

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da eficiência de sequestrantes de H₂S em meios aquosos – Análise crítica de metodologias

Vanessa M. Souza^a, José A. C. P. Gomes^b

Abstract

Many methodologies are proposed in the literature to evaluate the efficiency of chemical products known as H₂S scavengers. Most of them consist in sparging a gas through the test solution, making the H₂S concentration measurements over time in aliquots taken from the gas leaving the system. The commonly used analytical technique is gas chromatography. In this work different methodologies were studied in order to analyze the efficiency of these products in aqueous media. Many difficulties were found in the selection of an appropriate analytical technique to evaluate sulfide concentration over time taking aliquots directly into the test solution. The first choice considered was the potentiometric titration with silver nitrate. However it was found many limitations which will be discussed in the present work.

Keywords: H₂S scavenger , hydrogen sulfide, potentiometric titration.

Resumo

Diferentes metodologias são propostas na literatura para avaliação da eficiência de produtos químicos sequestrantes de H₂S. A maioria delas consiste em fazer passar uma mistura gasosa por uma solução contendo o aditivo e realizar medidas da concentração de H₂S ao longo do tempo, retirando-se alíquotas do gás que sai do sistema. A técnica analítica comumente empregada é a cromatografia gasosa. Foram estudadas diferentes metodologias para avaliação da eficiência desses produtos em meio aquoso, tendo sido constatada uma grande dificuldade, que é seleção de uma técnica analítica adequada para determinação do teor de sulfeto diretamente na solução em que se adiciona o sequestrante. A primeira alternativa considerada tem sido o uso da titulação potenciométrica com eletrodo indicativo de Ag/Ag₂S e solução de nitrato de prata como titulante. Entretanto, foram identificadas limitações para a aplicação desse método que serão discutidas neste trabalho.

Palavras-chave: sequestrantes de H₂S, sulfeto de hidrogênio, titulação potenciométrica.

^a Mestre, Engenheiro Químico- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

^b Doutor, Professor - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Introdução

O H_2S é um gás tóxico, incolor e de odor desagradável que está presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás. Ele pode ser de origem natural do reservatório, ou aparecer após a entrada da produção. É encontrado desde pequenas até altas concentrações. A sua remoção, ainda que parcial, é requerida devido a questões de segurança, meio-ambiente e integridade estrutural, além da necessidade de se evitar a sua incorporação aos produtos. Existem diversos métodos de remoção de H_2S presente em corrente multifásica e monofásica. O presente trabalho tem como objetivo estudar produtos químicos sequestrantes que são injetados diretamente nas linhas de produção.

Uma das dificuldades consiste na seleção de uma técnica analítica adequada para realizar medidas da concentração de sulfeto na solução contendo o aditivo. Essa dificuldade consiste no fato das moléculas sequestradoras serem potenciais interferentes das análises. Portanto, um estudo prévio a esse respeito seria necessário para validação de técnicas para cada composto que se queira analisar. Muitas delas requerem uma mudança do meio, algumas vezes levando as alíquotas de pH ácido à básico, o que pode deslocar o equilíbrio de muitas reações.

As metodologias mais bem consolidadas, e que tem sido utilizadas para essas análises nos dias de hoje, contornam esse problema retirando alíquotas de um gás que atravessa a solução teste. Seria de grande interesse que essas medidas fossem feitas diretamente na solução, com o objetivo de conseguir simular situações bem próximas da realidade.

O presente trabalho apresenta um estudo da técnica de titulação potenciométrica empregada na realização de medidas do teor de sulfeto em soluções salinas contendo sequestrantes de H_2S . Essa técnica consiste em uma titulação com nitrato de prata, produto que reage com o sulfeto da solução titulada produzindo sulfeto de prata. O potencial é acompanhado para cada volume de titulante adicionado com o auxílio de um eletrodo indicador Ag/Ag_2S e um eletrodo de referência. Obtém-se uma curva potencial versus volume de titulante gasto. A derivada dessa curva permite obter os pontos de equivalência a partir da mudança de inclinação obtida pelas variações bruscas de concentração que ocorrem nas imediações do mesmo e são acompanhadas de uma variação no potencial do eletrodo indicador. O valor de volume correspondente ao ponto obtido é utilizado para calcular a concentração do íon analisado. Muitos cuidados devem ser tomados na interpretação dessas curvas. Deve-se estar atento a possíveis interferentes e ao valor de potencial dos pontos utilizados para atribuí-lo como sendo referente ao íon que se quer analisar.

Metodologia

Os ensaios foram conduzidos em um sistema fechado submetido à pressão atmosférica e temperatura ambiente. O objetivo desses testes era verificar se o método analítico de titulação potenciométrica é eficaz para avaliar a eficiência dos aditivos sequestrantes. O H_2S foi gerado a partir de uma reação entre o ácido nítrico e o sulfeto de ferro e borbulhado em uma solução contendo 300 mg/L de NaCl previamente desaerada.

A solução era transferida para béqueres distintos, perfeitamente fechados, com o auxílio de uma mangueira, procurando-se evitar a perda de H_2S e a entrada de oxigênio no sistema. A concentração de H_2S em cada célula era aferida por titulação, tendo sido constatado que os

valores de concentração inicial em cada uma eram aproximadamente iguais após a transferência. As células eram mantidas sob agitação constante e o volume de solução utilizado era o mesmo em todas elas. Um pequeno volume de uma solução aquosa contendo o sequestrante era injetado, sendo que em uma das células não era feita a injeção. A quantidade de produto adicionado ao sistema era tal que a concentração de matéria ativa obtida no volume final de solução estivesse razão de 10 mg/L para cada mg/L de H₂S, em alguns casos foram realizadas mais de uma injeção.

Alíquotas de solução eram retiradas de cada célula em diferentes intervalos de tempo, estas eram alcalinizadas com 50 mL de uma solução de NaOH 2 N e 5 mL de NH₄OH 1 N e em seguida levadas a um titulador potenciométrico do tipo Titrando 905 da Metrohm®. As análises eram conduzidas segundo o procedimento descrito na norma N 2458 (1). A titulação é feita com uma solução de nitrato de prata utilizando-se um eletrodo de Ag/Ag₂S e um referência de Ag/AgCl. A normalidade da solução de nitrato de prata é selecionada de acordo com o teor de sulfeto esperado.

O H₂S era calculado com base no volume obtido no primeiro ponto de inflexão, que para ser atribuído como sendo relativo ao H₂S deveria estar em um valor de potencial próximo a 250 mV (Ag/AgCl). Curvas em que o potencial de equilíbrio estivesse muito abaixo desse valor seriam características de um teor de H₂S abaixo de 1 mg/L.



Figura 1 - Células utilizadas para estudo do método potenciométrico.

O sequestrante escolhido para essas análises foi a 1,3,5-tri (2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina, por se tratar de uma molécula com resultados de boa eficiência consolidados na literatura.

Foram realizados também alguns testes qualitativos simples com papel acetato de chumbo. Essa técnica consiste em uma tira de papel contendo o acetato de chumbo, substância que reage com o H₂S produzindo um produto de coloração castanha, o sulfeto de chumbo (Equação 1). O escurecimento do papel indica que o H₂S está presente na solução. O papel

utilizado apresenta três faixas de coloração indicadas pelo fabricante, a branca é referente à concentrações muito baixas, a castanha clara a teores moderados e a castanha escura à concentrações mais elevadas (Figura 1).

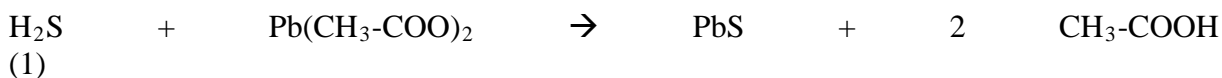


Figura 2: Papel acetato de chumbo utilizado para auxiliar na interpretação das curvas de titulação potenciométrica.

Resultados e discussão

Os valores obtidos para a concentração de H_2S em diferentes tempos de medição são apresentados na Figura 3. A Tabela 1 mostra as condições experimentadas. O que se observa é um decaimento natural da concentração de H_2S na solução em que não foi feita a injeção do aditivo, o que indica uma tendência espontânea de decaimento do teor de H_2S com o tempo nas condições testadas. Contrariamente, se observa, segundo os resultados da titulação potenciométrica, a manutenção de um teor estável de sulfeto nas soluções que receberam o sequestrante. Esses resultados sugerem que a adição do produto, de alguma forma, manteve o sulfeto na solução, o que poderia ter acontecido devido à elevação do pH da solução, que subiu de aproximadamente 5,8 para 10,0 com a injeção. Outra possibilidade sugerida é de que, juntamente com a elevação do pH, não teria ocorrido a reação de sequestro. Entretanto, essa hipótese é pouco provável, uma vez que os dados de eficiência para a molécula em questão são bastante consolidados na literatura (2)(3).

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

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

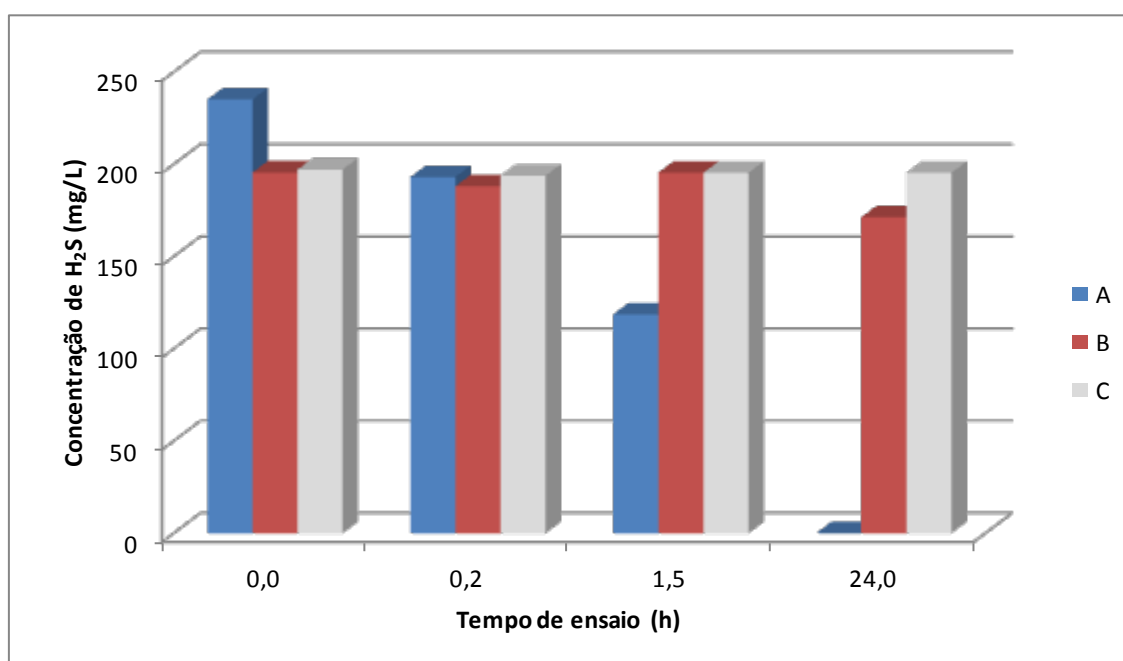


Figura 3 - Concentrações de H₂S obtidas por titulação nos ensaios realizados na presença do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxietil)-hexahidro-1,3,5-triazina. A condição A consiste na solução que não recebeu o aditivo, a B constitui a que recebeu apenas uma injeção da triazinana e a C a solução que recebeu duas injeções da triazinana.

As curvas de titulação obtidas para as soluções que receberam a adição dos sequestrantes são bem similares àquelas das que não receberam o aditivo (Figura 4 a Figura 7), estando os pontos de equivalência utilizados para calcular a concentração de sulfeto sempre em valores próximos a 250 mV(Ag/AgCl). Este fato descarta a possibilidade de um erro de interpretação das mesmas.

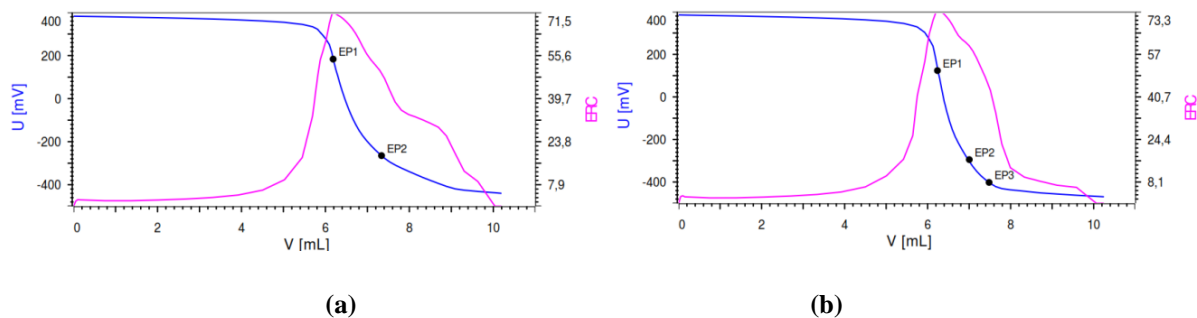


Figura 4 - Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) antes da adição do sequestrante.

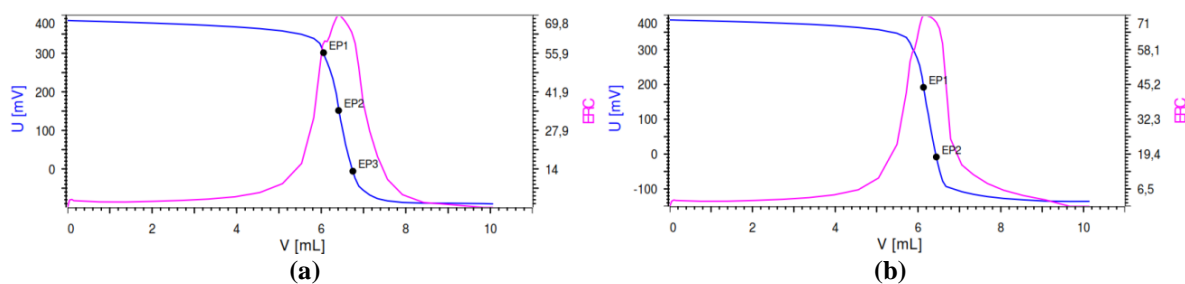


Figura 5 - Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas 10 minutos após a 1ª injeção do agente sequestrante.

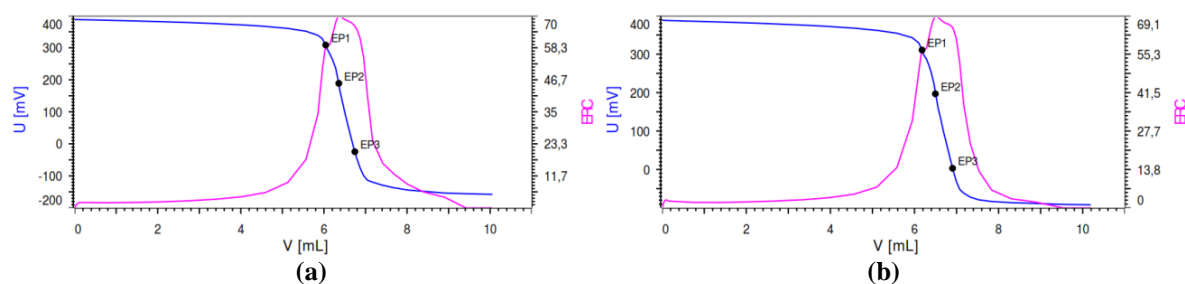


Figura 6 - Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas após 1 hora e 30 minutos da 1ª injeção do agente sequestrante, uma segunda injeção foi feita na solução C antes da retirada da alíquota.

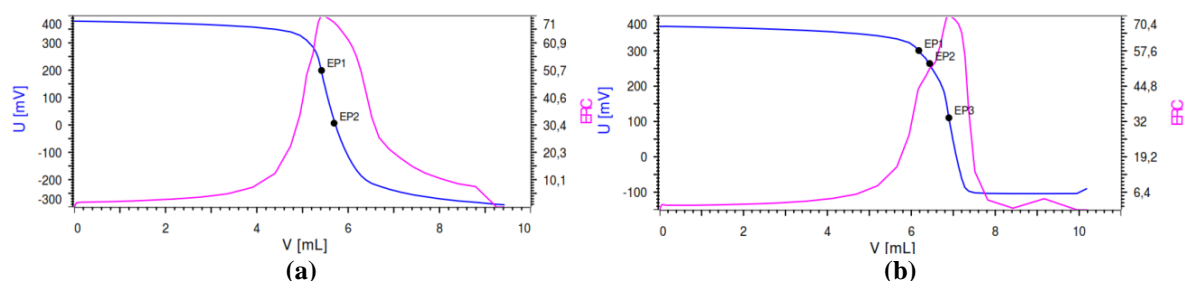


Figura 7 - Curvas de titulação potenciométrica de amostras das soluções B (a) e C (b) retiradas 24h após a 1ª injeção do agente sequestrante.

Buscando-se investigar se a reação de sequestro realmente havia ocorrido, alguns testes qualitativos simples com papel acetato de chumbo (Figura 2) foram realizados. Para cada alíquota encaminhada para titulação, uma gota era deixada no papel e a mudança de cor era registrada. Essas análises foram feitas antes e depois da alcalinização. Os resultados são mostrados nas Figura 8 a Figura 10.

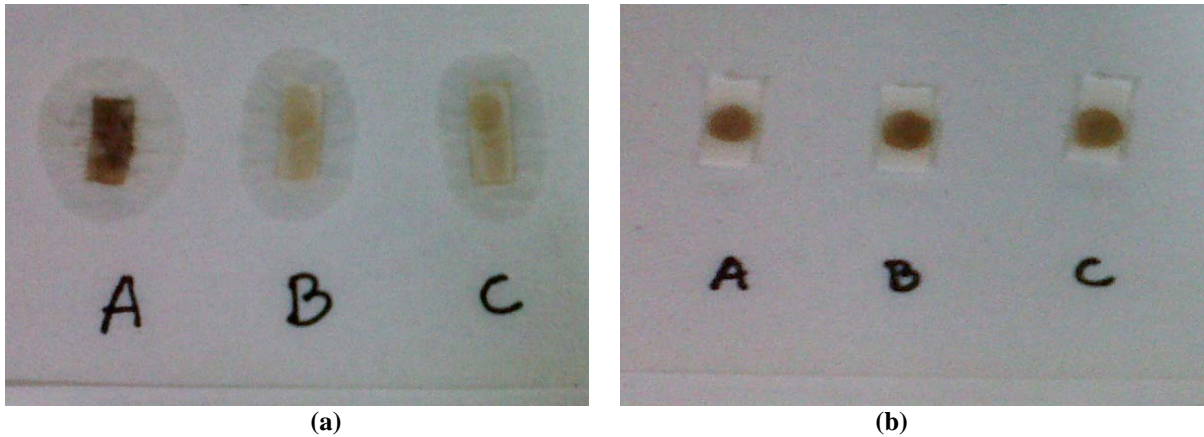


Figura 8 - Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo 10 minutos após a 1ª injeção. Análises realizadas antes (a) e depois (b) da alcalinização.

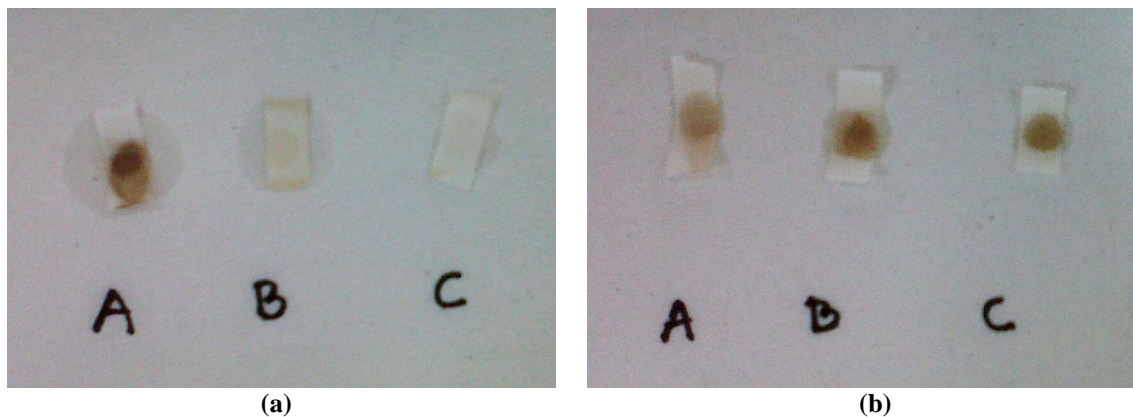


Figura 9 - Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo após 1 hora e 30 minutos da 1ª injeção do agente sequestrante, uma segunda injeção foi feita na solução C antes da retirada da alíquota. As análises foram feitas antes (a) e depois (b) da alcalinização.

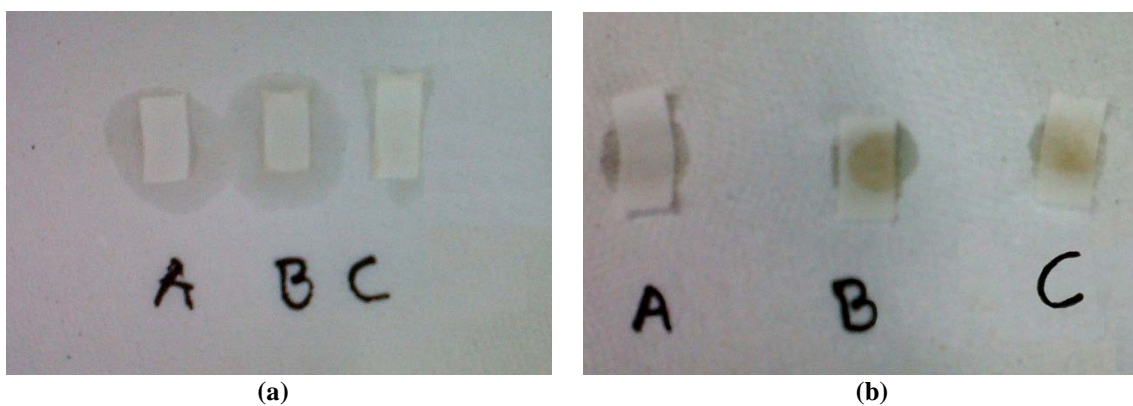


Figura 10 - Resultados apresentados pelos testes com papel acetato de chumbo 24 horas após a 1ª injeção. Análises realizadas antes (a) e depois (b) da alcalinização.

O clareamento do papel acetato de chumbo indica que houve uma redução significativa da concentração de H_2S imediatamente após a primeira injeção (Figura 8(a)), tendo esta atingido valores menores que 1 mg/L após a segunda injeção (Figura 9(a) - condição C com 1h e 30 min de ensaio). Foi observado o escurecimento do papel ao gotejar as alíquotas de B e C já nas soluções de alto pH (aproximadamente 13,2) em que seriam tituladas (Figura 8(b), Figura 9(b) e Figura 10 (b)), o que estaria sugerindo uma reversibilidade da reação nesse meio. Conclui-se com isso que os teores elevados de sulfeto encontrados pela técnica de titulação potenciométrica para as soluções que receberam o aditivo (Figura 3) estão relacionados com uma possível reversibilidade da reação em pH básico.

O efeito sequestrante da triazina, já claramente documentado, não é confirmado pela titulação potenciométrica, técnica potencialmente capaz de avaliar variações de teores de H_2S em meios variados. Contudo, a utilização de um método qualitativo, análises com papel acetato de chumbo, confirma a ação da triazina. Consequentemente, como conclusão principal desse trabalho, constata-se que a titulação potenciométrica não se mostrou adequada para avaliação de parâmetros pertinentes da reação de sequestro. Não foi possível, assim, realizar medidas do teor de H_2S nas soluções contendo os aditivos sequestrantes testados com a técnica de titulação potenciométrica. Os resultados encontrados por essa técnica apresentaram incoerência com dados da literatura (2, 3) e com os ensaios qualitativos com papel acetato de chumbo, tendo sugerido um teor de sulfeto estável após a injeção do sequestrante 1,3,5-tri(2-hidroxi-etil)-hexahidro-1,3,5-triazina de eficiência comprovada. Os ensaios paralelos com papel acetato de chumbo sugerem uma possível reversão da reação de sequestro no meio básico em que as alíquotas são tituladas.

Conclusão

- O método analítico baseado em titulação potenciométrica não se mostrou adequado para determinação do teor de H_2S em soluções contendo produtos químicos sequestrantes.
- São necessárias, consequentemente, outras técnicas analíticas ou metodologias para se avaliar com segurança a eficiência de produtos utilizados como sequestrantes de H_2S .

Referências bibliográficas

- (1) NORMA N-2458: Água - Determinação de Sulfeto e Mercaptans por Potenciometria. **Norma Petrobras**, 2003.
- (2) GRAHAME, N. T.; RON, M. The Laboratory Evaluation and Optimization of Hydrogen Sulphide Scavengers Using Sulphur Specific Flame Photometric Gas Chromatography. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, SPE 140401**, The Woodlands, 11-13 Abril 2011.
- (3) EYLANDER, J. G. R. et al. The Development of Low-Sour Gas Reserves Utilizing Direct-Injection Liquid Hydrogen Sulphide Scavengers. **SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, SPE 71541**, Nova Orleans, 30 Setembro - 3 Outubro 2001.