são retirados da fase hidrocarboneto em vasos decantadores.



Após o processo de “lavagem” as duas fases (aquosa e oleosa) são separadas por densidade. A fase oleosa deixa o decantador pelo topo, enquanto que a solução cáustica é descartada pelo fundo. Esse processo pode ser feito mais de uma vez.

2.5.2 Tratamento Merox

É um tratamento mais moderno e baseia-se na extração cáustica das mercaptanas presentes nos derivados, que posteriormente são oxidados a dissulfetos ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. Processo adotado para que se obtenha uma regeneração da soda cáustica, visando à economia do NaOH utilizado no tratamento cáustico.

O tratamento Merox pode ser aplicado a frações leves (GLP e nafta) e intermediárias (querosene e diesel). Utiliza um catalisador organometálico (ftalocianina de cobalto) em leito fixo ou dissolvido na solução cáustica, de forma a extrair as mercaptanas dos derivados e oxidá-las a dissulfetos.

As reações são promovidas pelo catalisador organometálico que pode estar em um leito fixo (quando a carga é mais pesada) ou dissolvido na solução da soda cáustica (quando a carga é mais leve). Inicialmente ocorre uma lavagem cáustica, a fim de

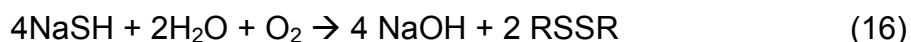
que sejam eliminados o H₂S e outros componentes ácidos indesejáveis. Tais compostos, se não forem retirados podem formar compostos estáveis com a soda na seção de extração. Nesta etapa, o tempo de contato da carga com a solução cáustica é relativamente pequeno e deste modo não ocorre absorção das mercaptanas.

A carga segue, então para a torre de extração, onde ocorre a remoção das mercaptanas. A presença do catalisador e o maior tempo de contato garantem a ocorrência das reações desejadas. A carga penetra pelo fundo da torre escoando em contra-corrente com a solução cáustica. No contato com as duas fases as mercaptanas são removidas ao sofrerem a seguinte reação:



A solução de soda sai pelo fundo da torre de extração, reúne-se com a corrente que foi recuperada no decantador, é aquecida e recebe uma injeção de ar comprimido e é enviada para uma torre de oxidação onde ocorre sua regeneração.

Na torre, os mercaptídeos de sódio que foram gerados na primeira reação são oxidados e a soda é recuperada, segundo a reação:



Após a etapa de regeneração a mistura de soda, ar e dissulfetos são separados. O excesso de ar sai pelo topo e pelo fundo sai a soda regenerada que é recolhida e novamente enviada para a torre de extração, fechando o circuito do processo (MARIANO, 2005).

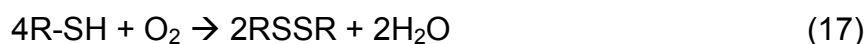
2.5.3 Tratamento Bender

Desenvolvido com o objetivo de melhorar a qualidade do querosene de aviação e para ser aplicável a frações intermediárias do petróleo, o tratamento Bender é essencialmente um processo de adoçamento para redução da corrosividade. Consiste na transformação de mercaptanas corrosivas em dissulfetos menos agressivos, por meio de oxidação catalítica em leito fixo em meio alcalino, com

catalisador à base de óxido de chumbo convertido a sulfeto (PbS) na própria unidade.

No início do processo a carga é aquecida e misturada com a soda cáustica formando uma emulsão, após a passagem por uma válvula misturadora. A emulsão segue, então, por um precipitador onde é submetida a um campo elétrico de 20000 V que promove a quebra e conseqüentemente a separação das fases cáustica e orgânica. A solução cáustica acumula-se no fundo do vaso e pelo topo sai a carga de óleo. Esta etapa tem como objetivo remover compostos ácidos tais como fenóis e H₂S, que podem interferir no processo.

Após a etapa de lavagem, a carga é dividida em duas correntes. A de menor vazão é enviada para uma torre absorvedora de enxofre, recheada com este mesmo elemento. Conforme atravessa a torre ela absorve o enxofre necessário para as reações e se reúne com a corrente principal. Após o teor de enxofre ser absorvido a carga recebe injeção de ar comprimido e penetra no fundo do reator Bender. No interior do reator existe um leito fixo de catalisador que promove as reações de adoçamento desejadas. Próximo ao reator é injetada uma solução de soda cáustica de modo a manter o meio reacional alcalino. Assim as reações que ocorrem no reator são:



O efluente do reator deixa o mesmo pelo topo e recebe uma injeção de água de processo, que remove a soda cáustica do produto. A mistura resultante segue para um vaso que é um precipitador e promove a separação (MARIANO, 2005).

2.5.4 Tratamento DEA

O processo é baseado na capacidade de soluções de etanolaminas, como a dietanolamina (DEA), de solubilizar seletivamente o H₂S. O tratamento é um processo específico para remoção de gás sulfídrico de frações gasosas do petróleo, principalmente aquelas provenientes de unidades de craqueamento.

O tratamento é obrigatório em unidades de craqueamento catalítico em função do alto teor de H_2S presente no gás combustível gerado.

Soluções de etanolaminas têm a propriedade de se combinar com o H_2S , formando produtos estáveis em temperaturas próximas a ambiente. Os produtos formados ao serem submetidos ao aquecimento se decompõem e regeneram a solução original, liberando o gás anteriormente absorvido, que pode ser enviado para uma unidade de recuperação de enxofre. Tomando-se como exemplo uma carga de GLP ácida, esta vinda da coluna de fracionamento penetra próximo ao fundo de uma torre de extração. Ao mesmo tempo, no topo da torre, é injetada a solução de dietanolamina (DEA) proporcionando um escoamento contracorrente dentro da torre. O GLP tratado deixa a torre de extração pelo topo e é enviado para a unidade de tratamento Merox, enquanto que a solução de DEA rica em H_2S sai pelo fundo e é enviada a uma torre de regeneração. A DEA oriunda da torre de extração é aquecida, e na torre regeneradora o H_2S é então liberado. A DEA regenerada sai pelo fundo da torre, é resfriada e retorna ao processo. Pelo topo da torre sai um gás rico em H_2S que então é enviado a uma unidade de recuperação de enxofre ou é queimado em um *flare* (MARIANO, 2005).

2.5.5 Hidrotratamento (HDT)

Processo utilizado para remover impurezas de diversos cortes de petróleo através de reações de hidrogenação na presença de catalisadores. O processo HDT é descrito para frações médias como querosene, óleo diesel e óleo leve, podendo ser aplicado aos demais derivados após pequenas variações nas condições operacionais.

São dados alguns exemplos:

- ✓ Hidrodessulfurização (HDS): Tratamento de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos e benzotiofenos;
- ✓ Hidrodesnitrogenação (HDN): Tratamento de piridinas, quinoleínas, isoquinoleínas, pirróis, indóis e carbazóis, com liberação de NH_3 ;

- ✓ Hidrodesoxigenação (HDO): Tratamento de fenóis e ácidos carboxílicos, para inibir reações de oxidação posteriores.

É relativamente fácil a remoção de enxofre por HDS dos componentes intermediários tais como os tióis, porém torna-se difícil para sulfetos aromáticos e ainda mais complicado para sulfetos aromáticos alquil-substituídos (GARCÍA-CRUZ et. al., 2008).

CAPÍTULO 3 - TRATAMENTOS QUÍMICOS UTILIZADOS NO PETRÓLEO BRUTO

Segundo Dawe (2000) os produtos químicos utilizados são uma parte importante no tratamento do óleo e têm que ser continuamente monitorados com a máxima eficiência. O programa de tratamento químico do óleo inclui, normalmente, desemulsificantes, anti-espumantes, floculantes, sequestrantes e biocidas. É necessário o estabelecimento de uma programação certa para o uso desses produtos para que não interfiram em outras operações. Uma das principais funcionalidades da injeção de produtos químicos para o tratamento do óleo bruto é a tentativa de eliminação ou diminuição da corrosão.

O sulfeto de hidrogênio é solúvel em água, uma vez dissolvido a água fica ácida. A presença dos gases H_2S e CO_2 é um dos principais fatores de corrosão na produção de hidrocarbonetos.

Sendo assim, propõem-se várias maneiras para combater a corrosão:

- ✓ Neutralização do ácido;
- ✓ Remoção da água;
- ✓ Remoção do CO_2 e H_2S ;
- ✓ Proteção dos materiais;
- ✓ Uso de anti-corrosivos;

A neutralização é simples na teoria, mas complicada na prática. A acidez varia com a pressão, isso afeta a soma de gás dissolvido em água. Assim esse processo quase não é utilizado.

A remoção de qualquer componente, embora viável, é muito caro e requer equipamentos especiais na cabeça de poço. Mesmo sendo uma opção viável para produção *onshore*, requer bastante cuidado para produções *offshore*, podendo ser considerada para produções em plataformas.

Quando o CO_2 e H_2S estão presentes em relativas pequenas quantidades e o nível de corrosão é baixo, o controle normal do método é injetar um produto químico que forma um filme líquido nas paredes das tubulações formando uma barreira anti-corrosiva. Normalmente, cuidados têm que serem tomados na operação, já que o

processo de corrosão passa a ser lento, assim o filme pode ser removido, danificando a tubulação.

O uso de anti-corrosivos é normalmente utilizado como alternativa da remoção, quando altos níveis de corrosão estão previstos. A seleção da técnica é normalmente baseada na economia. Vários problemas ocorrem na operação, mas normalmente eles podem ser controlados quando previstos.

A corrosão interna em tubulações, por exemplo, pode ser prevenida com a remoção da água do óleo e gás. Entretanto, o processo de prevenção da corrosão não é totalmente eficaz, parte da água que foi retirada ainda continua no fundo das tubulações. A sujeira que vem da produção pode formar também detritos no fundo com a água. Estes efeitos formam células galvânicas que podem causar corrosão. Portanto é essencial a limpeza das tubulações regularmente, especialmente as linhas de óleo. A limpeza é realizada bombeando uma ferramenta de limpeza, conhecida como “pig”, pela tubulação e assim são lavados os detritos.

As tubulações podem ainda ser protegidas internamente pelo revestimento de polietileno de alta densidade, HDPE (high density polyethylene). Esta técnica funciona bem para água, porém para gás natural vai lentamente permeando no HDPE e causando um inchaço no mesmo, criando uma pressão entre o revestimento e a tubulação, podendo causar um colapso da linha. A solução é instalar um grosso revestimento de HDPE que resista a colapsos e inchaços.

As tubulações precisam ser regularmente inspecionadas com o uso de um equipamento conhecido como “inteligente pig” que são introduzidas na linha e vão gravando a espessura da mesma (DAWE, 2000).

3.1 Sequestrantes de H₂S em Petróleos

Tendo em vista os problemas causados pela presença do H₂S no óleo cru, as companhias de petróleo vêm utilizando vários métodos de remoção desse gás, sendo a injeção de sequestrantes de H₂S uma das atuais alternativas, para o tratamento no óleo bruto, sendo que com a eliminação do gás sulfídrico haverá uma melhoria da qualidade do óleo destinado à refinaria e uma redução dos custos de operação (SILVA, 2007).

Os sequestrantes de H_2S são formulações que possuem compostos que apresentam a capacidade de capturar H_2S no óleo cru, sendo a triazina, etanolaminas e aldeídos geralmente, utilizados como componente ativo da maioria dos sequestrantes. Após o processo de captura do sulfeto na fase orgânica, com a separação da fase aquosa da fase orgânica, o sequestrante com o sulfeto capturado migra para a fase aquosa.

Normalmente, o tratamento com sequestrante ocorre no dessalgador, junto da água de lavagem que é adicionada no óleo. Assim, a água é removida por drenagem. O método de redução da quantidade de sulfeto presente no óleo cru com uso de sequestrantes ocorre com a migração do sulfeto capturado para a fase aquosa e a fase aquosa é removida do petróleo (DAWE, 2000).

Os sequestrantes de H_2S mais comuns são a base de triazinas, etanolaminas e aldeídos. Entretanto, triazinas produzem aminas que se misturam aos hidrocarbonetos líquidos, podendo causar contaminação. As aminas livres podem formar sal que se depositam nos equipamentos de processo, podendo causar corrosão. Os aldeídos podem reagir cineticamente lentos, sendo assim sequestrantes de H_2S incompletos. Os sequestrantes são adicionados em quantidade suficiente para reduzir os níveis de sulfeto. Pode ser puro ou diluído com água ou outro solvente e pode ser formulado ou misturado com outro material adequado ou aditivo. Os sequestrantes capturam e neutralizam o sulfeto no óleo cru e migram da fase oleosa para a fase aquosa. Um bom sequestrante tem que migrar totalmente para a fase aquosa e não deve interferir na separação da água e do óleo, ou seja, não deve estabilizar emulsão (DAWE, 2000).

Existem vários métodos que podem ser utilizados para remover componentes ácidos, tais como H_2S e CO_2 , e outras impurezas do fluxo de hidrocarbonetos. Os processos de remoção de H_2S conhecidos comercialmente estão baseados nas seguintes tecnologias:

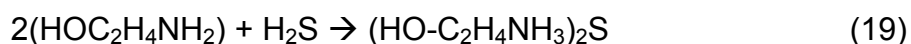
- ✓ absorção e regeneração com diversos tipos de aminas;
- ✓ absorção sem regeneração com soluções alcalinas;
- ✓ oxidação com agentes oxidantes como oxigênio, cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio;

- ✓ oxidação seletiva com catalisadores a base de vanádio e outros metais;
- ✓ absorção e regeneração em óxidos de ferro, manganês, etc.

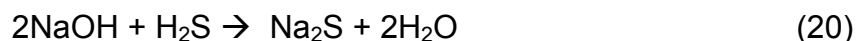
Entretanto, do ponto de vista econômico os diversos processos de conversão de H₂S em produtos inócuos, como enxofre ou sulfetos de sódio ou de cálcio, disponíveis no mercado industrial só são considerados vantajosos quando a recuperação é econômica (MAINIER, 2003).

Para cada processo de remoção do gás, são utilizados produtos sequestrantes de H₂S em função do tipo de reação ou caráter químico, que apresentam as seguintes características (TRISTÃO, 2005):

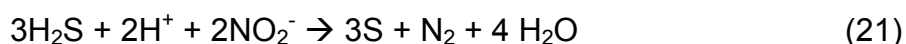
- Neutralizantes (aminas ou bases fortes como NaOH): a ação do produto a base de amina está baseada na reação da mesma com o H₂S levando a formação de tioaminas, reação (19).



No tratamento cáustico ocorre a formação do sulfeto de sódio a partir da seguinte reação:



- Oxidantes: os processos de ação com produtos oxidantes estão baseados em reações de oxi-redução como a reação do nitrito apresentada abaixo, podendo ocorrer à formação de enxofre elementar aumentando assim, a corrosividade do meio.



- Compostos metálicos: a parte ativa desse produto é constituída de um sal, carbonato ou quelato, ou por óxido de metal, sendo que, de uma maneira geral, as reações dos quelatos apresentam forte dependência com o pH, e os óxidos têm sua eficiência comprometida quando os fluidos contém polímeros.

- Sais de cobre



reação com triazinas leva à formação de compostos cíclicos de enxofre e nitrogênio. Na Figura 11 observa-se a reação de uma triazina com sulfeto de hidrogênio.

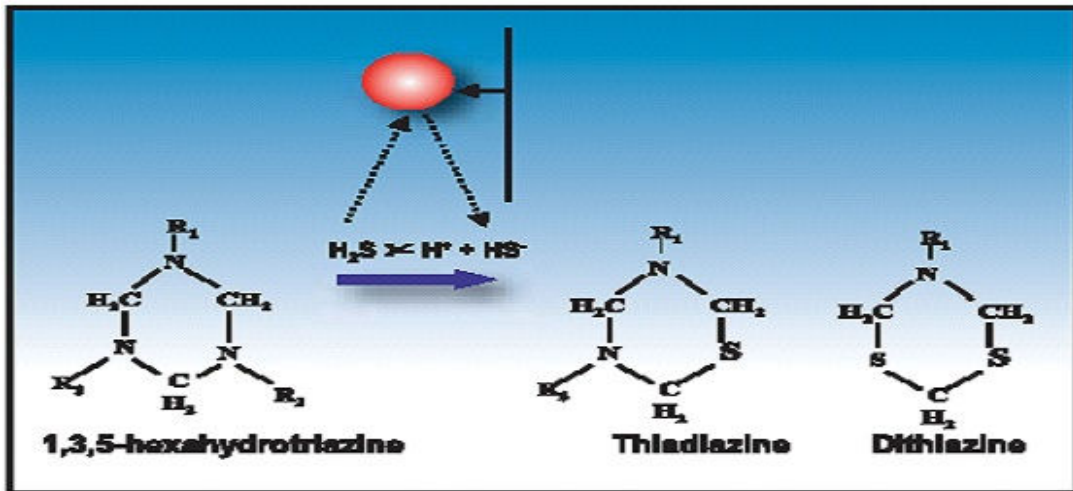


Figura 11: Reação da triazina com H_2S .

Os efeitos da injeção de sequestrantes de H_2S e o desempenho dos mesmos em função de vários parâmetros como o tipo de petróleo, BSW, temperatura, tempo de contato e padrão de fluxo não estão completamente esclarecidos (MAGALHÃES, 2010).

A aplicação de sequestrantes em locais onde ocorrem temperaturas superiores a 100°C , requer, além de desempenho satisfatório, que o produto não sofra degradação térmica, o que poderia causar problemas operacionais (MENDEZ, 2009).

CAPÍTULO 4 - MÉTODOS ANALÍTICOS UTILIZADOS

Neste capítulo serão abordados e discutidos os métodos analíticos utilizados para análise de sulfeto para a determinação da eficiência de captura do mesmo pelos sequestrantes e ainda alguns métodos utilizados para a caracterização dos sequestrantes para se trabalhar relações e características do sequestrantes com a sua capacidade de capturar enxofre no petróleo. Assim, os métodos analíticos de medição de enxofre que serão discutidos são: método de análise de H₂S por titulação potenciométrica, método de análise de enxofre total por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X, posteriormente, a técnica de Espectroscopia no Infravermelho que foi utilizada para caracterizar os sequestrantes puros. Finalmente a análise multivariada será abordada com alguns aspectos gerais de quimiometria, análise por componentes principais (PCA) do inglês *Principal Component Analysis*.

4.1 Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica é um método volumétrico no qual se mensura a diferença de potencial entre os eletrodos em função do volume de reagente adicionado. A medida é obtida pela diferença de potencial entre um eletrodo de referência (de potencial conhecido) e um eletrodo indicador cujo potencial depende da concentração de uma espécie iônica em solução. Na titulação potenciométrica não são necessários valores absolutos de potenciais, mas sim os valores dos potenciais em função da variação de uma espécie química em solução, sendo as medidas feitas ao longo da titulação. No ponto de equivalência, o titulado é totalmente consumido e a diferença de potencial medido a partir desse ponto corresponderá ao acúmulo do titulante na solução, resultando em súbita mudança no potencial, indicando o término da reação. Considera-se o ponto final da titulação quando a curva de titulação apresentar ponto de inflexão mais acentuado. A curva (Figura 12) que apresenta o pico representa a derivada (ERC), enquanto a curva sinuosa representa o potencial (mV). O ponto de equivalência da titulação é identificado pelo EP1 e é dado pelo potencial em mV.

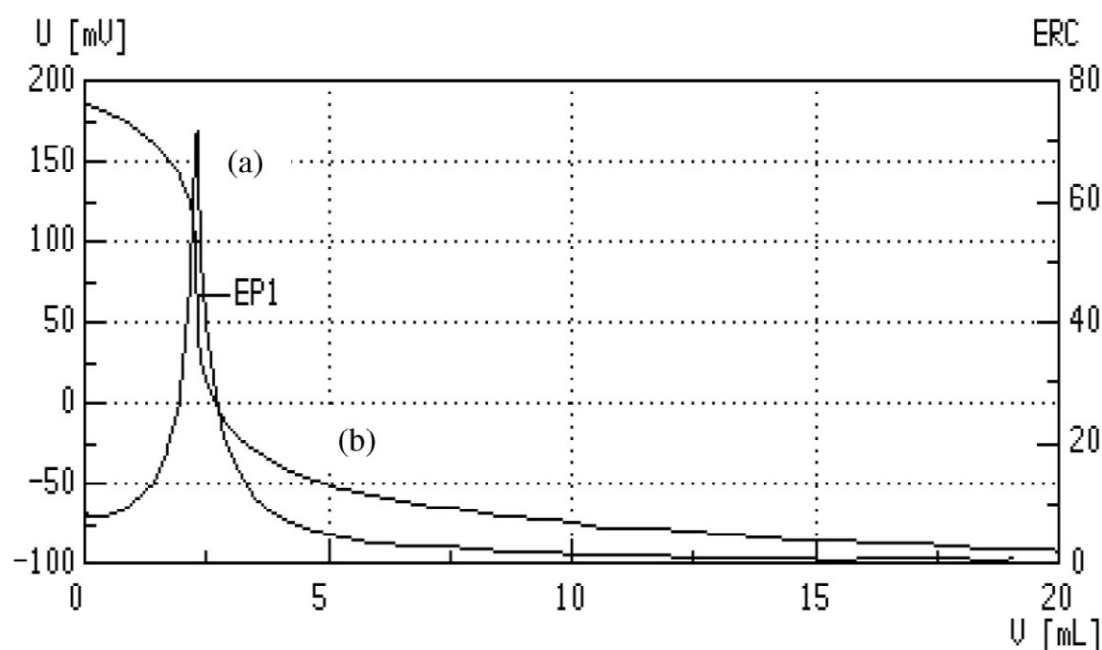


Figura 12: Derivada (a) e potencial (b) da curva de titulação potenciométrica.

A potenciometria é um método excelente nas titulações em meio não aquoso. Sua aplicação não se restringe, nos dias atuais, apenas a indicação do ponto final da titulação de ácidos e bases fraca e a diferenciação nas análises de misturas e substâncias. A curva de titulação potenciométrica permite acompanhar detalhadamente o curso de reações entre o titulando e o titulado, oferecendo uma base sólida para interpretação da reação em questão.

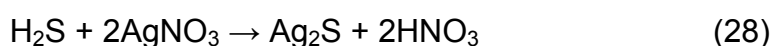
Na determinação de H_2S foi utilizada a norma UOP 163 do inglês (*Universal Oil Products*), que consiste na análise potenciométrica destes componentes em hidrocarbonetos líquidos, como: petróleo, gasolina, nafta, e destilados similares. Nesta técnica a amostra é titulada, potenciometricamente, em álcool isopropílico amoniacal, utilizando-se como titulante nitrato de prata alcoólico. Para verificar a diferença de potencial durante a titulação usa-se um eletrodo combinado de prata-sulfeto de prata. Os cálculos dos teores de H_2S são realizados a partir dos pontos de inflexão da curva de titulação, que corresponde ao ponto estequiométrico da titulação, os resultados são expressos em ppm ou mg/Kg de enxofre. O limite de detecção do método é: 1 ppm de enxofre de H_2S . A presença de enxofre elementar e cianetos podem interferir no método modificando o aspecto da curva de titulação, deste modo dá-se grande importância a análise das curvas de titulação (UOP METHOD 163, 2005).

A titulação potenciométrica é muito semelhante à titulação convencional, exceto quanto ao método de determinação do ponto final da titulação e apresenta algumas vantagens:

- ✓ Pode ser empregada em soluções turvas e fortemente colorida;
- ✓ Dispensa a utilização de indicadores, eliminando o erro correspondente;
- ✓ Permite a determinação de duas ou mais espécies químicas em mistura sem separação preliminar e em uma única titulação;
- ✓ Pode ser empregada em meios não aquosos;
- ✓ Podem ser adaptadas para titulações automáticas.

As titulações potenciométricas realizadas manualmente podem tomar um tempo considerável. Atualmente, dispõe-se de tituladores automáticos de qualidade para executar as titulações. Sendo que estes apresentam as seguintes características: os parâmetros de titulação são gerados por meio de um “menu” dirigido; a memória inclui um elevado número de aplicações pré-programadas; ajustes finos dos parâmetros de titulação podem ser efetuados a qualquer tempo; o cálculo dos resultados podem ser feitos através de equações disponíveis na memória; podem ser avaliados fatores estatísticos; e também se pode dispor de trocadores automáticos de amostra (VOGEL, 2008).

No caso particular da determinação de H₂S por titulação potenciométrica com nitrato de prata, a reação relacionada pode ser observada na equação (28).



As titulações potenciométricas de petróleo e derivados podem apresentar cinco curvas diferentes dependendo dos compostos presentes. Na Figura 13, encontra-se representada estas possíveis curvas. A curva A representa a titulação somente do H₂S, que é determinado em potenciais acima de 100mV, já a curva B representa a titulação somente de mercaptanas, que são determinadas em potenciais abaixo de 100mV. A curva C representa a titulação de uma mistura de H₂S e mercaptanas e a identificação de qual ponto de equivalência corresponde a cada componente é

realizada através da análise do potencial que este ponto foi encontrado. Na curva D encontram-se pontos de inflexão referentes a três compostos, H_2S , polisulfetos e mercaptanas sendo que o intermediário refere-se aos polisulfetos. Já na curva E encontram-se pontos de inflexão referentes a dois compostos, polisulfetos e mercaptanas (CÂNDIDO, 2006).

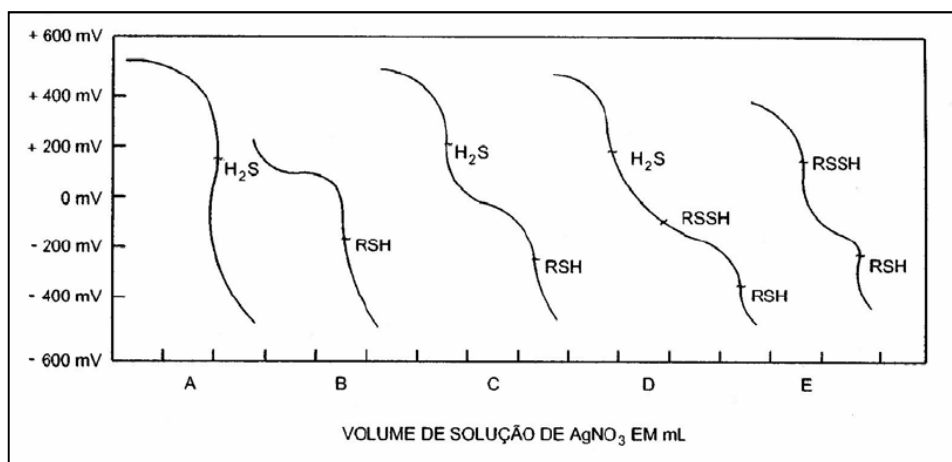


Figura 13: Curvas de titulação de enxofre em petróleo.

Ainda segundo Cândido (2006), o eletrodo utilizado é o eletrodo combinado de prata-sulfeto de prata (Ag/Ag_2S). Este pode ser facilmente preparado a partir de eletrodos de prata comercialmente disponíveis e constata-se que, quando devidamente calibrado, o potencial de eletrodo é uma função direta do logaritmo da atividade do íon sulfeto. A atividade deste íon, quando associada às medidas de pH e potencial, pode ser usada para calcular as atividades de equilíbrio de compostos de enxofre, como H_2S , polisulfetos e mercaptanas. Devido a grande sensibilidade apresentada pelo eletrodo de Ag/Ag_2S , ele pode ainda ser usado para detectar compostos de enxofre em concentrações que não são passíveis de detecção em métodos analíticos comumente utilizados.

4.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

Para a determinação do enxofre nas amostras de petróleo após o processo de lavagem a utilizou-se norma ASTM D 4294 que se baseia na espectroscopia de fluorescência por raios-X de energia dispersiva. Nesta técnica a amostra é colocada em um cilindro que então é irradiado por um tubo de raios-X. A radiação-X excitada característica é medida e a contagem acumulada desta é comparada com as

contagens previamente obtidas para os padrões de calibração. As análises estão sujeitas a interferências que ocorrem quando a composição elementar (excetuando-se o enxofre) da amostra difere muito dos padrões utilizados para a elaboração das curvas de calibração. Outras interferências estão relacionadas com a presença de espécies como o fósforo, o zinco, o bário e o chumbo quando estes estão em concentrações superiores a permitida para que o resultado da medida de enxofre não seja mascarado, estes valores são fornecidos pelos métodos. Interferências espectrais são causadas por proximidades das linhas características de raios-X dos elementos presentes na amostra e a limitada habilidade do detector em resolvê-los. Como resultados disso, os picos das linhas espectrais se sobrepõem uma com as outras. Esta interferência pode ocorrer em amostras que possuem silício, fósforo, cálcio, potássio, haletos e partículas catalisadoras presentes em concentrações maiores que um décimo da medida da concentração do enxofre ou mais que poucas centenas de ppm. Seguir a orientação do fabricante do aparelho para eliminação destes interferentes.

Os efeitos da Matriz causam variações das concentrações dos elementos na amostra. Por exemplo, a presença de aditivos oxigenados na gasolina, pode afetar a leitura do enxofre na mesma. Outra Matriz de interferentes pode surgir com aditivos que contem metais pesados, silício, fósforo, cálcio, potássio e haletos presentes em concentrações maiores que um décimo da concentração de enxofre ou poucas centenas de ppm.

Os cuidados estão basicamente restritos ao atendimento às especificações do fabricante quanto ao manuseio do espectrômetro, bem como durante a elaboração das curvas de calibração. E quanto a este último, o padrão utilizado deve possuir uma matriz similar a da amostra analisada.

Os raios-X estão presentes no espectro eletromagnético que cobre uma faixa enorme de energias (frequências) e, portanto, de comprimentos de onda. As frequências úteis do espectro variam de 10^{19} Hz (raios γ) a 10^3 Hz (ondas de rádio). Os raios-X são uma radiação eletromagnética de baixo comprimento de onda (λ) que varia de 1 – 100 Å (angstrom: $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).⁴

De maneira geral, a fluorescência por raios-X (*X-Ray Fluorescence*, XRF) ocorre quando raios-X incidem sobre uma amostra, colidem com um elétron de uma camada interna de um elemento e arranca-o de sua órbita. Neste processo o elétron deixa uma “vaga” (vacante) nesta camada que tende a ser preenchida por um elétron de uma camada mais externa. As camadas externas são mais energéticas e para o elétron migrar para a camada mais interna ocorre a emissão de um fóton de energia característico do elemento analisado. A Figura 14, a seguir, mostra como ocorre o fenômeno de fluorescência por raios-X para o elemento enxofre (MORAIS, 2008)

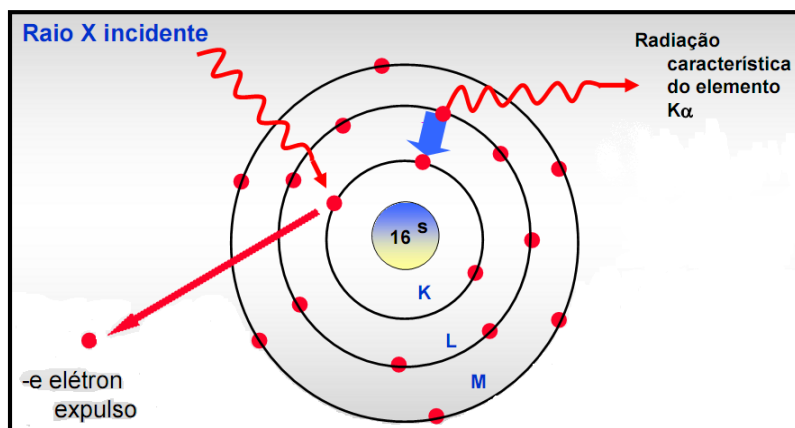


Figura 14: Fluorescência de um átomo de enxofre.

Fonte: MORAIS (2008).

As transições eletrônicas podem ocorrer entre diversas camadas e obedecem a critérios energéticos bem definidos e recebem nomenclaturas diferenciadas. A Figura 15 mostra de forma geral, como se dão estas transições.

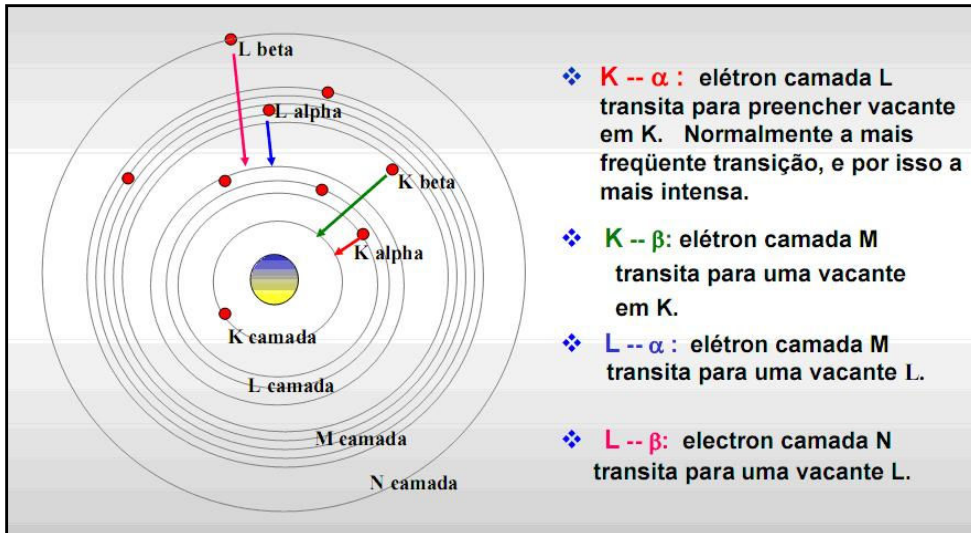


Figura 15: Transições eletrônicas que ocorrem na fluorescência por raios-X.
 Fonte: MORAIS (2008).

Os processos mais comuns de XRF são os que envolvem os chamados espectros de emissão K e L. O espectro de emissão K ocorre quando um elétron de uma camada externa preenche uma vacante na camada K. Os dois processos que ocorrem com maior frequência são: a passagem de um elétron da camada L para a camada K, transição $K\alpha$; e a passagem de um elétron da camada M para a K, transição $K\beta$. Já o espectro de emissão L ocorre quando um elétron de uma camada mais externa preenche uma vacante na camada L. Sendo que: a transição $L\alpha$, ocorre quando um elétron da camada M passa para a camada L; e a transição $L\beta$, ocorre quando um elétron migra da camada N para a L.

Dentre todas as transições que ocorrem no espectro de raios-X a transição $K\alpha$ é a mais comum e de maior intensidade, o que pode ser observado na Figura 16.

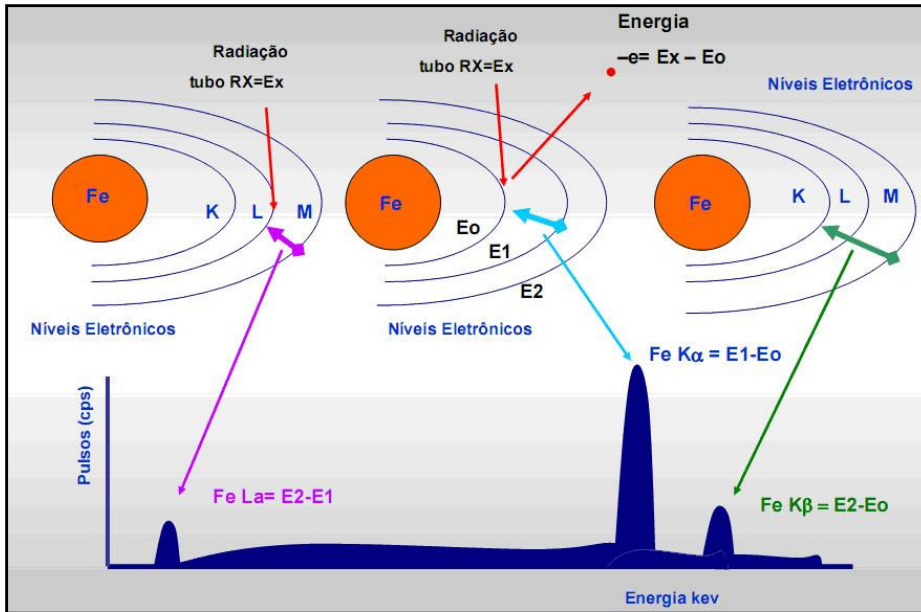


Figura 16: Esquema de obtenção do espectro de fluorescência por raios-X para o átomo de ferro.

Fonte: MORAIS (2008).

Na espectroscopia de fluorescência por raios-X utiliza-se como equipamento de análise o espectrômetro de fluorescência por raios-X, exemplificado pela ilustrativa Figura 15.



Figura 17: Espectrômetro de fluorescência por raios-X.

Nesta técnica, a ejeção do elétron mais interno do átomo X para produzir o íon X⁺ pode ser causada por um feixe de elétrons de energia apropriada ou por raios-X. Atualmente, uma fonte de raios-X é utilizada quase exclusivamente. Na fonte de raios-X os elétrons são gerados a partir de um filamento aquecido de tungstênio (cátodo) e acelerados em direção ao ânodo, que consiste em um alvo de certos metais como W, Mo, Cr, Cu, Ag, Ni, Co, ou Fe, dependendo da faixa de

comprimentos de onda requeridos. O tubo de raios-X pode cobrir os comprimentos de onda de até 10 Å, além do qual a intensidade torna-se muito baixa.

Os raios-X chegam à amostra provocando a emissão de raios-X fluorescentes na região de 0,2-20 Å. A fluorescência é dispersa por um cristal plano, geralmente de fluoreto de lítio, o qual atua como uma rede de difração. A fluorescência pode ser então detectada por um contador de fótons, um detector semiconductor ou um detector de fluxo de gás na Figura 18.

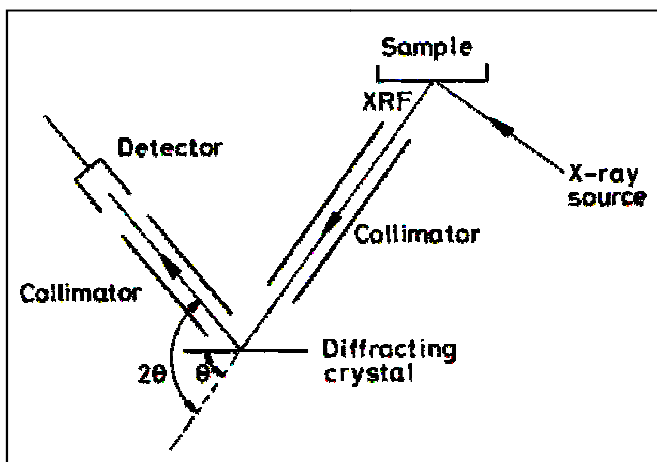


Figura 18: Espectrômetro de fluorescência por raios-X de comprimento de onda dispersivo.

Fonte: MORAIS (2008).

A presença deste cristal permite selecionar um comprimento de onda ou uma faixa de comprimentos de onda específicos de acordo com a faixa de energia de interesse e caracteriza um tipo especial de espectrômetro: o espectrômetro de comprimento de onda dispersivo (WDXRF, do inglês *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer*).

Outro tipo de espectrômetro é o espectrômetro de energia dispersiva (EDXRF, do inglês *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer*), o qual dispensa o cristal como elemento de dispersão. Para isso deve-se utilizar um detector que receba os raios-X fluorescentes não dispersos e os converta em uma série de pulsos de diferentes voltagens que correspondem aos diferentes comprimentos de onda (energias) que recebeu. Estas energias são separadas por um analisador multicanal, onde os pulsos eletrônicos gerados pela radiação são convertidos em pulsos por segundo. Estes pulsos são acumulados em canais que se correspondem com as energias pelo analisador multicanal.

A XRF é uma técnica analítica qualitativa e quantitativa. A avaliação qualitativa dos resultados é realizada da mesma maneira de outros métodos espectroscópicos, baseada em dados da literatura. A avaliação quantitativa só é possível por comparação entre os resultados da análise e os resultados da calibração. Os seguintes métodos são utilizados para a avaliação da XRF: comparação com curvas de calibração; método de adição padrão; adição de substância inerte; e método de cálculo estatístico (BELMONTE, 2005).

4.3 Espectroscopia no Infravermelho

A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho situa-se entre as regiões do visível e microondas e é dividida em três regiões: infravermelho próximo (14.290 a 4.000 cm^{-1}), médio (4.000 a 400 cm^{-1}) e distante (700 a 200 cm^{-1}). Cada região apresenta características importantes e suas utilidades, sendo que a mais utilizada pelos químicos, tanto em análises qualitativas quanto quantitativas, é a região do infravermelho médio, pois fornece um número maior de informações úteis para moléculas orgânicas e complexos inorgânicos (ROCHA, 2009)

Na região do infravermelho médio existe uma faixa espectral conhecida como região de impressão digital (1.200 a 700 cm^{-1}), nesta faixa, pequenas diferenças existentes na estrutura e constituição das moléculas podem ser observadas na distribuição das bandas de absorção, que sofrem mudanças significativas. Assim o espectro infravermelho (assume-se o infravermelho médio daqui em diante) é único para cada substância. Alguns grupos de átomos apresentam bandas com as mesmas características, independentemente do restante da molécula. Desta forma, pode-se obter informações sobre a estrutura de uma substância apenas inspecionando o espectro infravermelho da mesma.

A espectrometria no infravermelho é uma técnica simples, rápida, necessita de pequena quantidade de amostra, não é destrutiva e apresenta alta seletividade. Contudo, as aplicações quantitativas se diferem daquelas relativas à radiação ultravioleta ou visível por causa da grande complexidade do espectro, das estreitas bandas de absorção e das capacidades dos instrumentos na região espectral.

Os espectros de infravermelho podem ser obtidos através de métodos que

abrangem transmissão e reflexão, atualmente as técnicas de reflexão têm sido mais utilizadas principalmente por não envolverem processos de preparo de amostra que muitas vezes são demorados e trabalhosos. Esta técnica pode ser utilizada para maioria das substâncias líquidas e sólidas e pode ser por: reflexão especular; reflexão difusa; e reflexão total atenuada. Tendo em vista, que no presente trabalho foi utilizado o acessório de reflexão total atenuada a seguir serão abordados algumas características desta técnica.

A reflexão total atenuada (ATR) ou espectrometria de reflexão interna tem como principal característica ser uma técnica de amostragem rápida e que requer mínima preparação da amostra. Pode ser utilizada em materiais espessos e fortemente absorventes possibilitando a obtenção de espectros por reflexão de boa qualidade, o que não seria possível por técnicas de transmissão (ROCHA, 2009).

Esta técnica surgiu da observação de que quando a radiação no infravermelho atravessa um prisma, produzido com material de alto índice de refração, sob determinado ângulo, ocorre reflexão total dessa energia. A luz refletida pelo prisma é capaz de interagir com materiais colocados em contato com a superfície deste. Estes materiais absorvem energia em determinadas frequências provocando atenuação de intensidade das mesmas, responsável pela geração do espectro. Assim a técnica de ATR se caracteriza pelas múltiplas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais interagindo apenas com a amostra que estiver superficialmente em contato com o cristal (PARISOTTO, 2007)

A reflexão ocorre quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), sendo que a reflexão só é total após certo ângulo de incidência. No processo de reflexão, o feixe penetra um pouco no meio menos denso antes que a reflexão ocorra. A profundidade da penetração varia de uma fração até vários comprimentos de onda e depende das seguintes características: do comprimento de onda da radiação incidente; dos índices de refração dos dois materiais; e do ângulo do feixe incidente em relação à interface, sendo que a radiação penetrante é chamada de onda evanescente. O processo de reflexão total atenuada está representado na Figura 19.

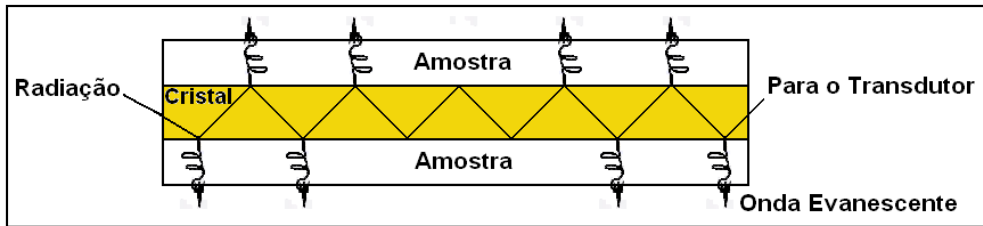


Figura 19: Representação da ATR.

Os espectros de ATR são semelhantes aos espectros comuns de absorção e se diferem quanto à intensidade relativa das bandas observadas. As absorbâncias dependem do ângulo de incidência, mas independem da espessura da amostra, pois a radiação penetra somente alguns micrômetros na mesma.

Existem inúmeros elementos de ATR e uma variedade de acessórios desenvolvidos para obter espectros de materiais de diversas características. Alguns possibilitam o aquecimento da amostra e os mais recentes permitem a análise em fluxo. Um dos materiais mais utilizado na fabricação dos cristais é o seleneto de zinco (CANCIAN, 2010).

CAPÍTULO 5 - ANÁLISE MULTIVARIADA: QUIMIOMETRIA

As ferramentas quimiométricas aliadas à tecnologia computacional e instrumental viabilizam a manipulação de dados de absorvência espectral associados a mais de uma frequência ao mesmo tempo. O desenvolvimento industrial e de instrumentos para análises químicas tem gerado um elevado interesse em técnicas matemáticas e estatísticas capazes de extrair a maior quantidade possível de informações quantitativas e qualitativas dos dados produzidos.

A quimiometria pode ser definida como uma área da química na qual métodos matemáticos e estatísticos são aplicados a dados de origens distintas para a obtenção de uma informação química desejada. Consiste de um conjunto de técnicas de cálculo com o objetivo de promover a obtenção de informação útil de um conjunto complexo de dados, englobando conceitos de planejamento experimental, pré-processamento de dados e análise estatística multivariada.

A quimiometria é, portanto, uma ferramenta de automação laboratorial e está relacionada com a análise multivariada. De um modo geral, a análise multivariada refere-se aos métodos estatísticos e matemáticos que analisam, simultaneamente, múltiplas medidas de um objeto sob investigação, seja ele de caráter químico ou não (ROCHA, 2009).

Neste contexto, as técnicas multivariadas são amplamente utilizadas no intuito de retirar informações úteis do grande volume de dados obtidos, sendo a quimiometria um dos campos de estudo da química que fornece tais ferramentas. Esta ferramenta é amplamente utilizada no reconhecimento de padrões e apresenta vantagem significativa em relação aos métodos univariados usualmente adotados. Alguns algoritmos foram desenvolvidos para elaborar gráficos que representem a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos, sendo conhecidos como métodos de análise exploratória. Entre eles, destaca-se a análise por componentes principais (PCA) (MATOS, 2003).

A análise por componentes principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*) é provavelmente uma das técnicas de estatística multivariada mais utilizada no mundo, e por conta do número de medidas multivariadas na química, é

reconhecida como a técnica que mais mudou a visão de um químico sobre análise de dados. A PCA é uma ferramenta quimiométrica que permite extrair, de um determinado conjunto de dados, informações relevantes para o seu entendimento. Sendo que, para dados bidimensionais é uma ferramenta bastante difundida e utilizada para diminuir a dimensão dos dados originais. Desta forma, uma gama infinita de informações pode ser organizada em uma matriz de dados X formada por n linhas (amostras) e m colunas (variáveis). Com a PCA, é efetuada uma simplificação, ou seja, uma redução da dimensão original dos dados, modelamento, detecção de amostras anômalas (*outliers*), seleção de variáveis importantes em determinado sistema, classificação e previsão.

Na PCA, a dimensão dos dados originais é diminuída para um menor conjunto de dimensões chamadas de Componentes Principais – PC's. A partir das PC's são gerados dois novos conjuntos de dados chamados de *scores* e *loadings*. Estes dois conjuntos trazem, respectivamente, informações sobre as amostras e as variáveis. Ao se combinar os dados dos *scores* é possível efetuar um estudo mais criterioso dos dados originais sem perda de informações relevantes.

Além dos métodos de análise exploratória existem os métodos de calibração multivariada. Sendo que estes oferecem a possibilidade de análise de dados em espectros com sinais sobrepostos, análise e determinação simultânea de constituintes e também a otimização de qualidade para diversos parâmetros. Um método que vem sendo constantemente utilizado no modelamento de dados é o método dos mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Square*).

O método PLS pode ser dividido em três etapas. A primeira consiste em montar a matriz de dados X composta pelas variáveis independentes e Y compostas pelas variáveis dependentes. A segunda etapa está relacionada à eliminação de informações irrelevantes ao sistema, através de combinações lineares das colunas da matriz X. E a última etapa consiste em obter a relação entre a matriz X e a matriz Y que possui a propriedade de interesse (ZENI, 2005).

Em uma matriz de dados, os dados consistem, principalmente, de informação e ruído e este método quimiométrico pode ser utilizado para extrair informações

relevantes e criar um modelo matemático. No entanto, o modelo deve ser validado antes de ser aplicado. Para tal determina-se o erro de predição de um modelo.

Os métodos de calibração multivariada utilizam, geralmente, diferentes estratégias para determinar o nível do erro de predição de um modelo. Para que um modelo produza resultados satisfatórios ele deve explicar o máximo da variância dos dados com um mínimo de variáveis latentes (VLs), minimizando a influência do ruído para obtenção de um modelo de fácil interpretação.

O número de VLs pode ser calculado através da avaliação da raiz quadrada dos erros médios (RMSE), conforme a equação (30). Este erro pode ser avaliado através do conjunto de calibração (RMSEC), de validação (RMSEV) e, também, através da validação-cruzada (RMSECV).

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (29)$$

Sendo y_i corresponde ao valor de referência para a i -ésima amostra, e \hat{y}_i corresponde a previsão para o valor desta amostra, sendo que n corresponde ao número total de amostras modeladas (ROCHA, 2009). Neste trabalho foi utilizada a quimiometria na tentativa de encontrar grupos de amostras de sequestrantes de H_2S com composições semelhantes com o tratamento dos espectros de infravermelho desses produtos.

CAPÍTULO 6 - OBJETIVOS

6.1 Objetivos gerais

Tendo em vista a exposição problemas relacionados com a presença de compostos de enxofre no petróleo e a variedade de procedimentos e produtos comerciais com a finalidade de eliminar ou diminuir o teor de enxofre no petróleo, o presente trabalho que teve como objetivo geral o teste de eficiência de captura de H₂S no óleo cru por composições conhecidas como sequestrantes de H₂S.

6.2 Objetivos específicos

- Teste da eficiência de captura de sulfeto de 47 amostras de sequestrantes de H₂S.
- Correlacionar a capacidade dos sequestrantes em capturar o gás sulfeto no óleo cru com algumas de suas propriedades.
- Identificar grupo de sequestrantes que possuam uma maior eficiência de captura de sulfeto no óleo cru e menor teor de enxofre residual no petróleo após a separação do mesmo com a água.

CAPÍTULO 7 - METODOLOGIA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Todas as análises deste estudo foram efetuadas no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo (LABPETRO) do Departamento de Química (DQUI) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Para a realização deste estudo, foram selecionadas 47 amostras de sequestrantes de H₂S, dentre eles produtos comerciais e produtos que ainda estão em fase experimental pelo fabricante. Foi realizada uma caracterização desses produtos, com os métodos disponíveis no LABPETRO, para que suas características fossem estudadas e relacionadas com a propriedade dos produtos, conhecidos como sequestrantes de H₂S, em capturar o H₂S no óleo cru. Neste trabalho foi proposto um teste de eficiência de captura do H₂S pelos sequestrantes e um processo de lavagem do óleo/sequestrante com sulfeto capturado onde se tentou simular a separação da água do petróleo no processo de produção do mesmo, para se verificar o teor de enxofre que permanece no petróleo.

As propriedades verificadas dos sequestrantes foram densidade, viscosidade dinâmica, condutividade elétrica, pH, cor e o espectro de infravermelho. Ainda, foi empregada nos dados dos espectros de infravermelho dos sequestrantes análise multivariada para a identificação de grupos funcionais frequentes e representativos nas amostras e também para um agrupamento de amostras semelhantes para elucidar amostras iguais ou parecidas.

Selecionou-se uma amostra de petróleo médio proveniente de um campo da bacia sedimentar da costa do Espírito Santo para o estudo em questão.

Para realização dos testes com os sequestrantes foi desenvolvido o sistema experimental acoplado a frascos lavadores de gás (DALMASCHIO, 2009) que será explicado mais a frente. O sistema foi elaborado, otimizado e calibrado.

Este Capítulo descreve os procedimentos abordados para realizar os testes de eficiência de captura do H₂S pelos produtos conhecidos como sequestrantes e ainda descreve cada procedimento utilizado para a caracterização dos sequestrantes, que será descrito no sub-capítulo aparelhagem.

Tendo em vista a elaboração do sistema experimental de produção e lavagem do gás sulfeto, o planejamento para os testes de eficiência dos sequestrantes foram realizados nas seguintes etapas:

7.1 Otimização do sistema

Esta etapa dedicou-se a verificação de variáveis do sistema para otimizar o mesmo. Sendo assim, foi verificada a temperatura do banho em que o frasco gerador do gás (Schlenk) que produziria um maior rendimento na reação de formação do H_2S .

Outras variáveis estudadas foram o fluxo do gás de arraste argônio (Ar) e o tempo de injeção da solução de ácido clorídrico.

Verificaram-se ainda vazamentos com a adição de papeis de filtro embebidos com uma solução saturada de acetato de chumbo em todas as juntas do sistema e a permanência do H_2S no frasco gerador após término do teste.

Na Figura 20 observa-se o protótipo do sistema experimental utilizado no trabalho de lavagem e captura do gás. Onde o gás H_2S foi produzido no frasco gerador (Schlenk), por meio da liberação do ácido clorídrico no sulfeto de ferro, que foi mantido em temperatura constante com auxílio de um banho maria da marca Fisatom. Após o H_2S ser produzido, ele foi arrastado por um gás inerte, no caso específico o argônio, em direção aos frascos lavadores onde o sulfeto de hidrogênio foi borbulhado na mistura de petróleo com sequestrante e o restante do gás que não foi capturado pela mistura ficava retido no segundo frasco lavador que continha uma solução de hidróxido de sódio.

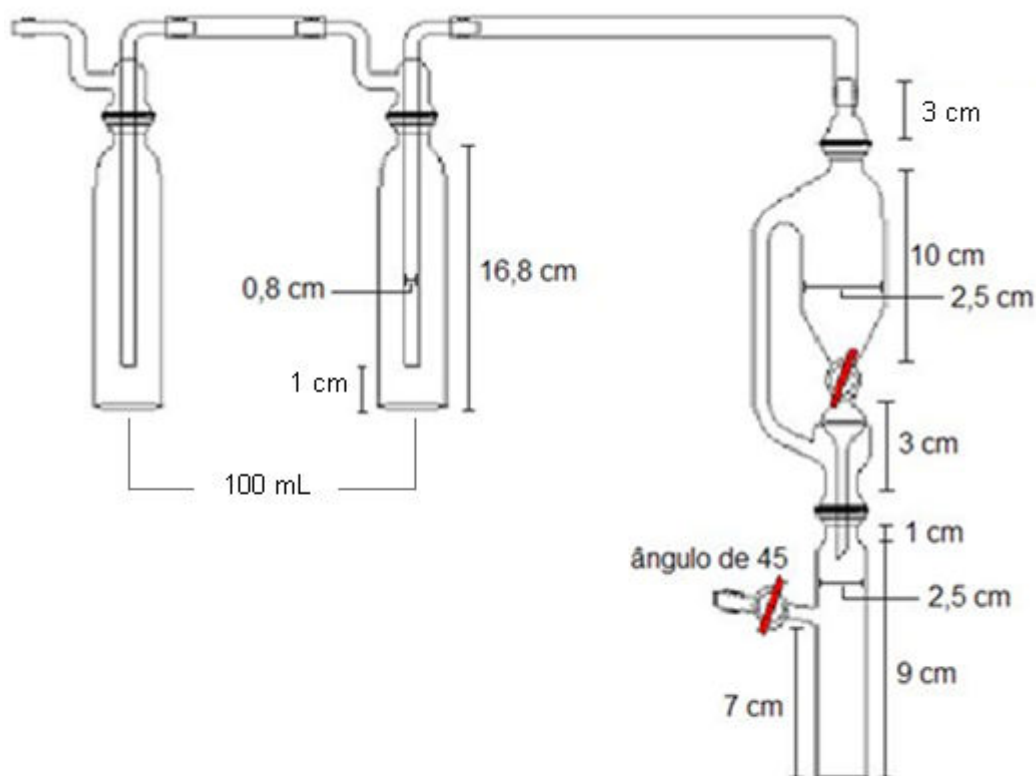


Figura 20: Protótipo do sistema experimental utilizado no trabalho.

7.2 Calibração do sistema

Inicialmente, houve a necessidade de se calibrar o sistema experimental para a verificação do rendimento da reação do H_2S produzido, bem como a perda desse gás durante a lavagem do mesmo. O gás H_2S utilizado foi produzido mediante reação do ácido clorídrico 6,0 mol/L com o sulfeto ferroso. Preferiu-se produzir o gás em vez de se trabalhar com cilindros desse gás comprimido, visto que seria preciso uma relativa adaptação do sistema de gás do laboratório por questões de segurança de se trabalhar com o mesmo. Assim, pesaram-se os frascos lavadores de 100 mL vazios e aproximadamente 1 g de sulfeto de ferro (II) com precisão de 0,1 mg diretamente no frasco Schlenk. Adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico 6,0 mol/L no funil de separação com pressão equalizada e 50 mL de hidróxido de sódio 5,0 mol/L nos dois frascos lavadores, montando a aparelhagem vista na Figura 20.

O frasco gerador de H_2S (Schlenk) foi colocado em um banho de aquecimento (Fisatom, Modelo 550) com temperatura do banho fixada em 65°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), medida por meio de um termômetro.

O gás inerte utilizado como arraste do H₂S foi o de argônio (Ar) e assim mantido constante, com um fluxo aproximado de 1 bolha/segundo. Abriu-se a torneira do funil de separação deixando o ácido clorídrico reagir gota a gota com o sulfeto ferroso, com o tempo de adição do ácido de 2 minutos aproximados. O H₂S produzido foi capturado pela solução de NaOH 5 mol/L no primeiro frasco lavador, e não passou para o segundo frasco. O segundo frasco foi colocado caso o primeiro não fosse suficiente para captura de todo gás sulfeto produzido. Observou-se a ocorrência de vazamento do H₂S com auxílio de uma fita de papel de filtro embebido com uma solução saturada de Acetato de Chumbo, que detecta o gás com a colocação escura, devido a formação de sulfeto de chumbo segundo a reação abaixo:



O tempo total de reação foi de 60 minutos para cada análise. Decorrido o tempo de análise, os frascos lavadores contendo a solução alcalina foram novamente pesados. A detecção da quantidade de sulfeto capturado pela solução de hidróxido de sódio foi realizada por titulação potenciométrica segundo o método UOP 163, utilizando um titulador automático (modelo Titrando 808, Metrohm) e um eletrodo combinado prata-sulfeto de prata, adaptado para análises de H₂S. Esta calibração foi realizada para se observar qual a porcentagem de sulfeto produzido que era capturado pelo sistema. O procedimento de calibração foi repetido seis vezes.

7.3 Testes de eficiência de captura do gás H₂S pelos Sequestrantes

Com o sistema otimizado, calibrado, começaram-se os testes com os sequestrantes. Na realização do trabalho foram testadas as eficiências de 47 tipos diferentes de produtos químicos sequestrantes de H₂S comerciais e experimentais por meio do borbulhamento do gás em uma mistura sequestrante/petróleo na porcentagem de 2% em massa de sequestrante.

A mistura foi preparada com o auxílio de um agitador mecânico (Ultra Turrax T 25) na rotação de 9500 rpm durante 3 minutos.

Os testes de eficiência foram realizados segundo o procedimento descrito no procedimento de “calibração do sistema”, alterando a solução do frasco lavador 1 de NaOH para a mistura sequestrante/petróleo conforme Figura 21.

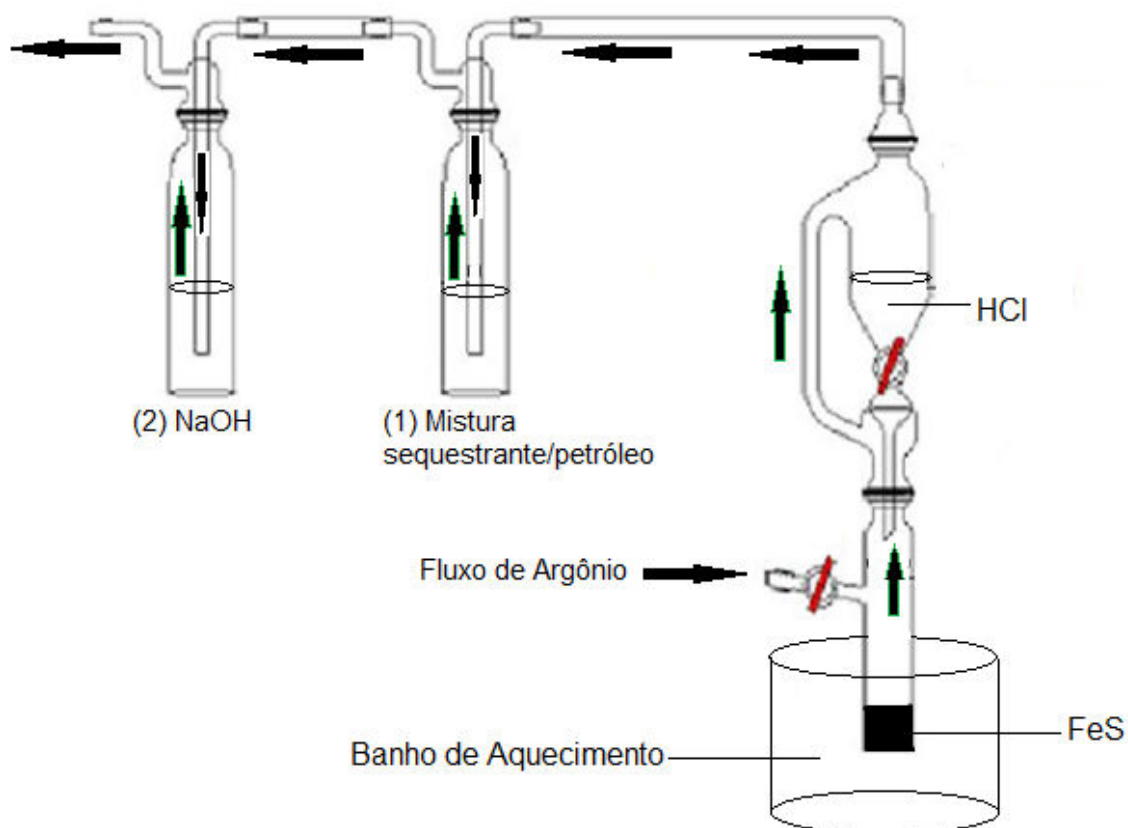


Figura 21: Protótipo do sistema experimental com frasco lavador 1 contendo a mistura sequestrante/óleo e frasco lavador 2 contendo solução de NaOH 5mol/L.

Assim mantiveram-se a temperatura do banho, o fluxo de argônio e o tempo de reação que foi de 60 minutos. Optou-se por deixar o segundo frasco lavador com a solução de hidróxido de sódio como frasco de segurança, para garantir que todo o gás sulfeto produzido fosse capturado, ou seja, o gás que não fosse capturado pela mistura óleo/sequestrante, seria retido na solução alcalina contida no segundo frasco. Após o tempo de reação, os conteúdos dos frascos lavadores (mistura de sequestrante/óleo e solução de NaOH) foram analisados utilizando a técnica de potenciometria para a determinação do sulfeto capturado em ambos os frascos. A eficiência do sequestrante também foi avaliada a partir do teor de sulfeto capturado na mistura sequestrante/óleo, tendo em vista a quantidade desse gás produzido.

7.3.1 Medidas potenciométricas

As medidas potenciométricas foram realizadas segundo o método UOP 163, utilizando um titulador automático (modelo Titrando 808, Metrohm) e um eletrodo combinado prata-sulfeto de prata, adaptado para análises de H_2S .

7.3.2 Preparo do solvente de titulação

O Solvente de titulação foi preparado borbulhando-se argônio por 30 min em isopropanol, em seguida adicionou-se 10 mL de hidróxido de amônio.

7.3.3 Padronização da solução de nitrato de prata alcoólico 0,0100 mol/L

A padronização da solução de nitrato de prata foi realizada com cloreto de sódio, aproximadamente 0,0060 g, dissolvidos em 100 mL de água deionizada. Esta solução deve ser freqüentemente padronizada, de modo a detectar variações 0,0002 mol/L na sua concentração.

7.3.4 Determinação de H₂S em solução de NaOH

Após o borbulhamento de H₂S pelos frascos lavadores, pesou-se cerca de 1 g, com precisão de 0,1 mg, da solução alcalina obtida em um frasco apropriado para análises em atmosfera inerte de argônio. Em seguida, foram adicionados ao frasco 100 mL de hidróxido de sódio 5,0 mol/L e 5 mL de hidróxido de amônio. Utilizou-se como titulante uma solução de nitrato de prata alcoólico 0,0100 mol/L.

7.3.5 Determinação de H₂S na mistura sequestrante/petróleo

Após o borbulhamento de H₂S pelos frascos lavadores, pesou-se cerca de 2 g com precisão de 1 mg em um frasco apropriado para análises em atmosfera inerte. À massa pesada, foram adicionados 100 mL do solvente de titulação e 40 mL de tolueno. Utilizou-se como titulante uma solução de nitrato de prata alcoólico 0,0100 mol/L.

7.4 Teste de eficiência variando a concentração do sequestrante

Foram escolhidos aleatoriamente quatro sequestrantes para se verificar o efeito da concentração do sequestrante da mistura sequestrante/óleo no teor capturado pela mesma.

As concentrações variam de 2%, 10% e 100% em massa. Assim, foi repetido o procedimento de teste de eficiência para cada sequestrante escolhido.

Este teste de variação da concentração do sequestrante é de elevada importância sabendo que nas estações de produção de óleo, a quantidade de produtos químicos utilizados varia-se de campo para campo, sem um rigoroso controle específico de quantidades, e ainda, de intrínseca importância ainda é a verificação de problemas que a quantidade e a qualidade desses produtos adicionados podem causar no processo.

7.5 Teste de resíduo de enxofre no óleo

Foram selecionados alguns sequestrantes, para se verificar o teor de H₂S que permanece no óleo, após um processo de lavagem com água deionizada.

As condições experimentais foram otimizadas e mantidas fixas durante todas as análises, foram elas: A temperatura do banho de aquecimento, o fluxo de argônio, tempo de reação e a concentração de sequestrante no óleo (2% m/m).

Após a produção do gás H₂S e a captura desse gás pela mistura sequestrante/óleo, a mesma foi submetida a um processo de lavagem, que será descrito abaixo:

- Pesou-se uma massa de sequestrante/óleo de 27g com precisão de 0,1 mg em um béquer de 250 mL;
- Adicionaram-se 3 g de água destilada, de modo se obter aproximadamente 10% de água na mistura;
- Utilizou-se uma barra magnética de 8x30mm de tamanho, lisa de cor branca para se promover a agitação da mistura com a água, que se manteve fixa para todas as lavagens, em um tempo total de 3 minutos e a agitação 10 na escala do agitador magnético da marca Nova Ética e modelo 113;
- Transferiu-se e repousou-se a mistura em um tubo calibrado de BSW por 24 horas;
- Após 24 horas, colocou-se o tubo de BSW no Banho Maria Marca Nova Ética, modelo 314/2 por 10 minutos;
- A mistura sequestrante/óleo/água foi centrifugada com a utilização da Centrífuga NT 870 *Oil Test*, na programação também de 10 minutos em uma temperatura de 60° C e rotação 1600 RPM.

- A fase aquosa que foi separada pela centrifugação foi retirada do tubo de BSW com auxílio de uma seringa com agulha longa;
- A fase oleosa foi levada para a análise de enxofre total de acordo com a norma ASTM D 4294, no equipamento HORIBA. Como o HORIBA analisa o enxofre total e não somente o sulfeto tomou-se o cuidado de medir o teor de enxofre também no petróleo puro, para se descontar do teor de enxofre da mistura.

7.6 Aparelhagem

Este trabalho envolveu técnicas de análises para a detecção do sulfeto analisado nos resultados bem como técnicas de caracterização utilizadas para se obter uma maior variação de informações sobre os produtos sequestrantes de H₂S para estudo com relações ao poder de captura de cada produto. Sendo assim este parte do trabalho se dedica a descrição das principais técnicas e aparelhagens utilizadas.

7.6.1 Determinação do H₂S na mistura sequestrante/óleo e na solução aquosa de NaOH (Potenciômetro).

A determinação de H₂S foi realizada de acordo com a norma UOP 163, utilizando o titulador automático da marca Metrohm, modelo Titrand 808 (Figura 22).



Figura 22: Titulador potenciométrico automático marca Metrohm.

7.6.2 Determinação do Enxofre Total nas misturas sequestrante/óleo após o processo de lavagem

A determinação de enxofre foi realizada de acordo com a norma ASTM D 4294 que relaciona todos os procedimentos que devem ser realizados para tal análise. O

equipamento utilizado foi o analisador de enxofre da marca HORIBA, modelo SLFA-2800 (Figura 23).



Figura 23: Analisador de Enxofre Total de marca HORIBA.

O primeiro passo foi a construção das curvas de calibração, que são essenciais para análise, uma vez que os resultados são determinados por comparação com os valores das curvas de calibração. Para a construção das curvas, foram utilizados 10 padrões de enxofre em óleo mineral: 50, 100, 300, 500, 1000, 3000, 5000, 10000, 20000 e 40000 ppm (partes por milhão). Foram construídas três curvas de calibração, utilizando o modo automático de construção de curvas de calibração do equipamento. A curva 1 abrange valores de 50 a 1000 ppm, a curva 2 valores entre 500 e 10000 ppm e a curva 3 abrange valores de 3000 a 40000 ppm, sendo que todas as três curvas possuem 5 pontos. A construção das curvas de calibração foi realizada com os seguintes parâmetros: tipo de regressão linear; tempo de medida 100 segundos; e número de repetições por célula 3.

Para a realização de qualquer análise, inclusive a construção das curvas de calibração, é necessária a montagem das células de amostras. Para tal foram seguidos os seguintes passos:

- ✓ Encaixar a célula descartável dentro da armação interna da célula, pressionando-a com o gabarito A; em seguida, encaixar o gabarito A na armação externa da célula (Figura 24);

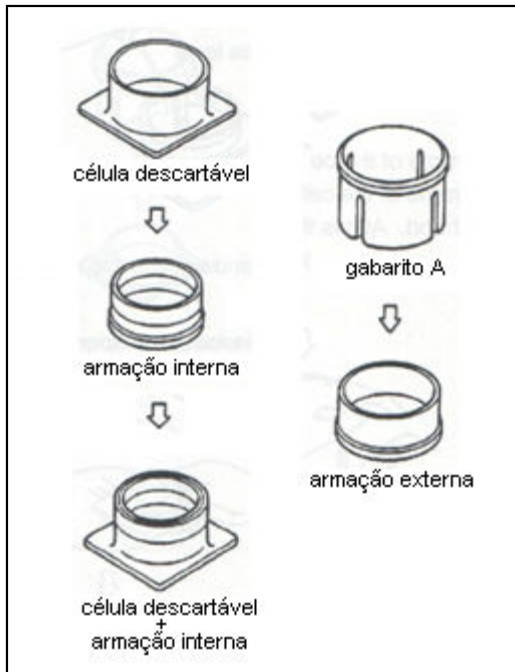


Figura 24: Montagem da célula de amostra.

- ✓ Colocar de 4 a 10 mL da amostra líquida dentro da armação interna da célula, até o nível indicado pela Figura 25;

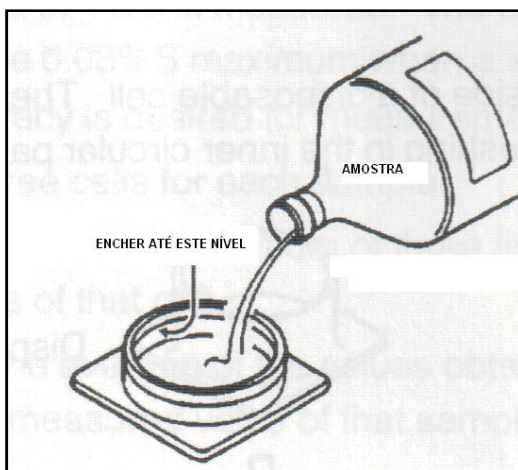


Figura 25: Preenchimento da célula de amostra.

- ✓ Posicionar a janela da célula sobre a armação interna da célula e encaixar a armação externa da célula que estava encaixada no gabarito A, pressionando este com as mãos; em seguida, retirar o gabarito A, invertendo a posição da célula montada para posicioná-la corretamente na mesa rotatória (a janela da célula deve estar posicionada para baixo) (Figura 26).

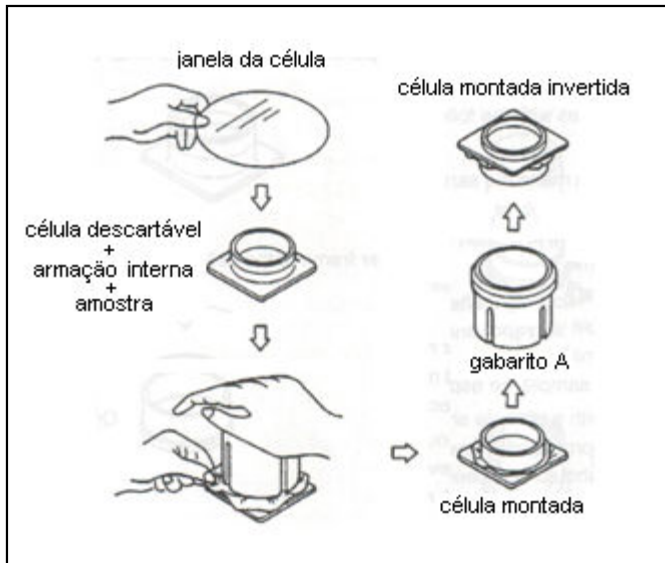


Figura 26: Fechamento da célula de amostra.

Para as análises de todos os petróleos, frações e resíduos estudados neste trabalho, foi montada uma célula de amostra e os seguintes parâmetros foram configurados no equipamento: modo automático de seleção da curva de calibração, tempo de medida de 100 segundos e 3 repetições para cada célula de amostra. Os resultados utilizados foram a média dos valores das 3 repetições que é fornecido automaticamente pelo equipamento.

7.6.3 Espectro de Infravermelho dos Sequestrantes

Os espectros de infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro da marca Bomem, modelo FTLA 2000-102 (Figura 27) equipado com acessório de reflexão total atenuada horizontal (Figura 28) com cristal de seleneto de zinco da marca Pike Technologies.



Figura 27: Espectrômetro de infravermelho de marca Bomem.

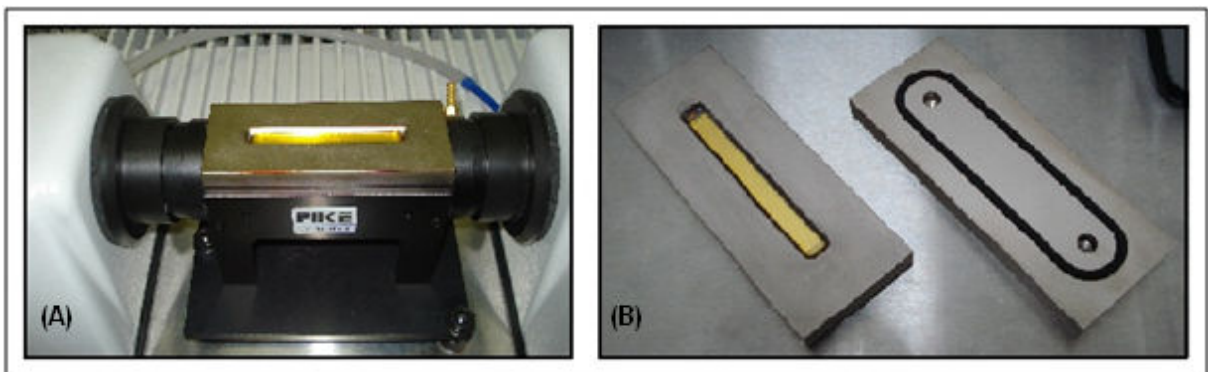


Figura 28: Acessório de ATR do espectrofotômetro infravermelho.

Para a aquisição dos espectros, as amostras foram colocadas diretamente sobre a superfície do cristal ATR com o auxílio de uma espátula.

7.6.4 Determinação das viscosidades e das densidades dos sequestrantes

As densidades e viscosidades dinâmicas dos sequestrantes foram determinadas segundo a norma ASTM D 5002 e ASTM D 7042 respectivamente, utilizando um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500 (Figura 29).



Figura 29: Densímetro e viscosímetro digital Anton Paar.

Anteriormente a análise das amostras programou-se a temperatura interna do aparelho para 20°C. Posteriormente encheu-se uma seringa com 5mL de amostra e injetou-se 3mL de amostra observando a passagem completa da mesma pela célula. Os valores das densidades foram anotados e impressos. Realizou-se a análise em repetibilidade.

7.6.5 Determinação do pH dos sequestrantes

Para a determinação do pH das amostras de sequestrantes utilizou-se o pH-metro da marca Metrohm, modelo 827, sendo este um pH-metro de bancada e utilizou-se 3 tampões para a calibração do mesmo. As análises foram realizadas segundo a ASTM E70- 07 que especifica procedimentos para medição dos valores de pH em soluções aquosas com eletrodo de vidro. O método em questão não requer uma prévia preparação da amostras e aparelho pode ser observado na Figura 30.



Figura 30: pH-metro Metrohm.

7.6.6 Determinação da condutividade elétrica dos sequestrantes

Ao medir a condutividade de uma solução célula é normalmente calibrada com uma solução de condutividade conhecida e a razão da medida da condutividade a ser tabulada da solução conhecida fornece diretamente a razão do comprimento pela

seção transversal da célula $\frac{l}{A}$.

Esta razão é também conhecida como a constante da célula e é determinada usando soluções de KCl de condutividade conhecidas. A constante da célula a ser usada normalmente já foi determinada pelo fabricante e pode ser encontrada no manual do aparelho. Contudo com o tempo a constante da célula pode mudar, portanto deve ser verificada sempre que for usada.

O aparelho de medidas consiste da célula, do condutímetro e do eletrodo (Figura 31), ambos acoplados a um agitador magnético com um magneto para agitar a solução.

Para as medidas de condutividade, a célula do condutímetro, o magneto e o eletrodo devem ser lavados e enxaguados com água destilada várias vezes antes de iniciar o experimento. Antes de iniciar as medidas foi necessário calibrar o condutímetro com a solução padrão (KCl). Verificou-se se o aparelho está medindo em mS ou μS .

Mediu-se, também a condutividade da água antes de começar as medida e manteve-se a temperatura controlada a 25°C durante os experimentos.



Figura 31: Conduvímeter.

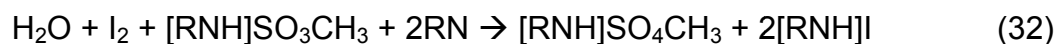
7.6.7 Determinação do Teor de água nas amostras de sequestrantes pelo método de Karl Fischer

Para se determinar o teor de água ou umidade das amostras de sequestrante utilizou-se a titulação potenciométrica de Karl Fischer com auxílio do titulador automático da marca Metrohm, modelo 836 (Figura 32), segundo a norma ASTM D4377 – 06. O ensaio consiste na titulação da água presente na amostra com a solução padrão de Karl Fischer sem piridina.



Figura 32: Potenciômetro Metrohm, modelo 836.

As reações envolvidas na titulação podem ser observadas nas equações (31) e (32).



Onde RN = Base utilizada.

Este método utiliza o eletrodo duplo de platina, no ponto final da titulação, com o consumo total da água, ocorre a presença de um ligeiro excesso de iodo (do titulante) que causa a passagem de corrente ou diminuição da resistência entre os dois fios de platina do eletrodo.

A titulação de Karl Fischer volumétrica segue o seguinte procedimento:

- Preenche-se o vaso, que é um aparato especial do titulador e é vedado para impedir que a umidade do ar entre (observar na Figura 32), com o solvente (a base de metanol);
- Condiciona-se o ambiente a fim de se eliminar a umidade existente, antes de começar a titulação;

- Padroniza-se a solução titulante de Karl Fischer com três gotas de água de massa conhecida.
- Adiciona-se a amostra (a quantidade varia de acordo com a porcentagem de água existente na amostra);
- Titula-se a amostra com o reagente de Karl Fischer.

7.7 Análise por componentes principais (PCA)

A análise por componentes principais foi realizada somente com os dados dos espectros de infravermelho dos sequestrantes puros sendo que um dos principais objetivos da realização desta análise foi verificar intervalos na região espectral onde os sequestrantes mais se correlacionam e o agrupamento dos sequestrantes que possuem formulações mais parecidas.

Os ensaios para a aquisição dos espectros de infravermelho médio foram realizados no LABPETRO – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo.

Os espectros de infravermelho de 55 sequestrantes foram obtidos em um espectrômetro modelo FTLA2000-102, do fabricante ABB BOMEN, usando como acessório uma célula horizontal de ATR (ZnSe, 45°) de 80 mm de comprimento, 10 mm de largura, 4 mm de espessura e 10 reflexões, do fabricante *Pike Technologies*. O espectro registrado foi obtido com a média de 32 varreduras consecutivas, com resolução de 4 cm⁻¹ na faixa de trabalho de 4000 a 630 cm⁻¹.

Anteriormente à obtenção do espectro de cada amostra foi feito o *background* utilizando-se o ar atmosférico como referência para a correção da linha de base. Para a aquisição dos espectros foi utilizado o programa GRAMS/AI da Thermo Galactic.

Os dados espectrais obtidos das amostras foram trabalhados no programa MINITAB 14. Foi realizada uma avaliação inicial dos dados para se descobrir que tipo de informação poderia se conseguir dos mesmos, e assim foram definidas as diretrizes para o tratamento.

Inicialmente foi utilizada a Análise por Componentes Principais, onde foram construídos modelos por PCA e iPCA, para se tentar identificar grupos de amostras semelhantes dentro do grupo de amostras analisado, e tentar identificar grupos funcionais presentes nas amostras de sequestrantes de H₂S.

CAPÍTULO 8 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos serão expostos e discutidos neste capítulo, com base nas referências teóricas. Assim, este capítulo é destinado a expor os resultados dos testes de eficiência de captura de H_2S pelos sequestrantes, sem deixar de mencionar e discutir a otimização e a calibração do sistema experimental de produção e lavagem do gás sulfeto de hidrogênio, imprescindíveis para os testes. Também serão discutidas e relacionadas as propriedades analisadas dos sequestrantes puros junto de cada técnica utilizada, além da análise multivariada dos dados dos espectros de Infravermelho dos sequestrantes.

8.1 Otimização do sistema

Esta etapa dedicou-se a verificação de variáveis do sistema no intuito de viabilizar e otimizar o mesmo. Sendo assim, foi verificada a temperatura do banho em que o frasco gerador do gás (Schlenk) que produziria um maior rendimento na reação de formação do H_2S .

A temperatura definida para a produção do H_2S foi de 65°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), sendo uma reação exotérmica, para diminuir a velocidade da reação. Devido ao elevado valor da constante de equilíbrio da reação, o aumento da temperatura não causou uma diminuição do ácido formado que é um gás e o mesmo se desprende do meio reacional provocando um deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos, acarretando, com isso, um maior rendimento da reação.

O Fluxo do gás de arraste argônio (Ar) foi fixado em aproximadamente 1 bolha/segundo, fluxo relativamente lento para que haja tempo de interação suficiente entre o H_2S e o sequestrante durante a passagem do gás pelo mesmo.

Assim, também foi ajustado o tempo de adição da solução de ácido clorídrico que foi de 2 minutos para todas as amostras, garantido uma adição lenta do HCl no FeS, sendo o teor de pureza do enxofre contido no sulfeto ferroso foi obtido por meio de um analisador elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (Thermo Scientific, Modelo FlashEA 1112).

No decorrer do trabalho, observaram-se as dificuldades experimentais ao se trabalhar com gás, devido à facilidade de existência de vazamentos no sistema. Nos experimentos realizados, utilizaram-se vidrarias com juntas esféricas 28/15 esmerilhadas contendo *o'rings* em suas extremidades, o que proporcionou um conjunto mais resistente aos vazamentos. Na verificação de vazamentos, com a adição de papéis de filtro embebidos com uma solução saturada de acetato de chumbo em todas as juntas do sistema, houve correção dos mesmos com aplicação de gel de silicone, para a garantia de que todo H_2S produzido, ou porcentagem fixa do H_2S passasse pelo sequestrante.

Observa-se, portanto, na Figura 33 a foto do sistema experimental de produção de H_2S e lavagem do mesmo pela mistura de sequestrante/óleo utilizado no trabalho.

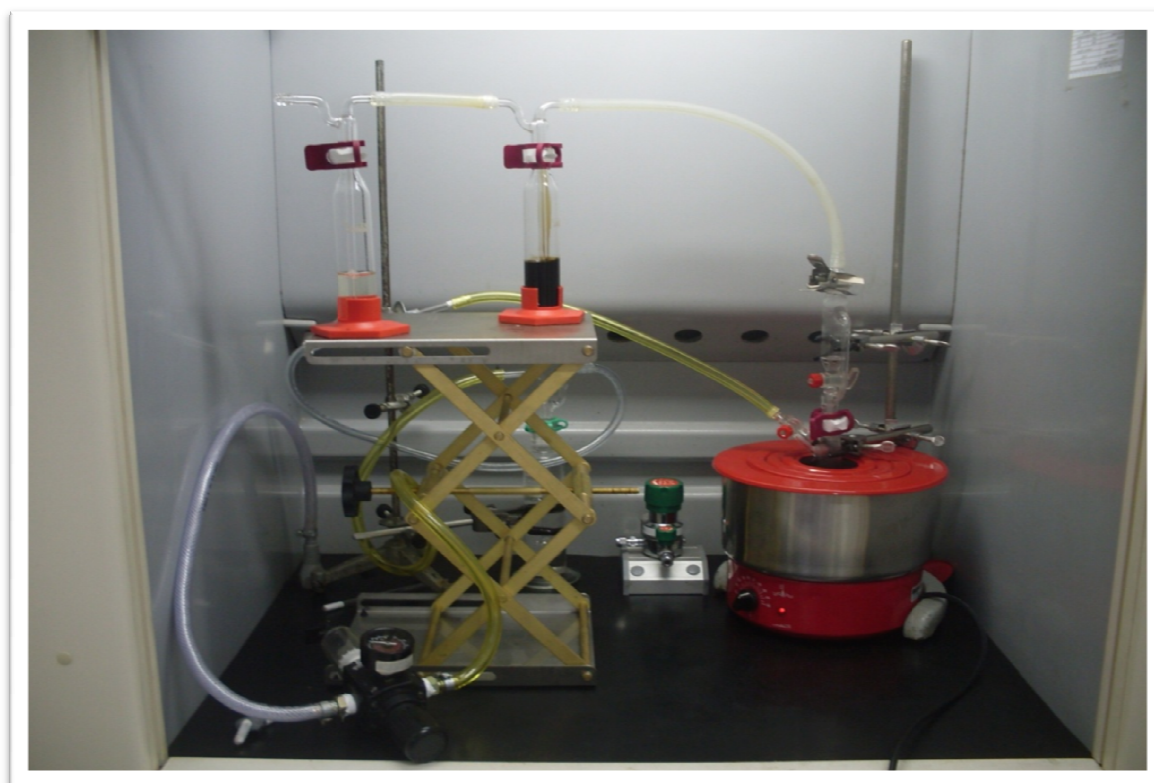


Figura 33: Sistema Experimental de produção e lavagem de H_2S para os testes propostos.

8.2 Calibração do Sistema Experimental

Como visto na metodologia, houve a necessidade de calibrar o sistema experimental para a verificação do rendimento da reação do H_2S produzido, bem como a perda desse gás durante a lavagem do mesmo. Com o sistema montado, uma informação

necessária era obter a porcentagem de H_2S capturado pela solução alcalina e verificar se esse valor estava sendo constante. Para isso realizou-se seis testes onde o gás sulfídrico capturado pelo NaOH foi determinado potenciometricamente de acordo com o método UOP 163 (1989).

Preferiu-se produzir o gás em vez de se trabalhar com cilindros desse gás comprimido, visto que seria preciso uma dispendiosa adaptação do sistema de gás do laboratório por questões de segurança de se trabalhar com o mesmo.

O teor de pureza do enxofre contido no sulfeto ferroso foi obtido por meio de um analisador elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (Thermo Scientific, Modelo 1112) (DALMASCHIO, 2008). Segundo as especificações do fabricante, a faixa de pureza de enxofre no sulfeto ferroso é de 25-30%, o que pôde ser confirmado com os resultados da análise elementar, Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da análise elementar do sulfeto ferroso.

Massa Pesada (mg)	Teor de Enxofre (%m/m)	Média (%m/m)
1,107	30,52	30,61
1,296	30,69	

Na Tabela 6 estão expostos os resultados da calibração do sistema, tendo em vista que o procedimento foi repetido 6 vezes, onde encontrou-se uma média de teor de enxofre capturado pela solução de NaOH 5 mol/L de 4331 mg/Kg de amostra, o que representa 82,33% do H_2S total produzido.

Os cálculos da porcentagem calculada dependem da massa de FeS medida, que foi aproximadamente 1 g, tentando-se obter valores bem próximos dessa massa para todos os testes.

Os cálculos de porcentagens de sulfeto capturado realizados nos testes são descritos a seguir, considerando 30,61% (%m/m) o teor de enxofre no sulfeto ferroso utilizado.

- Teor de H_2S capturado (x):
 - t_{H_2S} — 1000 g NaOH
 - x — $m_C - m_W$

$$x = \frac{t_{H_2S} \cdot (m_{1C} - m_{1V})}{1000}$$

Onde:

- (t_{H_2S}) é a média do teor de H_2S obtido por potenciometria no NaOH;
- (m_{1V}) é a massa do frasco lavador vazio;
- (m_{1C}) é a massa do frasco lavador cheio.
- Teor de H_2S produzido (y):

$$\begin{aligned} m_p & \text{ — } 100\% \\ y & \text{ — } 30,61\% \\ y & = 30,61 \cdot m_p \cdot 10 \end{aligned}$$

Onde:

- (m_p) é a massa pesada de FeS.

Sendo que a relação capturado/produzido é dada por:

$$\% = \frac{x}{y} \cdot 100, \text{ assim, } \% = \frac{t_{H_2S} \cdot (m_{1C} - m_{1V})}{30,61 \cdot m_p \cdot 100}$$

Tabela 6: Teores e porcentagens de sulfeto capturados na calibração.

Teste	Massa de FeS (g)	Teor de Enxofre Capturado (mg/Kg)	Porcentagem de Enxofre Capturado (%)
1	1,0066	4400	83,67
2	0,9982	4239	81,99
3	1,0072	4269	81,58
4	0,9980	4268	82,22
5	1,0019	4419	82,85
6	1,0024	4392	81,75
Média		4331	82,33

Depois de otimizadas as condições experimentais da reação e calibrado o sistema, foram efetuados os testes de eficiência de captura de sulfeto pelo sequestrantes.

8.3 Cálculos dos teores de H₂S capturados pelos sequestrantes

O presente trabalho teve como propósito realizar as análises de eficiência dos sequestrantes de H₂S em petróleos, no caso a amostra de petróleo escolhido foi um óleo considerado médio caracterizado na Tabela 7.

Tabela 7: Caracterização do petróleo utilizado no trabalho.

BSW (%)	°API	NAT (mgKOH/g)	IST (mg/L)	Viscosidade Dinâmica (mPa.s) a 20°C
< 0,05	29,1	0,3011	286,68	45,25

Os cálculos realizados nos testes são os mesmos descritos na seção anterior para o cálculo do sulfeto capturado pela solução de NaOH, substituindo o teor de sulfeto na solução de NaOH pelo teor de sulfeto na mistura sequestrante/petróleo e pode ser representação pela fórmula abaixo:

- $$\% = \frac{t_{H_2S} \cdot (m_{1C} - m_{1V})}{30,61 \cdot m_p \cdot 100}$$
- Onde:
 - (m_{1V}) é a massa do frasco lavador 1 vazio;
 - (m_{1C}) é a massa do frasco lavador 1 cheio;
 - (m_p) é a massa de FeS mensurada;
 - (t_{1(H₂S)}) é a média do teor de H₂S obtido por potenciometria no petróleo;

Anteriormente, foi realizado um ensaio de produção de H₂S e lavagem do sulfeto passando pelo petróleo livre de sequestrante, onde constatou-se que o petróleo puro não sequestrava sulfeto.

Assim, considerando o teor de enxofre no FeS 30,61%, foram calculadas a eficiências dos sequestrantes estudados (%) a partir dos teores de sulfetos capturado em mg/kg. Os resultados dos testes das 47 amostras de sequestrantes podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8: Resultado dos teores de sulfeto capturado pelos sequestrantes.

Sequestrante	Teor de sulfeto capturado (ppm)	Porcentagem de sulfeto capturado (%)	Porcentagem de sulfeto capturado no NaOH (%)	Total de sulfeto capturado (%)	Fabricante
1	147	2,49	82,6	85,1	F1
2	963	14,5	67,8	82,3	F2
3	524	8,13	72,3	80,4	F3
4	32	0,48	87,3	87,8	F4
5	732	10,9	76,3	87,2	F5
6	291	4,39	82,8	87,2	F5
7	357	4,77	77,5	82,3	F5
8	624	9,72	73,4	83,1	F6
9	842	13,2	68,0	81,2	F6
10	822	12,6	68,9	81,5	F7
11	942	14,4	66,1	80,5	F7
12	705	10,8	71,7	82,5	F7
13	649	10,0	74,4	84,4	F7
14	784	12,1	71,1	83,1	F7
15	471	7,27	73,5	80,8	F7
16	724	10,6	67,7	78,3	F7
17	5,0	0,076	85,1	85,2	F2
18	56	0,86	82,0	82,9	F2
19	63	1,1	83,3	84,4	F2
20	403	6,28	74,4	80,7	F2
21	878	13,0	73,3	86,3	F2
22	484	7,6	76,5	84,1	F2
23	630	9,36	76,1	85,5	F2
24	667	9,96	71,7	81,7	F2
25	779	12,2	72,3	84,5	F2
26	861	13,2	72,4	85,6	F8
27	736	10,6	75,6	86,2	F8
28	779	12,2	72,8	85,0	F9
29	807	12,1	74,1	86,2	F9
30	338	4,14	78,9	83,0	F9
31	813	12,4	71,3	83,7	F10
32	0	0	73,5	73,5	F10
33	703	10,4	74,7	85,1	F11
34	751	11,5	68,7	80,2	F11
35	770	11,8	72,0	83,8	F11
36	908	14,2	68,4	82,6	F11
37	564	8,69	76,1	84,8	F11
38	705	10,8	74,2	85,0	F11
39	788	12,1	73,9	86,0	F12
40	785	12,2	75,1	87,3	F13
41	750	10,9	76,4	87,2	F13
42	708	10,7	75,8	86,5	F13

43	420	6,37	77,2	83,6	F13
44	981	15,5	70,3	85,8	F13
45	794	11,1	71,6	82,7	F13
46	739	11,1	73,5	84,6	F4
47	699	10,9	74,9	85,8	F4

Na Tabela 9 estão representados os resultados os das porcentagens de sulfeto capturado pelos sequestrantes em ordem crescente.

Tabela 9: Resultado das porcentagens de sulfeto capturado pelos sequestrantes em ordem crescente.

Sequestrante	Porcentagem de sulfeto capturado (%)
32	0
17	0,076
4	0,48
18	0,86
19	1,09
1	2,49
30	4,14
6	4,39
7	5,53
20	6,28
43	6,37
15	7,27
22	7,60
3	8,13
37	8,69
23	9,36
8	9,72
24	9,96
13	10,0
33	10,4
16	10,6
27	10,6
42	10,7
12	10,8
38	10,8
5	10,9
41	10,9
47	10,9
45	11,1
46	11,1
34	11,5

35	11,8
14	12,1
39	12,1
29	12,1
25	12,2
40	12,2
28	12,2
31	12,4
10	12,6
21	13,1
9	13,2
26	13,2
36	14,2
11	14,4
2	14,8
44	15,1

Observa-se, portanto, que existe uma diferença de retenção de captura do sulfeto de sequestrante para sequestrante, reafirmando a necessidade de se estudar essa diferença. Essa diferença de eficiência de captura de produto para produto também pode ser observada na Figura 34.

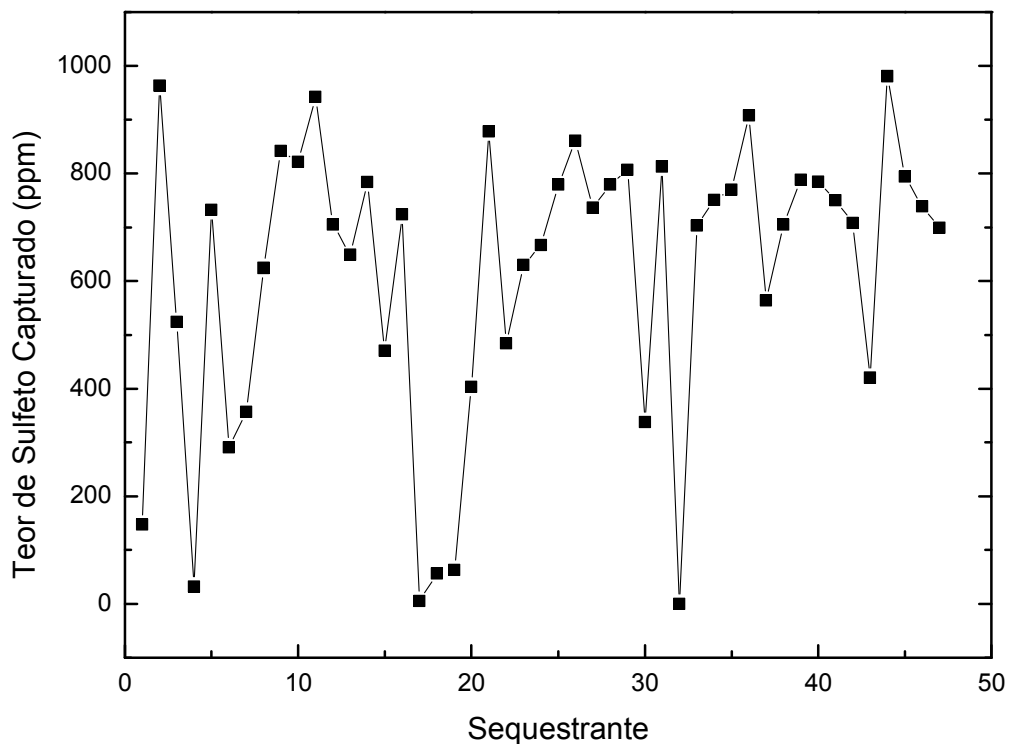


Figura 34: Gráfico dos sequestrantes pelo teor de sulfeto capturado (ppm).

Os produtos comerciais e experimentais de sequestrantes de H_2S estudados no trabalho, foram testados na ordem de recebimento das amostras dos mesmos. Ainda estes produtos são produzidos por marcas diferentes, e existem casos de um mesmo fabricante, ter mais de um tipo desse produto disponível, sendo a diferença entre eles não informada pelos fabricantes. Na Figura 35 observa-se o semelhante ao gráfico da Figura 34, onde os sequestrantes foram destacados por cores diferentes, sendo cada cor representada por um fabricante.

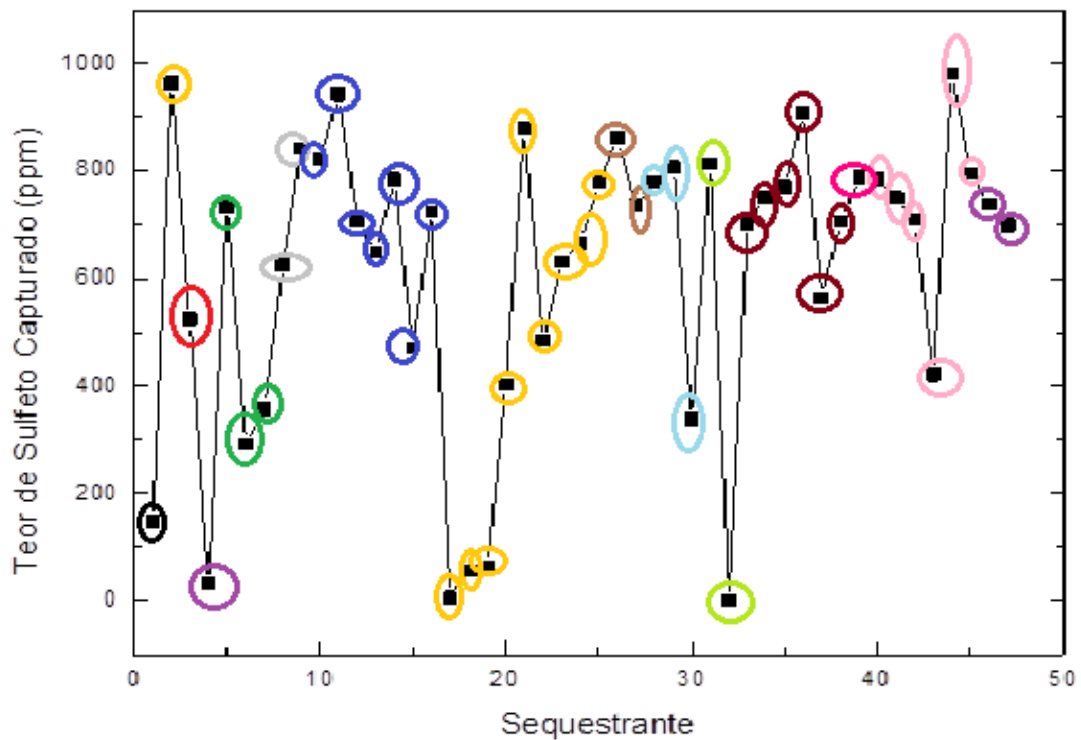


Figura 35: Gráfico dos sequestrantes pelo teor de sulfeto capturado, destacando os diferentes fabricantes.

Ao longo das medidas dos teores de sulfeto capturado por cada sequestrante e suas correspondentes porcentagens, verificou-se a necessidade de confirmação dos dados obtidos, tendo em vista a variação do teor total capturado (o teor capturado pela mistura óleo/sequestrante e a solução de NaOH). Constatou-se primeiramente que, após a otimização do sistema, a ocorrência de vazamento, pela coloração escura do papel de filtro com acetato de chumbo, quando era observada, estava acontecendo somente a junta do segundo frasco lavador (o frasco que contém a solução de NaOH), o que não interferiu muito na captura do sulfeto pela mistura óleo/sequestrante.

Este fato pode ser confirmado pelas medidas de repetições de amostras aleatórias (Tabela 10), onde se observou que mesmo os teores totais de sulfeto capturado variando em faixas relativamente altas, o teor capturado pelo sequestrante variou relativamente pouco, em uma faixa de 0,1 % a 1,5 %.

Tabela 10: Repetições dos teores de sulfeto capturado.

Sequestrante	Teor de sulfeto capturado (ppm)	Porcentagem de sulfeto capturado (%)	Porcentagem de sulfeto capturado no NaOH (%)	Total de sulfeto capturado (%)	Média das porcentagens de sulfeto capturado (%)
2	964	14,8	68,7	83,5	14,4
2	898	14,2	67,0	81,2	
2	879	14,1	64,2	78,3	
7	357	5,53	77,5	83,0	4,80
7	260	4,00	65,9	69,9	
21	840	13,0	72,8	85,8	13,1
21	878	13,1	72,0	85,1	
25	779	12,2	72,6	84,8	12,3
25	801	12,3	71,9	84,2	
32	0	0	73,5	73,5	0
32	0	0	70,1	70,1	
36	916	14,3	67,5	81,7	14,3
36	908	14,2	70,0	84,2	
44	977	15,5	66,7	82,2	14,9
44	1001	14,1	71,7	85,8	
44	981	15,1	69,8	84,9	

Ao analisar os resultados da Tabela 10, percebeu-se que o sequestrante de identidade 32, apresentou-se anômalo diante dos outros resultados, haja vista que o valor do teor total capturado não se aproximou do valor da calibração, mesmo repetindo a análise. Não foi observado indícios de vazamentos, com o auxílio do papel de filtro embebido de uma solução saturada de acetato de chumbo, no frasco lavador que continha a mistura óleo/sequestrante. Sugere-se, portanto, que o sequestrante reagiu com o sulfeto de hidrogênio de forma em que a espécie resultante não foi detectada pelo método de análise de sulfeto por potenciometria UOP 163. Não se pode afirmar, por conseguinte, que o sequestrante de identidade 32 não capturou sulfeto nos testes.

8.4 Teste de eficiência variando a concentração do sequestrante

Neste teste foram escolhidos aleatoriamente quatro sequestrantes e verificou-se o efeito da concentração do sequestrante da mistura sequestrante/óleo no teor de sulfeto capturado pela mesma.

As concentrações variaram de 2%, 10% e 100% em massa. Assim, foi repetido o procedimento do teste de eficiência para cada sequestrante escolhido nessas concentrações. Os testes foram feitos em repetibilidade. Na Tabela 11 estão representados os resultados do teste, expressos em teor de sulfeto capturado pelo sequestrante em cada concentração proposta. Os resultados denotaram que quanto maior a concentração de sequestrante utilizada na mistura, para os casos estudados, maior a eficiência na captura de gás sulfeto no petróleo. As porcentagens de sequestrantes analisadas foram escolhidas com intuito de verificar qual destes produtos se mostra mais eficiente em determinada porcentagem, a fim de que fosse possível observar diferenças entre as análises de determinada concentração.

Tabela 11: Tabela das porcentagens de sulfeto capturado variando a concentração do sequestrante.

Identidade do Sequestrante	Teor de Sulfeto capturado (ppm) a 2%	Teor de Sulfeto capturado (ppm) a 10%	Teor de Sulfeto capturado (ppm) a 100%
1	147	168	1736
2	964	1898	4837
21	848	948	1109
44	981	1281	4187

A partir dos dados da tabela, observa-se que para o sequestrante 1, a porcentagem de sulfeto capturada com 10% desse produto no óleo não aumentou significativamente comparado com a mistura a 2%, em contraste com o sequestrante 2 que apresenta um relativo aumento da porcentagem de captura com o aumento da concentração. Percebe-se que os produtos analisados se diferenciam na evolução dos teores de sulfeto capturado em relação à concentração do sequestrante no petróleo. Essas constatações podem observadas no gráfico da Figura 36. Por exemplo, o sequestrante 2 apresenta menor eficiência (porcentagem de captura do sulfeto) a 2% que o produto 44, porém a 10%, o produto 2 é o que apresenta a maior porcentagem de sulfeto sequestrado dentre os quadro analisados, ou seja maior eficiência nessa concentração. O produto sequestrante 1 que nos testes apresentou o menor teor de H₂S capturado a 2% dentre os quatro sequestrantes, apresenta melhor resultado na concentração de 100% do que o sequestrante 21, sendo este o produto que menos variou o teor de sulfeto capturado pela concentração, ou seja, o

sequestrante que depende relativamente menos da concentração para capturar o sulfeto, dentre os quatro testados.

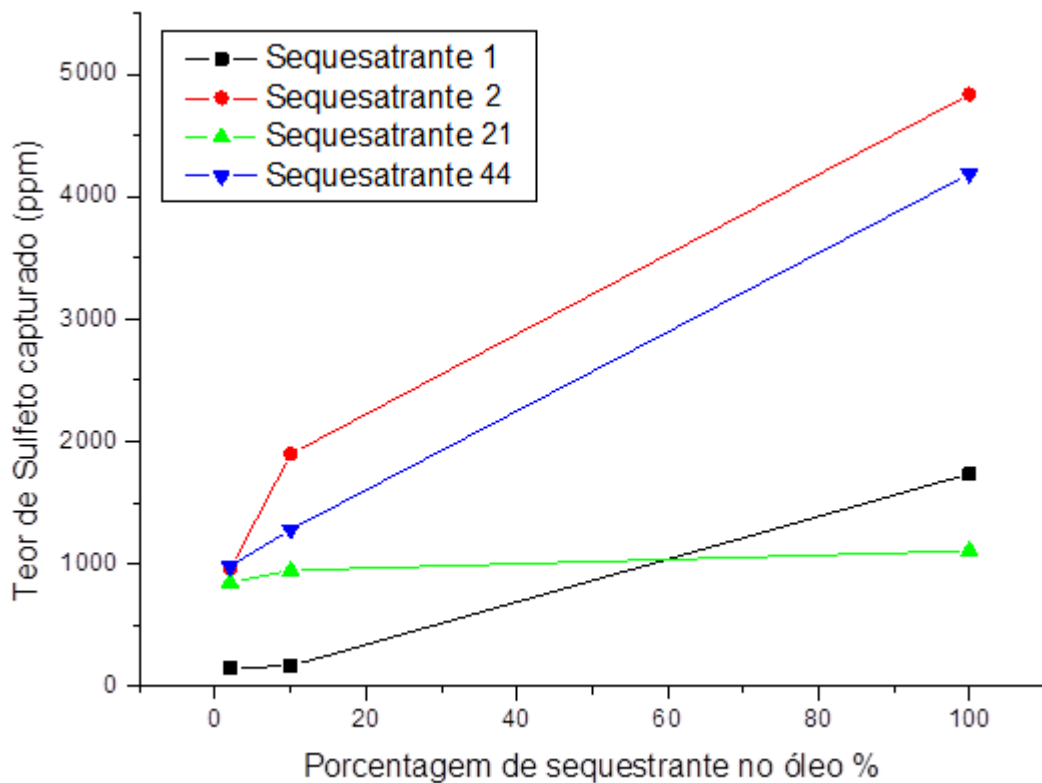


Figura 36: Comportamento dos teores de sulfeto capturado com aumento da concentração do sequestrante.

Este teste de variação da concentração do sequestrante é de elevada importância sabendo que nas estações de produção de óleo, a quantidade de produtos químicos utilizados varia-se de campo para campo, sem um rigoroso controle específico de quantidades, e ainda, de intrínseca importância ainda é a verificação de problemas que a quantidade e a qualidade desses produtos adicionados podem causar no processo.

8.5 Testes de densidade e viscosidade dinâmica dos sequestrantes puros

As densidades e viscosidades dinâmicas dos sequestrantes foram determinadas segundo as normas ASTM D 5002 e ASTM D 7042 respectivamente, utilizando um densímetro digital da marca Anton Paar. Após a realização dos testes dos mesmos tentou-se relacionar as densidades e as viscosidades dinâmicas dos sequestrantes com a capacidade de cada um em capturar o sulfeto quando emulsificado no óleo bruto.

Na Figura 37 observa-se o gráfico de dispersão do teor de sulfeto capturado em mg/Kg ou ppm em função das densidades dos sequestrantes nos testes descritos na seção 8.3.

Observa-se, portanto que a densidade pouco se relaciona com a propriedade do sequestrante em capturar sulfeto no óleo cru.

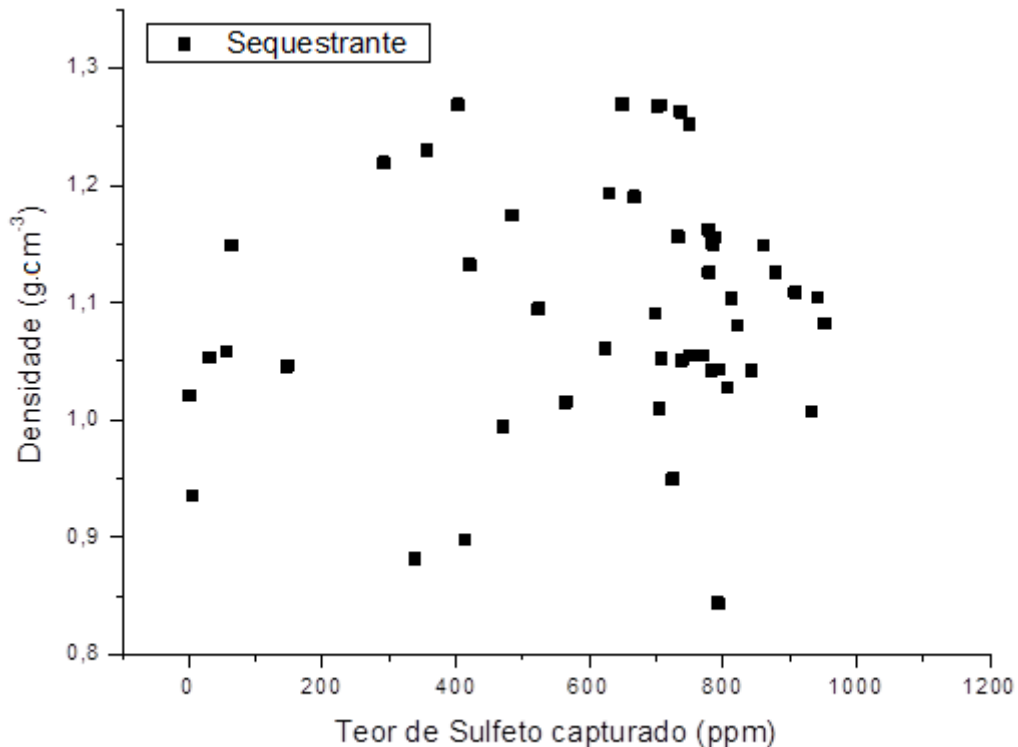


Figura 37: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pela densidade de cada sequestrante.

Já na Figura 38, esta representada pelo gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante em função das respectivas viscosidades dinâmicas, onde a maioria dos sequestrante de H₂S que capturaram mais sulfeto, apresentando, portanto, maior eficiência para remoção do contaminante são mais viscosos. Porém, com resultados, sugere-se que não há uma correlação exata entre a viscosidade e dos produtos e a eficiência de captura de sulfeto, já que alguns sequestrantes menos viscosos também apresentaram uma boa captura de sulfeto.

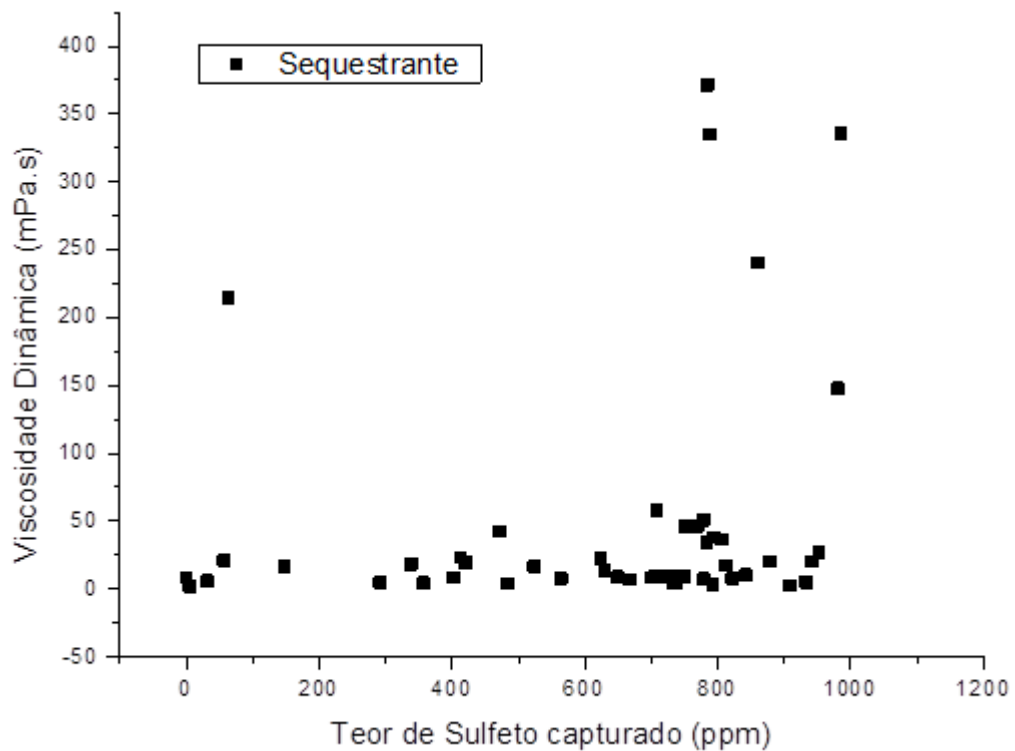


Figura 38: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pela viscosidade dinâmica de cada sequestrante.

8.6 Determinação do pH dos sequestrantes

Para a determinação do pH das amostras de sequestrantes utilizou-se o pHmetro da marca Metrohm, modelo 827, sendo este um pHmetro de bancada e utilizou-se 3 tampões para a calibração do mesmo. As análises foram realizadas segundo a ASTM E70- 07. Após a realização dos testes de pH nos sequestrantes de H_2S puros, tentou-se relacionar a atividade hidrogeniônica dos mesmos com o teor de sulfeto capturado pelos sequestrantes. Observa-se na Figura 39 o gráfico de dispersão do

teor de sulfeto capturado pelo sequestrante *versus* o pH de cada produto.

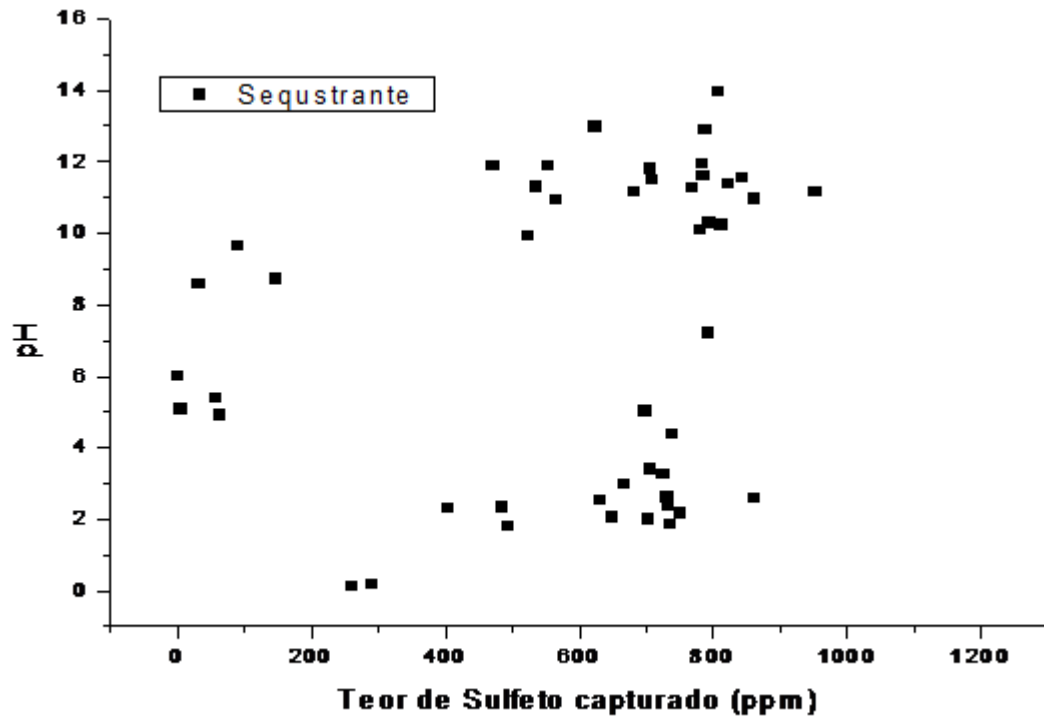


Figura 39: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH de cada sequestrante.

Observa-se neste gráfico o aparecimento de três grupos principais de sequestrantes de H_2S em relação ao pH. Esses grupos estão melhor, destacados na Figura 40.

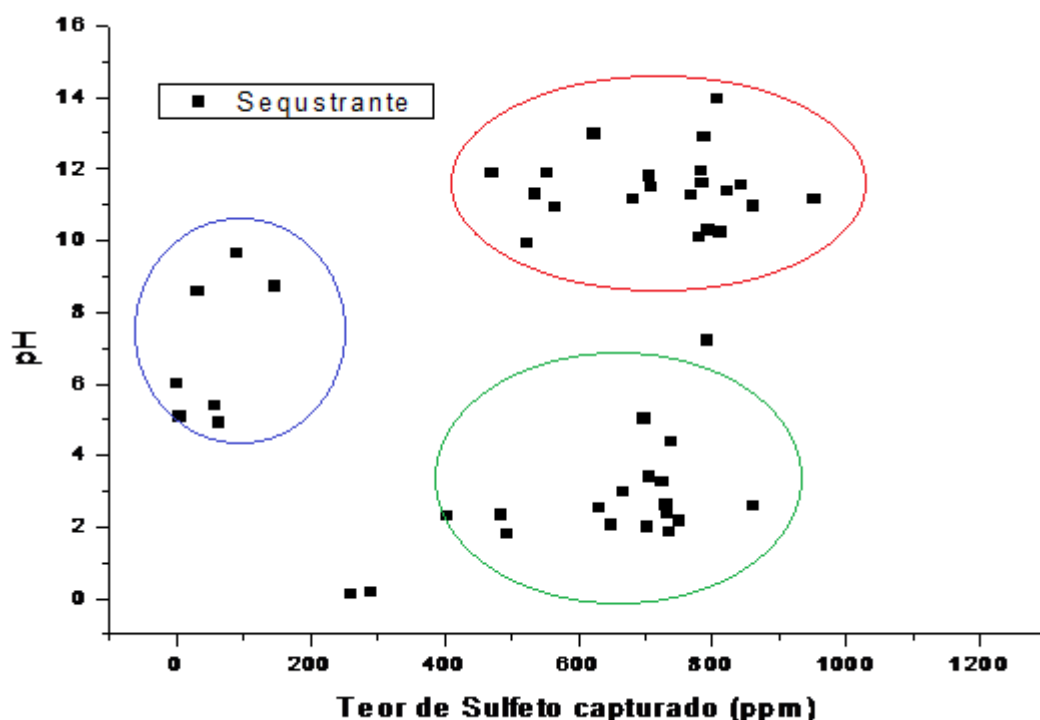


Figura 40: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH de cada sequestrante, destacando os grupos formados.

Destacado de vermelho, existe um grupo de sequestrantes de H_2S que capturaram um teor de sulfeto em ppm relativamente alto e com pH predominantemente básico. Destacado de verde, observa-se um grupo de produtos que também capturaram uma quantidade de H_2S relativamente alta e com o pH predominantemente ácido. Finalmente, enfatizado de azul, observa-se um grupos de sequestrantes que capturaram um teor de sulfeto relativamente baixo, e com o pH levemente básico e levemente ácido.

De acordo com os dados obtidos, não se percebe uma correlação direta entre a basicidade e o poder sequestrante de cada produto testado, tendo em vista que existem sequestrantes com pH ácido que apresentam boa eficiência. Todavia, observa-se que os resultados para os testes de pH dos sequestrantes com maior eficiência eram esperados, tendo em vista que o H_2S é uma espécie ácida.

Relatos de fabricantes desses produtos afirmam que os sequestrantes ácidos apresentados neste trabalho estão em fase experimentais, ainda não estão totalmente habilitados para irem para o mercado.

8.7 Condutividade dos Sequestrantes

Observa-se na Figura 41 o gráfico do teor de sulfeto capturado em ppm por cada sequestrante estudado pela condutividade elétrica de cada produto. Percebe-se que não existe uma correlação exata entre a propriedade do sequestrante em capturar o sulfeto no óleo cru com a condutividade elétrica dos mesmos, tendo em vista que a maioria dos sequestrantes possui a condutividade elétrica semelhante.

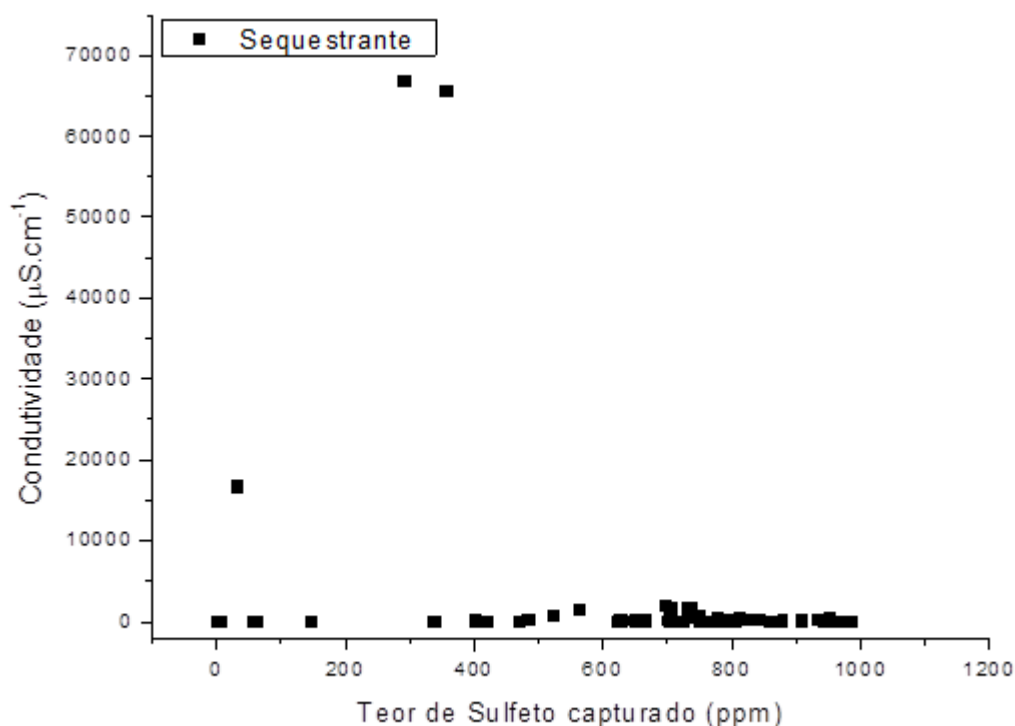


Figura 41: Gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante pelo pH de cada sequestrante.

8.8 Teste de resíduo de Enxofre no óleo

Segundo Dawe (2000), os sequestrantes capturam e neutralizam o sulfeto no óleo cru e migram da fase oleosa para a fase aquosa. Um bom sequestrante tem que migrar totalmente para a fase aquosa e não deve interferir na separação da água e do óleo, ou seja, não deve estabilizar emulsão. Sendo assim, foram selecionados alguns sequestrantes, a fim de se verificar o teor de H₂S capturado pelos sequestrantes que permanece no óleo, após o sofrimento de um processo de

lavagem com água deionizada. O processo de lavagem proposto tentou simular a separação da água do petróleo no processo de produção do mesmo.

Na Tabela 12 estão expostos os resultados do teste de lavagem do óleo bruto, onde as amostras de sequestrantes/óleo a 2% em massa, após a captura do sulfeto passavam pela análise de enxofre total no equipamento Horiba, de Fluorescência dispersiva de Raios-X e após o processo de lavagem, descrito na metodologia, também se media o enxofre total da amostra. Tomou-se o cuidado de descontar o enxofre já presente no petróleo, tendo em vista que este método ASTM D 4294 detecta o enxofre total presente no petróleo e não somente a espécie sulfeto.

Tabela 12: Resultados dos teores de sulfeto que permaneceram após processo de lavagem do óleo.

Identidade do sequestrante	Teor de enxofre capturado que permaneceu no petróleo (%)
2	0,0407
5	0,0216
11	0,0756
27	0,0176
31	0,0769
32	0,1089
44	0,0700
46	0,0251
47	0,0234

Observa-se, portanto, que os produtos sequestrantes de H₂S que nos testes deixaram um menor teor de enxofre em porcentagem no petróleo após o processo de lavagem estão expostos em cor vermelha. Ao verificar os espectros vibracionais de infravermelho em transmitância (%) de ambos os produtos, constatou-se que eles possuem a estrutura semelhante, podendo ser observado na Figura 42. Sabe-se que estes sequestrantes de H₂S são de fabricantes distintos e um dos fabricantes (27) informou que o produto tinha como base os seguintes compostos: Polioli, sal de amônio quaternário e aldeído alifático.

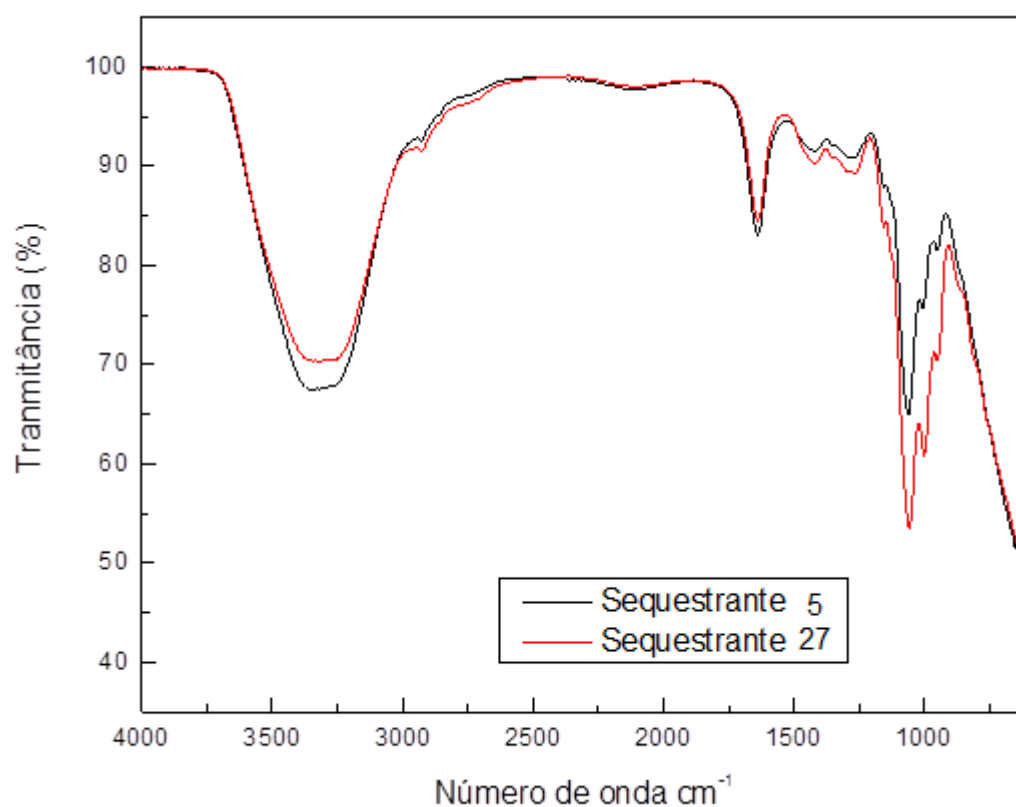


Figura 42: Espectro de Infravermelho em transmitância dos sequestrantes 5 e 27.

O segundo grupo de sequestrantes que deixou menos resíduo de enxofre no óleo está exposto na Tabela 12 em cor azul, sendo que os espectros vibracionais de Infravermelho desses produtos também se assemelham, segundo a Figura 43.

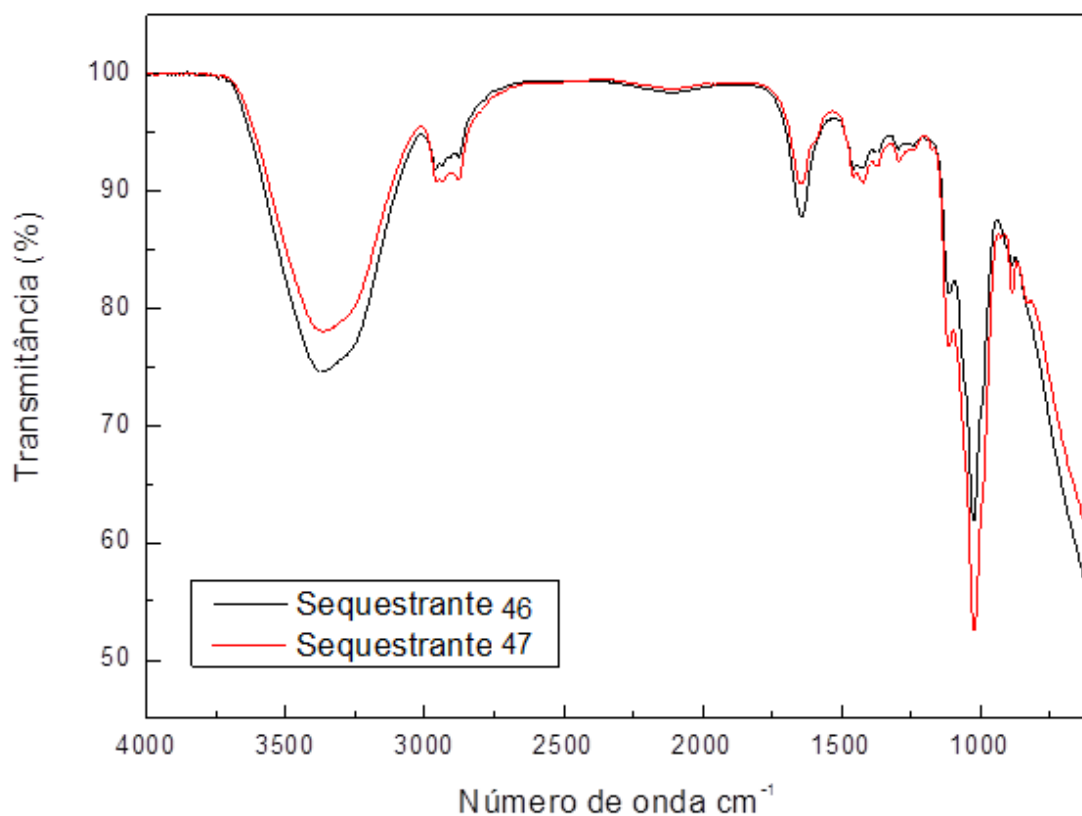


Figura 43: Espectro de Infravermelho em transmitância dos sequestrantes 46 e 47.

Um terceiro grupo de sequestrantes que deixou o teor de enxofre no petróleo um pouco maior que o primeiro e o segundo grupos, também apresentou os espectros vibracionais de infravermelho dos sequestrantes semelhantes. Estes produtos, segundo informação dos fabricantes possuem o composto triazina como base de suas formulações, e seus espectros vibracionais de infravermelho podem ser observados na Figura 44.

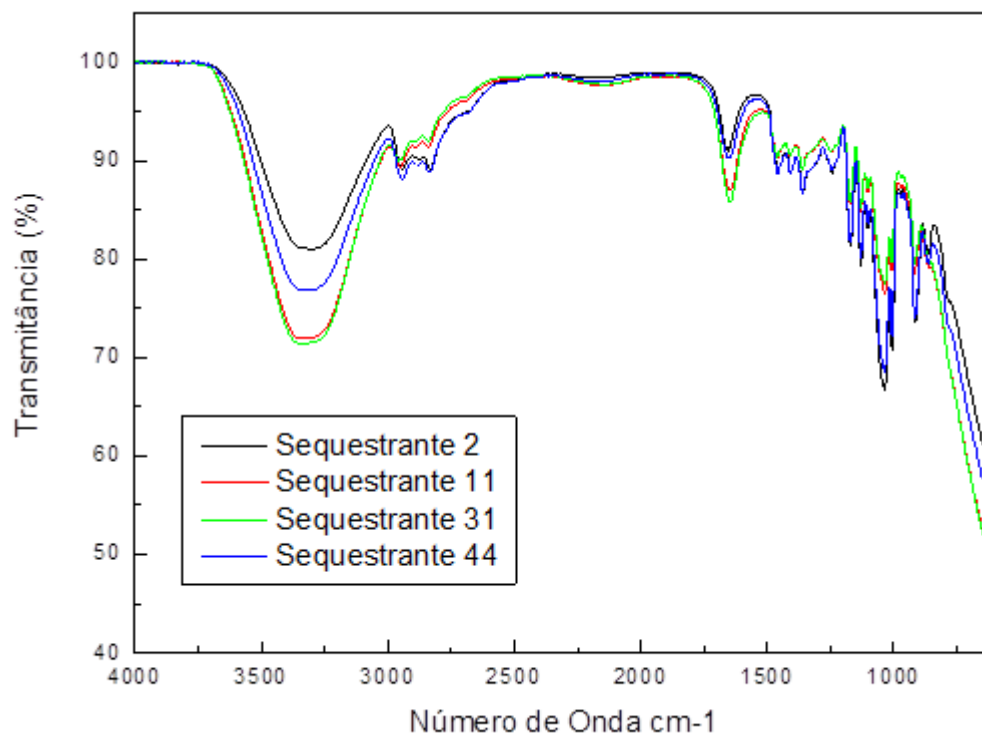


Figura 44: Espectro de Infravermelho em transmitância dos sequestrantes 2, 11, 31 e 44.

Finalmente o sequestrante que apresentou um maior teor de resíduo no óleo, após o teste de lavagem da mistura óleo sequestrante, foi o sequestrante identificado como 32, e denota pelo espectro vibracional de infravermelho desse composto que o mesmo possui uma formulação diferenciada dos demais sequestrantes estudados neste teste e pode ser observado na Figura 45.

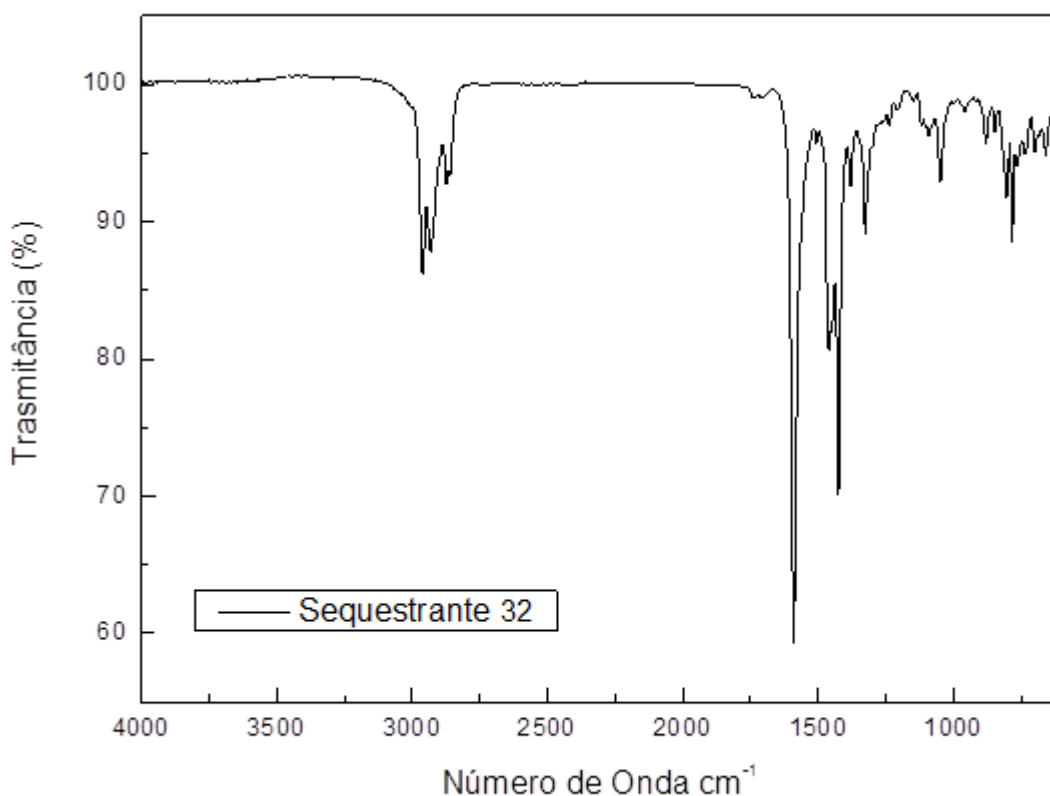


Figura 45: Espectro de Infravermelho em transmitância do sequestrante 32.

Tendo em vista informações do fabricante desse produto, a base do mesmo seria sais de ácidos carboxílicos.

Relacionou-se, portanto, a propriedade dos sequestrante testados em capturar o sulfeto no óleo cru com o teor de enxofre que permaneceu no óleo após o processo de lavagem. Observa-se na Figura 46, no gráfico do teor de sulfeto capturado por cada sequestrante em ppm pelo teor de enxofre que permaneceu no óleo, que o grupo de sequestrantes destacados em vermelho apresentam um maior teor de sulfeto capturado, com um médio teor de enxofre residual. Já o grupo de produtos destacado em na cor azul, apresentaram um teor de enxofre capturado menor que o grupo destacado em vermelho, porém com um menor teor de enxofre residual. O sequestrante de H_2S destacado em marrom apresentou-se menos eficiente em termos de resíduo de enxofre, tendo em vista que o mesmo foi o que apresentou o maior teor de enxofre residual após o processo de lavagem, entretanto, como discutido anteriormente, não se pode afirmar que o mesmo não capturou sulfeto durante o teste. Finalmente, os resultados mostraram que o sequestrante destacado pela cor verde (sequestrante de identidade 2) foi o mais eficiente nos testes, sendo

que dentre os sequestrantes que apresentaram um teor de sulfeto capturado relativamente maior, foi o que apresentou um menor teor de enxofre residual no óleo, após o processo de lavagem.

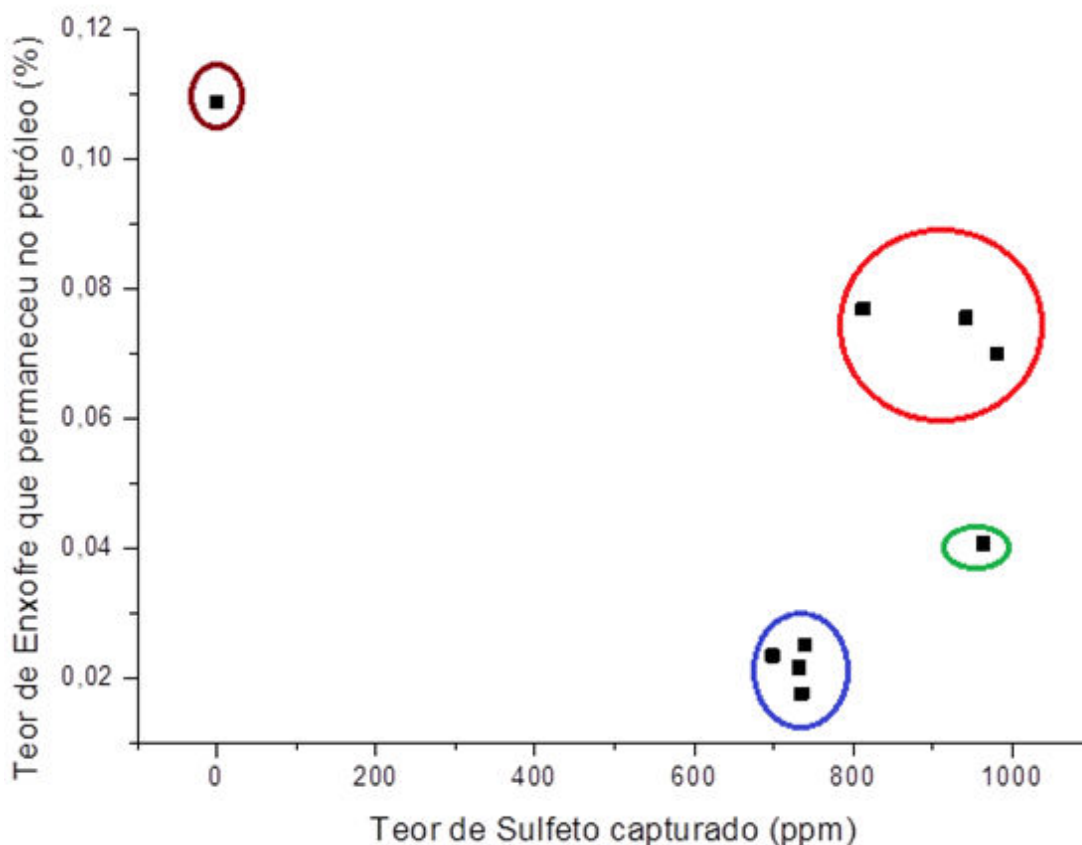


Figura 46: Gráfico do teor de sulfeto capturado pelo teor de enxofre que permaneceu após o processo de lavagem.

Ainda, foram realizadas análises de teor de água nas amostras dos sequestrantes puros que foram estudados nesse teste de resíduo de enxofre, utilizou-se, portanto a titulação potenciométrica de Karl Fischer com auxílio do titulador automático da marca Metrohm, modelo 836, segundo a norma ASTM D4377 – 06. O ensaio consiste na titulação da água presente na amostra com a solução padrão de Karl Fischer sem piridina.

Na Tabela 13 estão expostos os valores dos teores de água encontrados para os sequestrantes que foram estudados nesse teste.

Tabela 13: Teores de água dos sequestrantes.

Sequestrante	Teor de Água (%)
2	15,4
5	62,7
11	26,3
27	39,1
31	24,5
32	17,1
44	18,0
46	41,6
47	26,3

Ao plotar o teor de enxofre que permaneceu no petróleo (%), após o processo de lavagem proposto, pelo teor de água no sequestrante (%), na Figura 47, percebeu-se que não há uma correlação exata entre eles, entretanto, denotaram que os sequestrantes que apresentaram um menor teor de resíduo de enxofre no petróleo possuem teores de água relativamente altos, que facilita a saída do sequestrante para a fase aquosa. Sabendo que os sequestrante 5 e 27 foram os que obtiveram os menores teores de enxofre residuais, e que os mesmos possuem os espectros vibracionais de infravermelho consideravelmente semelhantes, sugere-se que uma das diferenças entre as formulações é a concentração do produto diluída em água.

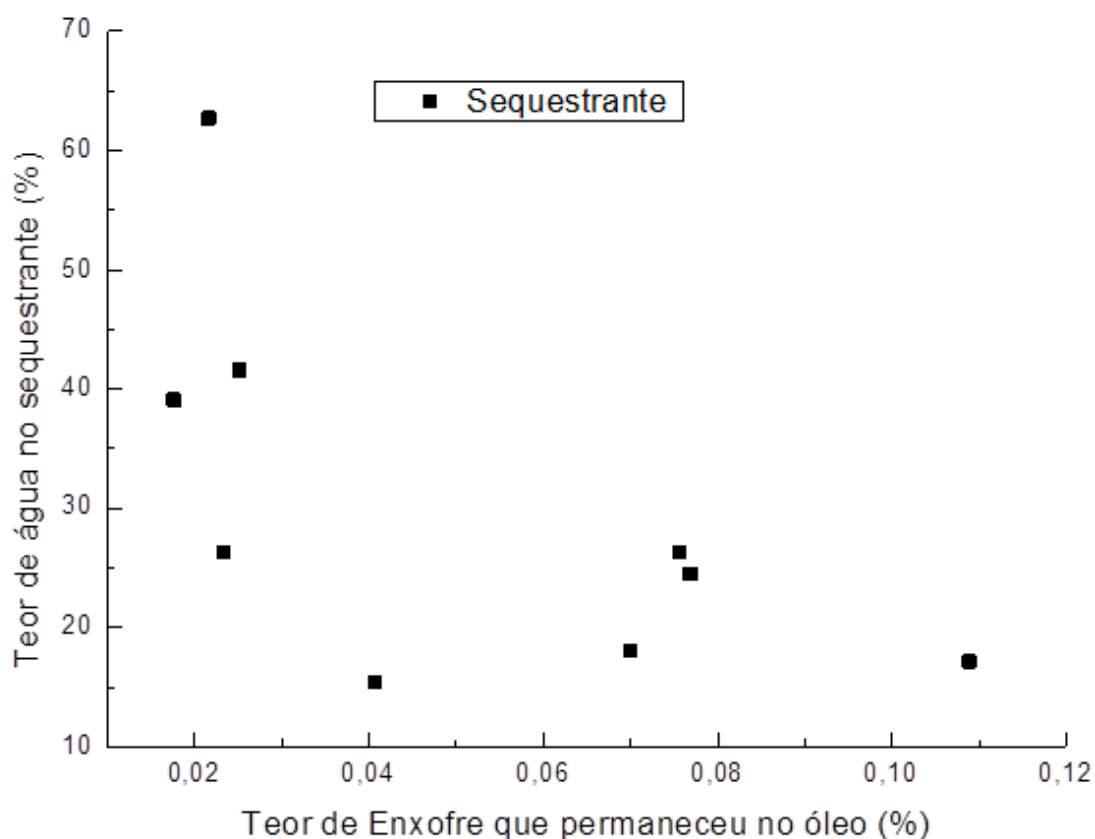


Figura 47: Gráfico do Teor de sulfeto que permaneceu no óleo pelo teor de água do sequestrante.

Ainda tentou-se encontrar uma relação entre o teor de água nos sequestrante com a propriedade dos mesmos em capturar o sulfeto, podendo observar na Figura 48, que o teor de água no sequestrante pouco se relaciona com o teor de sulfeto capturado no sistema experimental, porém destaca-se a importância do teor de água presente nas composições dos sequestrantes, haja vista que a diferença dos produtos comerciais pode ser a diluição.

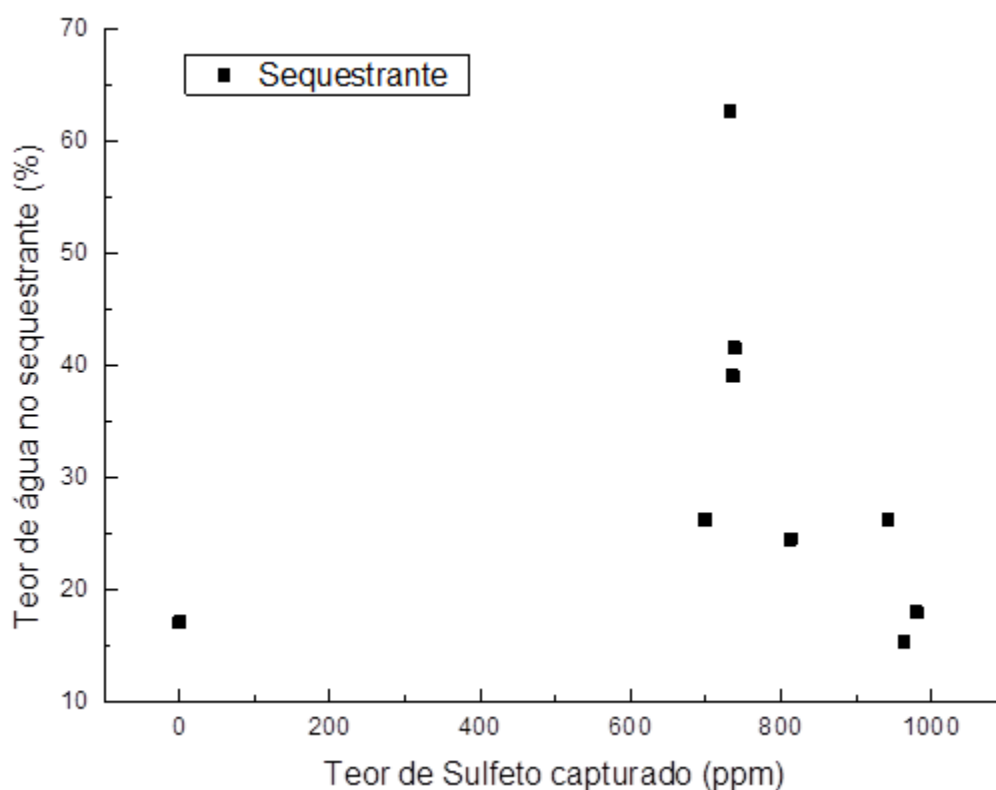


Figura 48: Gráfico do teor de sulfeto capturado pelo teor de água do sequestrante.

O conjunto de resultados obtidos neste trabalho demonstrou que nas determinadas condições dos testes e para o tipo de óleo utilizado, o sequestrante de identidade 2 apresentou-se mais eficiente frente aos outros estudados no teste de resíduo de enxofre no óleo, tendo em vista que dentre os sequestrantes que capturaram mais H_2S , o produto foi o que deixou um menor teor de enxofre no petróleo após o sofrimento de lavagem pelo óleo/sequestrante com o sulfeto capturado. Segundo informações dos fabricantes desse produto, o composto base desse produto comercial foi a triazina.

Patente (ROSNES, 2010) desses produtos comerciais a base de triazinas mostram que as triazinas mais usadas como sequestrantes de H_2S e mercaptanas em petróleo e gás natural são misturas de 1,3,5-triazina como grupo alquil como substituinte, preferencialmente os radicais metil e etil, ou a mistura deles, como pode ser observado na Figura 49.

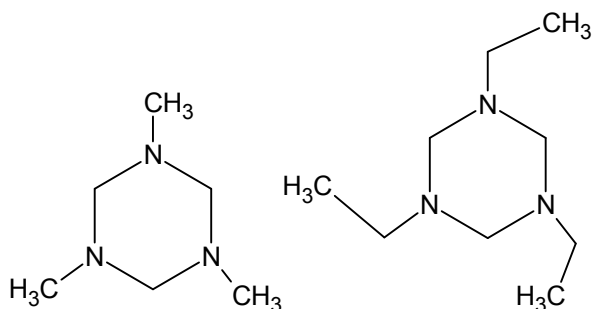


Figura 49: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H₂S.

Fonte: ROSNES (2010).

Também são utilizadas como sequestrantes de compostos de enxofre, triazinas substituídas com o radical hidroxí ou amino, preferencialmente o -CH₂CH₂OH, como na Figura 50.

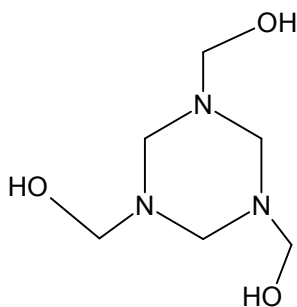


Figura 50: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H₂S.

Fonte: ROSNES (2010).

Ainda, segundo patente recente (TAYLOR, 2011), revela que outros tipos de triazinas têm formulações diferentes. Essas triazinas estão representadas nas Figuras 51, 52 e 53.

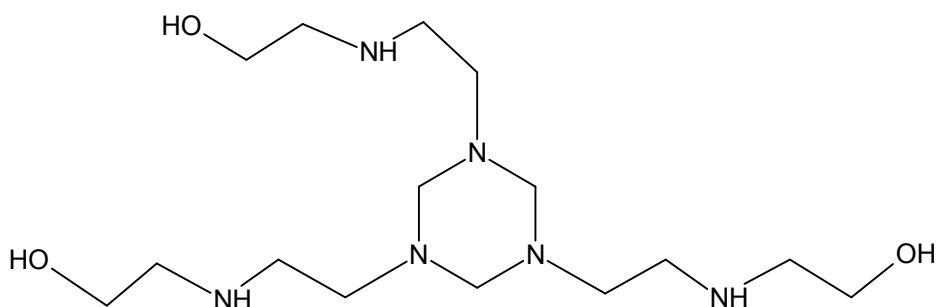


Figura 51: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H₂S.

Fonte: TAYLOR (2011).

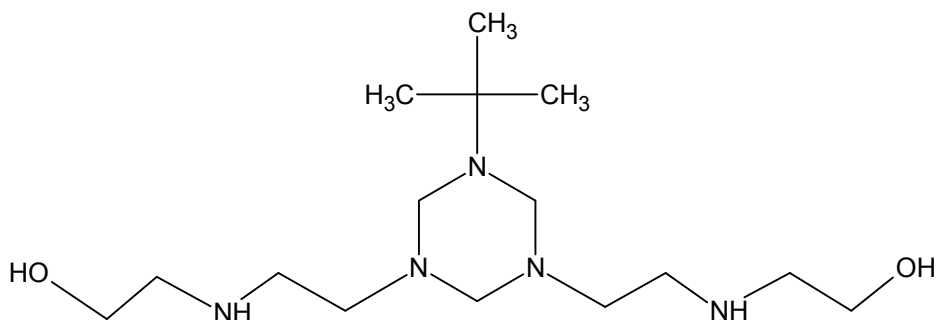


Figura 52: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H₂S.

Fonte: TAYLOR (2011).

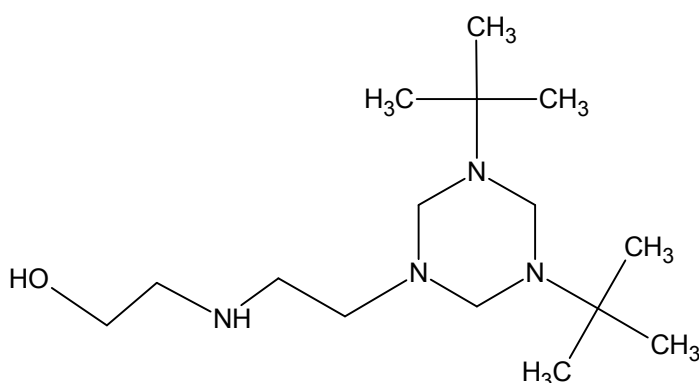


Figura 53: Tipos de triazinas usadas como sequestrantes de H₂S.

Fonte: TAYLOR (2011).

Ao logo do trabalho, foi observado que a maioria dos sequestrantes de H₂S que os fabricantes informaram que tinha como a base da composição dos produtos, triazinas, possuía a coloração diferenciada. Assim foram realizadas medidas de cor com auxílio do aparelho de comparação de cor da marca Orbeco Hellinger, com célula de 33 mm, de acordo com a norma ASTM D 1524, onde os resultados mostraram que as cores dos sequestrantes que possuíam a coloração maior que zero na escala de cores se alteraram ao longo do tempo. Observa-se, portanto na Figura 54 o gráfico dos sequestrantes de coloração maior que zero pela cor dos mesmos em duas datas diferentes, distanciadas em período de um ano. Percebe-se que a que ao passar do tempo a maioria dos sequestrantes ficou mais escuro. Vale ressaltar que os sequestrantes ao longo desse tempo foram armazenados adequadamente em ambiente escuro e sem umidade.

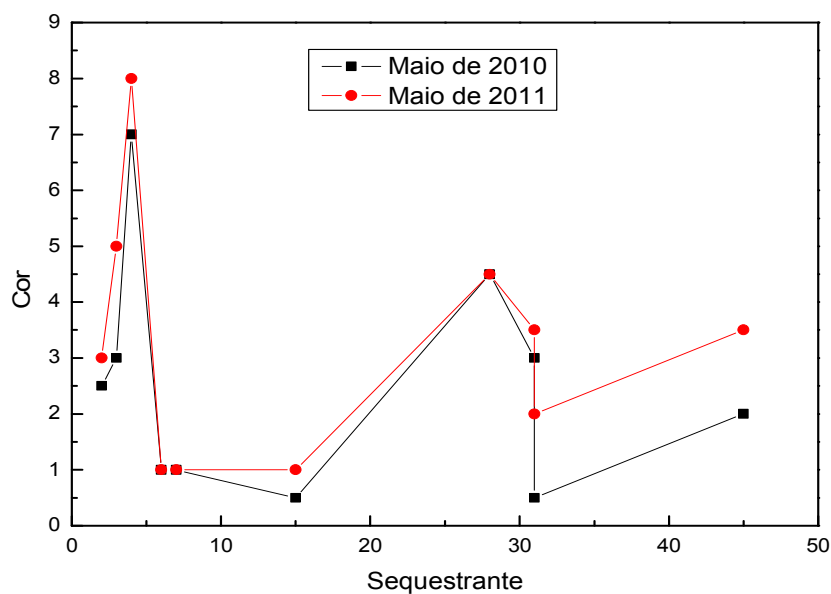


Figura 54: Gráfico dos sequestrantes com coloração maior que zero pela cor.

8.9 Análise por Componentes principais (PCA)

Como descrito na metodologia, primeiramente foi realizada uma avaliação inicial dos dados, assim ao plotar o gráfico dos espectros vibracionais de infravermelho sobrepostos, verificou-se que algumas amostras possuíam diferenças visuais bastantes relevantes uma em relação às outras, conforme mostra a Figura 55.

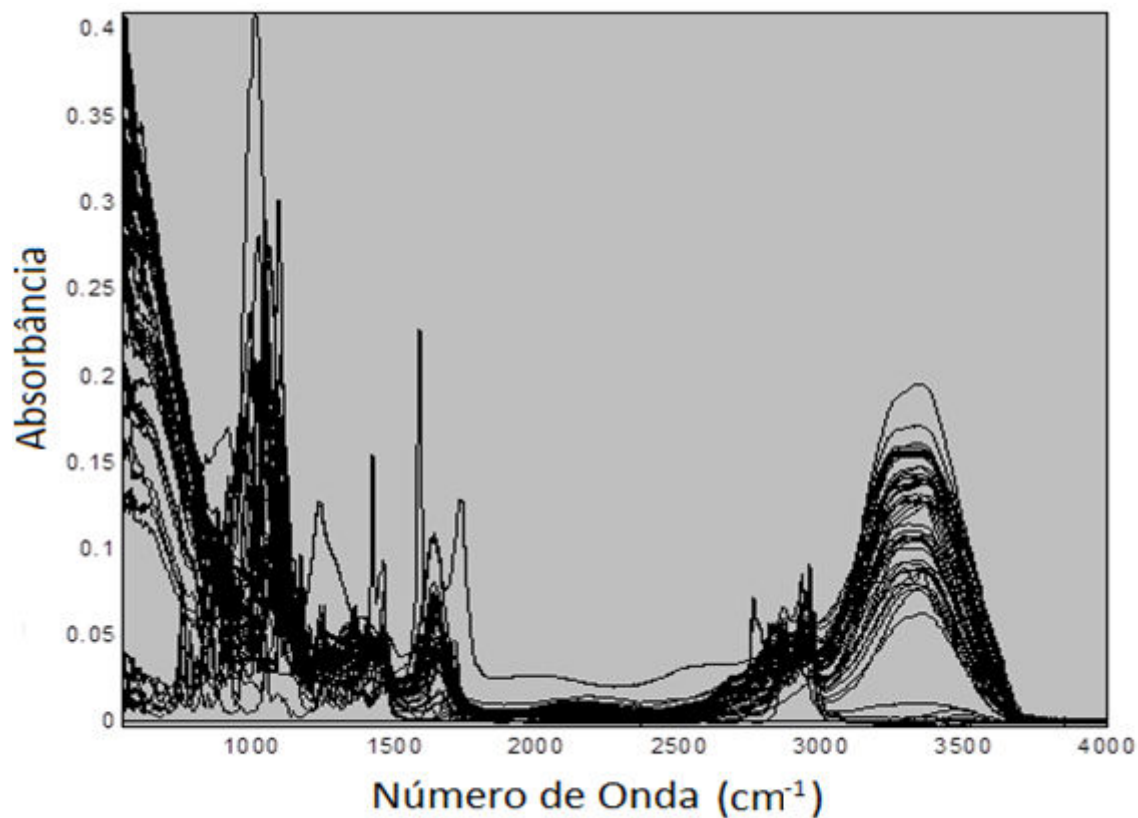


Figura 55: Espectro de infravermelho em absorbância dos sequestrantes sobrepostos.

Então, optou-se construir o modelo de PCA no intuito de extrair um determinado conjunto de dados com informações relevantes, onde as amostras foram divididas em grupos, e posteriormente aplicou-se a iPCA para tentar identificar as amostras que possuem os espectros de infravermelho semelhantes. O melhor resultado é mostrado na Figura 56.

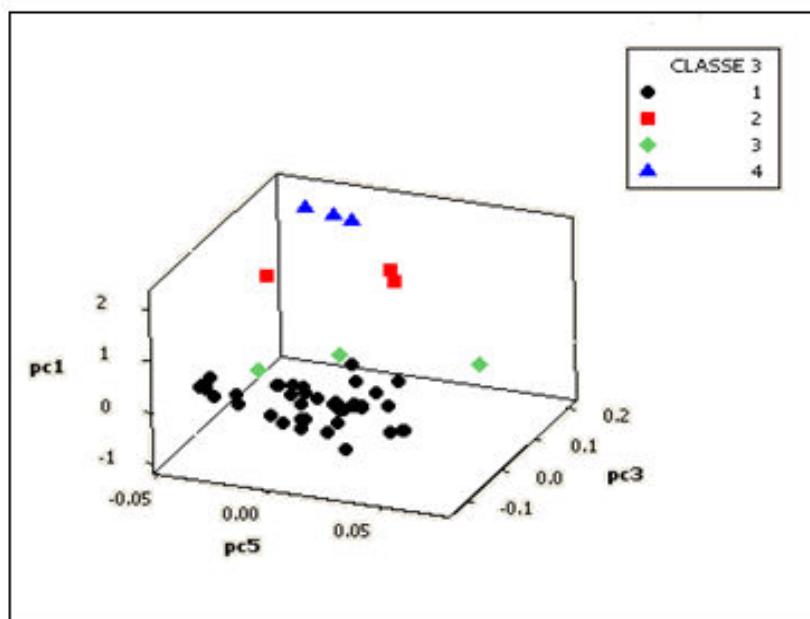


Figura 56: Gráfico dos scores para o intervalo 3 relacionando as PCs 1, 3 e 5.

Conforme pode ser observado na Figura 56, as amostras foram, portanto, divididas em 4 sub-grupos que foram identificados, também, pela iPCA na região (1240,1 a 1583,4 cm^{-1}), correspondente ao intervalo 3 com o espectro dividido em 10 intervalos, sendo os grupos 1 e 3 bastante próximos um do outro.

Assim, juntaram-se os grupos semelhantes 1 e 3, e desconsiderou-se um pequeno número de amostras correspondentes aos grupos 2 e 4 (5 amostras de 55) para a obtenção de um grupo de amostras que possuem seus espectros vibracionais de infravermelho semelhantes. Sugeriu-se, portanto, que essas amostras de sequestrantes de H_2S possuem grupos funcionais semelhantes com deformações de ligações na mesma região do espectro de infravermelho, fazendo com que essas amostras se agrupem com a aplicação da análise por componentes principais.

Sabe-se que a região do espectro de infravermelho 4000 a 1300 é a região dos grupos funcionais, procurou-se nesta, portanto, grupos funcionais que pertenceriam à região correlacionada dos sequestrantes e que provavelmente estariam na composição dos produtos.

Tendo-se encontrado a melhor região no espectro de infravermelho que mais se correlaciona entre o sequestrantes (1240,1 a 1583,4 cm^{-1}), percebe-se que a maioria das amostras de sequestrante de H_2S , pode possuir estruturas que contenham deformações axiais de ligações de C-N de aminas que podem ser primárias,

secundárias ou terciárias que, geralmente, apresentam bandas de médias a fracas intensidades no intervalo 1250 a 1020 cm^{-1} . Ou ainda podem apresentar bandas de ligações de C-N com deformação axial de aminas aromáticas que podem aparecer em bandas de forte intensidade no intervalo espectral de 1266 a 1342 cm^{-1} na região do infravermelho.

As informações propostas pela análise por componentes principais, juntamente com a interpretação das bandas dos espectros de infravermelho dos sequestrantes concordam com informações básicas concedidas pelos fabricantes desses produtos. As informações básicas dadas pelos fabricantes dos sequestrantes de H_2S relatam que a maioria dos produtos químicos conhecidos como sequestrantes de H_2S possuem em suas formulações concentrações de triazinas substituídas e etanolaminas.

CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que o conjunto de vidrarias acopladas para montagem do sistema no LABPETRO/UFES foi eficiente para realização do experimento, tendo em vista a dificuldade de se trabalhar com o gás H_2S .

A partir das condições laboratoriais otimizadas, os produtos químicos conhecidos como sequestrantes de H_2S cuja utilidade é a de remoção do gás sulfídrico em óleo, atenderam as expectativas nos testes. Existem tipos diferentes de sequestrantes de H_2S no mercado, e ainda composições que estão sendo estudadas para verificação da sua viabilidade para a indústria do petróleo.

Os sequestrante que capturaram um maior teor de sulfeto no óleo foram os sequestrantes mais viscosos e mais básicos, entretanto, não existe uma correlação exata entre a eficiência de captura do sequestrante com a viscosidade dinâmica e o pH, haja vista que, também foram encontrados sequestrantes que tiveram um teor de captura relativamente boa com produtos com pH ácido e com a viscosidade dinâmica relativamente menor do que os demais produtos.

Conclui-se, também, que dentre os vários fabricantes, muitos possuem formulações semelhantes, que podem se diferenciar na sua diluição. Sendo essa diluição, ou teor de água presente nos produtos pouco se relaciona com o teor de sulfeto que o mesmo captura. Deduziu-se, também com base nos dados que a maioria dos produtos sequestrantes de H_2S estudados possuem diferentes propriedade de captura do sulfeto no óleo cru, sendo essa característica pouco relacionada com a densidade e a condutividade dos produtos.

Visto que um bom produto sequestrante além de sequestrar um alto teor de sulfeto, migra totalmente para a fase aquosa, quando separado da fase orgânica, encontrou-se que os diferentes tipos de sequestrantes, deixam teores de enxofre diferentes no óleo, quando submetidos a um processo de lavagem do óleo com sequestrante e sulfeto capturado, existindo formulações mais eficazes que outras para o fato, como os sequestrantes 5 e 27. No entanto, ao relacionar a propriedade de captura de sulfeto do sequestrante com o resíduo de enxofre que o mesmo deixa após o sofrimento de um processo de lavagem, constatou-se que o sequestrante 2

apresentou-se mais eficiente, comparado aos outros, nos testes propostos pelo trabalho, sendo que este produto tem como base 1,3 5-triazinas substituídas, existindo diferentes tipos de substituintes no mercado.

Além disso, deduziu-se que, após o tratamento com análise por componentes principais dos dados de infravermelho dos sequestrantes puros, que a maioria dos sequestrantes possui bandas nos espectros vibracionais de infravermelho dentro de uma mesma região que caracterizam tipos de ligações frequentes nas formulações dos sequestrantes.

Portanto, devido à quantidade e a variedade de produtos conhecidos como sequestrantes de H₂S em petróleos, os prejuízos causados pela presença de enxofre no óleo e a quantidade de variáveis na produção do óleo bruto, torna-se extremamente necessário a continuação de estudos direcionados a este assunto como este trabalho. Torna-se necessário um estudo mais detalhado das variáveis existentes na produção de petróleos como teste de captura dos sequestrantes em diferentes tipos de óleos com diferentes tipos de sequestrantes, bem como um estudo mais detalhado da cinética de cada sequestrante, ou seja, o tempo de contato do sequestrante com o óleo antes da separação das fases oleosa e aquosa. Haja vista também que existe a necessidade de adequação desses estudos em escala laboratorial no intuito de se diminuir os impactos ao meio ambiente bem como melhorar a qualidade do produto final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A. C. S.; SILVA, R. D.; PACHECO FILHO, J. G., Remoção de Enxofre via Dessulfurização Oxidativa de Gasolina Sintética com Peróxido de Hidrogênio e Catalisadores de Molibdênio. In: **4º PDPETRO**, 2007.

ASTM STANDARD D 4294 **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2008.

ASTM STANDARD D 4377 **Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration**. 2006.

ASTM STANDARD D 5002 **Standard Test Method for Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer**. 1999.

Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Definições**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 19 de setembro de 2011.

BELMONTE, E. P., **Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: um Estudo Simulado Utilizando o Método de Monte Carlo**. 2005. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CAMPOS, M. C. V. de., **Estudo dos Ácidos Naftênicos do Gasóleo Pesado Derivado do Petróleo Marlim**. 2005. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CANCIAN, R. V., **Estudo da Distribuição de Enxofre em Frações de Petróleos e Análise Multivariada das Frações**. 2010. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo.

CÂNDIDO, L. C., **Avaliação Potenciométrica de Compostos Intermediários de Enxofre Utilizados como Inibidores de Corrosão em Águas de Processo em Refinarias**. 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

DALMASCHIO, G. P., **Estudo de sequestrantes de H₂S em um Petróleo do Espírito Santo**. 2009. Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo.

DAWE, R. A. **Modern Petroleum Technology Upstream**. The Institute of Petroleum. 6ª. 2000.

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

LAREDO, G.C.; LÓPEZ, C. R.; ÁLVARES, R. E.; CANO, J. L. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oil. **Fuel**, 83, p.1689-1695, 2004.

LOPES, M. S., **Caracterização das Correntes do Processo de Destilação Molecular Aplicado a Frações Pesadas de Petróleo e Desenvolvimento de Correlações da Curva PEV**. 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

MAGALHÃES, A. A. O.; BONFIM, A. L. C. Pré-qualificação de Sequestrantes de H₂S para Injeção em Poços de Petróleo. In: **ABRACO**. 2010.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. de O., H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre. In: **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, 2003.

MALACARNE, M. M., **Implantação e Otimização de uma Unidade Manual de Destilação a Vácuo de Petróleos no Labpetro/UFES**. 2011. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo.

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

MATAR, S., HATCH, L. F. **Chemistry of Petrochemical Processes**. 2. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 2001.

MATOS, G. D.; PEREIRA-FILHO, E. R.; POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Análise Exploratória em Química Analítica com Emprego de Quimiometria: PCA e PCA de Imagens. **Revista Analytica**, v. Agosto / Setembro, n. 6, p. 38-50, 2003.

MELLO, P. D. A., **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em**

Sistema Fechado. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria.

MENDEZ, C.; MAGALHÃES, A. A. O.; FERREIRA, P. A.; BASTOS, E. C, H₂S Scavengers Injection: A Novel Evaluation Protocol to Enhance the Integrity of Production Lines. In: **Offshore Technology Conference**, 2009.

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

MOTA, M. F. B., **Implantação de um Sistema de Destilação Atmosférica de Petróleo no LABPETRO-UFES e Estudos Quimiométricos de Frações.** 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo.

ODUM, H. T., ODUM, E. C., BROWN, M. T., LA HART, D., BERSOK, C., SENDZIMIR, J., SCOTT, G. B., SCIENCEMAN, D., and MEITH, N. Environmental Systems and Public Policy. **Texto em português na internet.** Disponível em: <http://www.unicamp.br/fea/ortega/eco/index.htm>. Acesso em: 12-10-2009.

PARISOTTO, G., **Determinação do Número de Acidez Total em Resíduo de Destilação Atmosférica e de Vácuo do Petróleo Empregando a Espectroscopia no Infravermelho (ATR-FTIR) e Calibração Multivariada.** 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions.** Kuwait: American Society for Testing and Materials International, 2005.

SCHULZ, H.; BÖHRINGER, W.; OUSMANOV, F.; WALLER, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. **Fuel Processing Technology**, v. 61, p. 5-41, 1999.

ROCHA, J. T. C., **Emprego de Espectrometria no Infravermelho e Métodos Quimiométricos para a Identificação e Quantificação de Petróleos a Partir de Frações de Diesel.** 2009. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo.

SCHULZ, H.; BÖHRINGER, W.; OUSMANOV, F.; WALLER, P. Refractory sulfur compounds in gas oils. **Fuel Processing Technology**, 61, p. 5-41, 1999.

ROSNES, J. (2010). **Scavenger compositions and their use**. MI- SWACO NORGE AS. [WO 2010/150107]. United States.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: Wiley Interscience, 2002. 48 p.

SHREVE, R. N. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª. Rio de Janeiro, R. J.: Guanabara, 1997. 613 p.

SILVA, R. A. S. da. **Controle de H₂S na Produção de Petróleo**. 2007. Monografia, Universidade Federal de Sergipe.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. **Fundamentos do Refino de Petróleo**. 2ª. Rio de Janeiro, R. J.: Interciência, 2008.

TAYLOR, G. N. (2011). **Method of scavenging hydrogen sulfide and/or mercaptans using triazines**. [US 2011/0220551]. United States.

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

TRISTÃO, M. L. B. **Controle e Detecção de H₂S**. Apostila de Curso, CENPES/PDEDS/QM. Natal, 2005.

ULLER, V. C., **Oportunidades e Desafios da Colocação de Óleos Brasileiros no Mercado Internacional: O Refino e o Mercado Norte-Americano de Combustíveis**. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

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

VIEIRA, D. S.; CAMMAROTA, M. C.; CAMPORESE, E. F. S., Redução de Contaminantes Presentes na Água de Produção de Petróleo. In: **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, 2003.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

WINTER, A., **Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular**. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

YÉPEZ, O. Influence of Different Sulfur Compounds on Corrosion due to Naphthenic Acid. **Fuel**, v. 84, p. 97-104, 2005.

ZENI, D., **Determinação de Cloridrato de Propranolol em Medicamentos por Espectroscopia no Infravermelho com Calibração Multivariada (PLS)**. 2005. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria.

ANEXO

Tabela 14: Resultado do pH, condutividade elétrica, viscosidade dinâmica e densidade dos sequestrantes.

Sequestrante	pH	Cor (2010/Maio)	Cor (2011/Maio)	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	Viscosidade Dinâmica (mPa.s)	Densidade (g/cm^3)
1	8,72	0,0	0,0	45,12	9,9931	1,0932
2	10,4	2,5	3,0	22,54	345,71	1,1532
3	9,91	3,0	5,0	667,7	335,88	1,1528
4	8,57	7,0	8,0	16660	2,6902	0,8437
5	2,40	0,0	0,0	1578	5,8365	1,0530
6	0,18	1,0	1,0	66870	3,5461	1,1561
7	0,13	1,0	1,0	65600	4,3044	1,2192
8	13,0	0,0	0,0	80,2	4,5371	1,2303
9	11,6	0,0	0,0	183,8	17,105	1,0404
10	11,4	0,0	0,0	160,1	10,150	1,0420
11	11,8	0,0	0,0	79,29	7,6496	1,0805
12	1,80	0,0	0,0	168,3	20,479	1,1044
13	2,06	0,0	0,0	110,9	8,5110	1,2681
14	12,0	0,0	0,0	12,32	8,6451	1,2691
15	11,9	0,5	1,0	13,56	33,977	1,0422
16	11,9	0,0	0,0	16,31	42,116	0,9947
17	5,07	0,0	0,0	0,33	9,1873	0,9498
18	5,40	0,0	0,0	0,12	1,6689	0,9357
19	4,90	0,0	0,0	0,11	20,574	1,0585
20	2,29	0,0	0,0	113,1	214,65	1,1488
21	3,39	0,0	0,0	87,03	8,4869	1,2688
22	2,34	0,0	0,0	152,9	19,871	1,1255
23	2,54	0,0	0,0	105,8	3,9435	1,1747
24	2,98	0,0	0,0	103,6	13,355	1,1930
25	2,61	0,0	0,0	99,24	6,4667	1,1598
26	11,0	0,0	0,0	7,820	7,3707	1,1618
27	1,85	0,0	0,0	481,2	240,42	1,1488
28	10,1	4,5	4,5	382,2	9,6206	1,2625
29	14,0	0,0	0,0	94,84	50,916	1,1257
30	9,63	0,0	0,0	0,090	36,069	1,0274
31	10,2	3,0	3,5	501,7	18,345	0,8813
32	6,00	0,5	2,0	0,190	16,921	1,1033
33	2,01	0,0	0,0	115,4	8,2039	1,0206
34	11,3	0,0	0,0	8,15	8,2785	1,2675
35	11,3	0,0	0,0	8,70	46,260	1,0548
36	3,25	0,0	0,0	57,3	45,920	1,0545
37	10,9	0,0	0,0	1473	2,5687	1,1088
38	11,8	0,0	0,0	1703	7,4832	1,0150
39	12,9	0,0	0,0	75,09	9,5008	1,0091
40	11,6	0,0	0,0	4,59	334,74	1,1556
41	2,17	0,0	0,0	720,0	371,28	1,1500

42	11,5	0,0	0,0	6,61	9,1269	1,2519
43	4,40	0,0	0,0	18,61	57,615	1,0524
44	11,5	0,0	0,0	16,25	19,247	1,1321
45	10,3	2,0	3,5	63,75	147,53	1,1408
46	4,37	0,0	0,0	1606	37,785	1,0431
47	5,03	0,0	0,0	1908	4,3934	1,0506
