

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS
PROJETO DE CURSO (IQWX01)**

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE SEQUESTRANTES DE H₂S PARA
*OFFLOADING***

Aluno: Renan Azevedo da Rocha
Orientador: Júlio Carlos Afonso

Setembro 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE SEQUESTRANTES DE H₂S PARA
*OFFLOADING***

Renan Azevedo da Rocha

Projeto de curso apresentado com exigência para a conclusão do curso de Química Com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO
PROJETO DE CURSO

TÍTULO: AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE SEQUESTRANTE DE H₂S PARA OFFLOADING

ALUNO: RENAN AZEVEDO DA ROCHA

ORIENTADOR: JÚLIO CARLOS AFONSO, DQA-INSTITUTO DE QUÍMICA-UFRJ

O H₂S é um gás tóxico, incolor e de odor desagradável que está presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás. A sua redução ou remoção são frequentemente requeridas devido a questões de segurança, meio ambiente e integridade estrutural das instalações. Existem diversos métodos de remoção do H₂S presente em correntes multifásica e monofásica. O presente trabalho terá enfoque em produtos químicos, conhecidos como sequestrantes de H₂S, e que são injetados diretamente nas linhas por onde escoo petróleo na operação chamada *offloading*.

Atualmente, os sequestrantes de H₂S utilizados nas operações de *offloading* são a base de triazina, composto largamente utilizado na indústria de petróleo e gás. No Sistema Petrobras, o amplo consumo de triazina, elevou significativamente os níveis de amônia nas águas segregadas do setor de Exploração & Produção (E&P), e também picos de amônia nessa água no setor de Abastecimento (refinarias). Este trabalho tem o objetivo de avaliar novos sequestrantes de H₂S a base de compostos etoxilados, não nitrogenados, para mitigar e eliminar os efeitos negativos devido aos altos níveis de amônia nas águas do processo, com maior eficiência no sequestro e uma cinética de reação adequada.

Os sequestrantes de H₂S foram avaliados por uma metodologia desenvolvida pelo Centro de Pesquisas da Petrobras, CENPES. Foi avaliada além da eficiência de sequestro do H₂S, a cinética de reação de cada produto químico. Os sequestrantes não nitrogenados foram comparados aos sequestrantes à base de triazina, e classificou-se de acordo com eficiência, pH e cinética. Os três sequestrantes de melhor desempenho, SEQ3, SEQ4 e SEQ5, foram submetidos a teste em uma plataforma de exploração *offshore*. Os resultados indicam que os produtos atendem as funções termodinâmicas, porém necessitam de uma cinética mais adequada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me guiar e me ajudar durante toda a minha vida e ter me dado à oportunidade de conquistar mais essa vitória.

Aos meus pais, Roberto e Fátima, meu irmão Betinho pelo amor e carinho durante toda minha vida. Sempre acreditaram que eu era capaz, me incentivaram e apoiaram durante toda a graduação.

A minha namorada, Lorena, pela compreensão, incentivo e carinho durante os últimos anos.

Aos meus familiares e amigos, de dentro e fora da universidade, que foram compreensivos nos momentos os quais precisei me dedicar ao curso de Químico.

Ao meu Professor, orientador e amigo, Júlio Afonso, pela oportunidade de realizar uma Iniciação científica e um estágio. Por sempre me apoiar, ensinar e ajudar a concluir etapas fundamentais da graduação.

Ao Instituto de Química da UFRJ e a todos os professores do curso de químico, que não só transmitiram seus conhecimentos, mas sempre me incentivaram nos corredores da universidade.

Aos colegas da Petrobras Guilherme, Warley, Andre e Alcimar que me deram a oportunidade de realizar este trabalho e me auxiliaram nas análises.

Aos pesquisadores do CENPES pelas análises realizadas para conclusão deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
1.1 O sulfeto de hidrogênio	10
1.1.1. A origem do sulfeto de hidrogênio	12
1.1.2. O H ₂ S no meio ambiente	13
1.1.3. Considerações de segurança ocupacional	14
1.1.4. Impacto à integridade de materiais e equipamentos.....	16
1.1.5. Consequências ao processo industrial	19
1.2 Sequestrantes de H ₂ S.....	20
1.3 A injeção do sequestrante de H ₂ S durante o <i>offloading</i>	26
1.4 Descrição do princípio de medição da técnica de detecção potenciométrica do sulfeto	27
2. OBJETIVOS	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Gases.....	30
3.2 Petróleo.....	30
3.3 Instrumentação Analítica.....	30
3.5 Metodologia de avaliação de desempenho do sequestrantes de H ₂ S	34
3.6 Condições experimentais utilizadas na avaliação e Requisitos Técnicos	39
3.7 Sequestrantes de H ₂ S.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Desempenho dos sequestrantes de H ₂ S em fase gasosa	41
4.2 Avaliação de campo do desempenho dos sequestrantes de H ₂ S na fase óleo	43
5. CONCLUSÃO	48
REFERÊNCIAS	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição das concentrações de equilíbrio das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} , em função do pH da massa líquida. (CHEMICCHARO, 2007)	11
Figura 2 - Anel saturado (triazinana) e anel insaturado (triazina).....	21
Figura 3 - Reações da acroleína com o H_2S (TRISTAO, 2005).....	24
Figura 4 - Reação da triazina com H_2S	26
Figura 5 - Desenho esquemático da aplicação do sequestrante no <i>offloading</i>	27
Figura 1 - Exemplos de curvas de titulação potenciométrica típicas indicando: A - presença de H_2S , B - presença de enxofre mercaptídico, C - presença H_2S e enxofre mercaptídico, D - presença de H_2S , polissulfetos e enxofre mercaptídico, E - presença de polissulfetos e enxofre mercaptídico, segundo a norma N-2458 rev B da Petrobras (NORMA PETROBRAS adaptado, 2011)	29
Figura 7 - Cromatógrafo a gás (CG), CP-4900 Micro-GC Varian [®] , utilizado na determinação dos componentes da fase gasosa dos ensaios realizados. (BONFIM, 2013)	31
Figura 8 - Cromatograma típico obtido com o equipamento Micro-GC CP-4900 indicando os picos de cada componente presente. (BONFIM, 2013)	32
Figura 9 - Titulador automático 785 DMP Titrimo Metromh [®] utilizado para determinação de sulfeto (S^{2-}) na fase líquida. (foto: Petrobras /CENPES)	33
Figura 10 - Curvas de titulação potenciométrica típicas indicando: A - presença de H_2S , B - presença de enxofre mercaptídico, C - presença H_2S e enxofre mercaptídico, D - presença de H_2S , polissulfetos e enxofre mercaptídico, E - presença de polissulfetos e enxofre mercaptídico, segundo a norma N-2458 rev B da Petrobras. (NORMA PETROBRAS adaptado, 2011) Erro! Marcador não definido.	
Figura 11 - Perfil típico da concentração de H_2S na fase gasosa ao longo do tempo de ensaio, determinada por Cromatografia a gás: 1 - Desaeração com N_2 , 2 - Saturação com H_2S , 3 - Sequestro de H_2S e 4 - Massa de H_2S sequestrada por volume de sequestrante utilizado (kg H_2S / L sequestrante). (BONFIM, 2013).....	35

Figura 12 - Desenho esquemático do sistema de avaliação de sequestrantes de H ₂ S.....	36
Figura 13 - Sistema utilizado na avaliação e seleção de sequestrantes de H ₂ S em petróleo. (Imagem cedida por Petrobras CENPES)	37
Figura 14 - Concentração de H ₂ S em óleo determinada por titulação potenciométrica ao longo de um ensaio, saturado com uma mistura gasosa contendo 0,6% vol de H ₂ S e adicionado 500 ppm v de sequestrante.	38
Figura 15 - Curvas de titulação potenciométrica realizadas em óleo antes e após a injeção de um sequestrante de H ₂ S.	39
Figura 16 - Monitoramento do teor de H ₂ S na fase gasosa após a injeção de 1000 ppmv de sequestrante de H ₂ S de diferentes produtos.	42
Figura 17 - Curva de consumo de sequestrante (L) pela quantidade de H ₂ S sequestrado (kg).	43
Figura 18 - Sistema provisório de injeção de sequestrante de H ₂ S para <i>offloading</i>	45
Figura 19 - Desenho esquemático da adaptação do sistema de injeção de sequestrante de H ₂ S.	46
Figura 20 - Sistema provisório de injeção de sequestrante de H ₂ S para <i>offloading</i> adaptado. (Imagem cedida pela Petrobras UO-BC).	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio	11
Tabela 2: Efeitos da exposição sobre a saúde humana para várias concentrações de H ₂ S (MAINIER, 2005).	16
Tabela 3: Especificação quanto ao teor de H ₂ S e/ou enxofre total de derivados leves de petróleo produzidos por destilação (ANP, 2016); (Bonfim, 2013)	19
Tabela 4: Resumo de alguns dos limites estabelecidos para os impactos mencionados.	20
Tabela 5: Características do óleo utilizado nos testes de avaliação de desempenho de sequestrantes de H ₂ S.	31
Tabela 6: Condições experimentais utilizadas na avaliação dos sequestrantes de H ₂ S.	39
Tabela 7: Testes dos sequestrantes de H ₂ S em campo.....	44
Tabela 8: Desempenho dos sequestrantes de H ₂ S nas avaliações de campo.	47

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API - American Petroleum Institute

atm - atmosfera

BRS - Bactérias Redutoras de Sulfato

BS&W - Basic Sediment & Water

CAS - Chemical Abstract Service

CENPES - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras

CG - Cromatografia Gasosa

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

EPI - Equipamento de Proteção Individual

FPSO - Floating Production Storage and Offloading

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais
Renováveis

ISO - International Organization for Standardization

NR - Norma Regulamentadora

OSHA - Occupational Safety & Health Administration

ppm - partes por milhão (mg kg^{-1} ou mg L^{-1})

ppmv - partes por milhão em volume

SEQ - Sequestrante de H_2S

1. INTRODUÇÃO

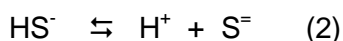
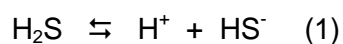
A presença de compostos de enxofre na indústria do petróleo, em especial o H₂S, tem sido um desafio para as companhias de petróleo porque estes influenciam diretamente nos problemas relacionados à corrosão em dutos e equipamentos, além de causar sérios problemas de saúde e danos ao meio ambiente (ZÍLIO e PINTO, 2002).

Na tentativa de remover ou diminuir a concentração de impurezas nos produtos de petróleo, é normalmente necessária uma etapa de tratamento químico, no caso do H₂S, empregam-se compostos conhecidos como sequestrantes, a fim de removê-lo do óleo cru e do gás (DALMASCHIO, 2010). Diante da variedade de sequestrantes comerciais existentes, à base de compostos nitrogenados, o presente trabalho propôs avaliar sequestrantes de H₂S isentos de nitrogênio, relacionar a eficiência na remoção de H₂S no processo de escoamento do petróleo (*offloading*¹), em função do princípio ativo de cada sequestrante, da eficiência do sequestro, da concentração, do pH e da cinética dos sequestrantes utilizados no sistema experimental.

1.1 O sulfeto de hidrogênio

O sulfeto de hidrogênio, H₂S, também chamado gás sulfídrico, é um gás tóxico, incolor, inflamável e de odor característico desagradável (ovo podre) que está presente nas correntes produzidas em campos de petróleo e gás.

Em solução aquosa é geralmente denominado ácido sulfídrico e tem o comportamento de um ácido fraco. Seu equilíbrio em meio aquoso é dado pelas equações 1 e 2 abaixo:



¹ *Offloading*, Consiste na transferência de carga (óleo ou água) de uma embarcação para outra.

A distribuição das três espécies presentes no equilíbrio depende do pH do meio aquoso. O H_2S molecular (não ionizado) predomina em solução cujo pH é menor que 7; o sulfeto ácido ou hidrogenossulfeto (HS^-) predomina na faixa de pH 7 - 13, e o íon sulfeto (S^{2-}) só é perceptível em pH muito elevado, maior que 14. A Figura 1 mostra a distribuição das espécies a uma temperatura de 25 °C.

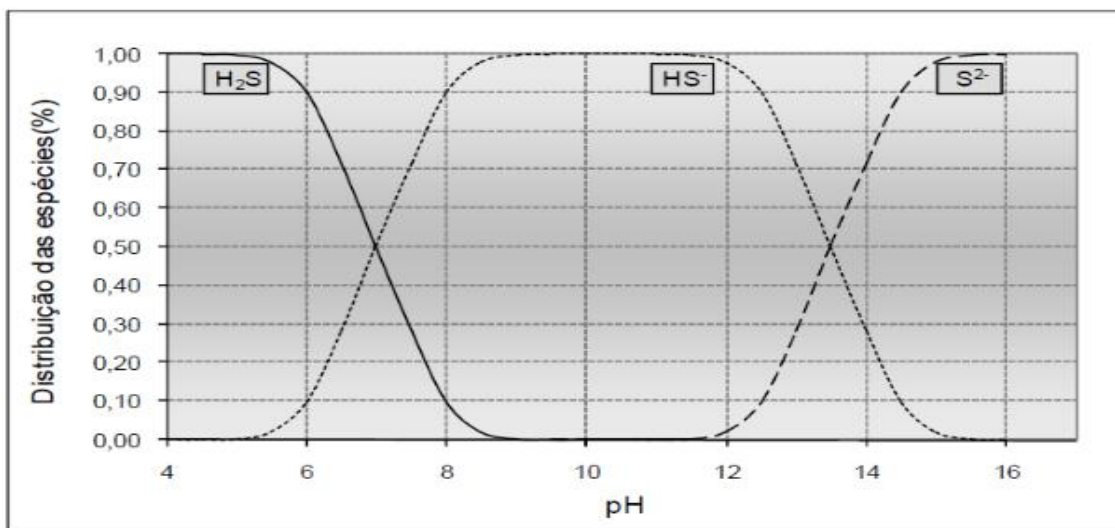


Figura 2 - Distribuição das concentrações de equilíbrio das espécies H_2S , HS^- e S^{2-} , em função do pH da solução. (CHERNICHARO, 2007)

A Tabela 1 ilustra as propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do Sulfeto de Hidrogênio (MORSE, 1987; SKOOG, 2007; HAYNES, 2014).

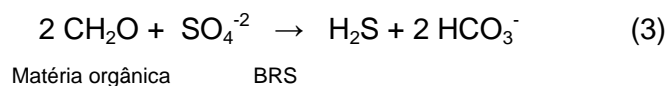
Propriedade	Resultado
Aparência	Gás incolor
Número CAS	7783-06-4
Fórmula Molecular	H_2S
Massa Molar	34,08 g/mol
Ponto de Ebulição	-59,55°C
Peso Específico	1,5392 kg/m ³ a 0°C, 760 mmHg
Pressão de Vapor	1,82 MPa a 20°C
Ponto de Fusão	-121,9°F (-85,49°C)
Solubilidade em Água	6,72 g/L a 0 °C, 1000 hPa
Limites de Explosividade	4,3% a 45% v/v
pKa a 25°C	7,01 (pKa ₁) e 13,78 (pKa ₂)

1.1.1. A origem do sulfeto de hidrogênio

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 associado às operações de recuperação secundária que envolvem a injeção de água do mar. Suspeita-se da possibilidade dos poços produzirem H₂S por atividade microbiológica, mais precisamente por bactérias redutoras de sulfato. Tal fenômeno é denominado *souring*, ou acidificação biogênica de reservatório (MAGALHAES e BONFIM, 2011).

Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do H₂S nos campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano e o termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos contendo 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 subsuperfície e um catalisador cuja presença impactará a velocidade da reação de oxirredução.

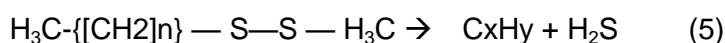
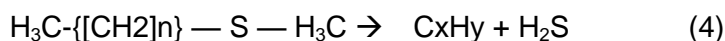
No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como pH, teor de matéria orgânica (representado por CH₂O na equação 3), salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H₂S (MAINIER e ROCHA, 2003).



A geração de H₂S por estes mecanismos depende da disponibilidade da fonte e das condições geológicas reinantes. Isto indica que as concentrações de sulfeto de hidrogênio encontradas na natureza são aleatórias, e caso haja falha geológica, possivelmente, poderão ocorrer liberações para a atmosfera,

cujas consequências são imprevisíveis. A concentração de H₂S pode variar desde 10 até 100.000 ppm (MAINIER et al. 2003) no ponto de liberação.

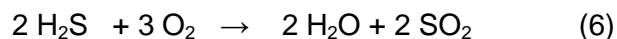
A decomposição térmica de sulfetos e dissulfetos orgânicos de alto peso molecular inseridas nas rochas matrizes pode gerar H₂S, conforme mostram as equações 4 e 5 (MAINIER et al. 2003):



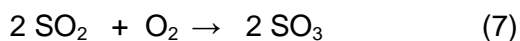
Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é geralmente conhecida, sendo oriundo de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas etc (MAINIER et al. 2003).

1.1.2. O H₂S no meio ambiente

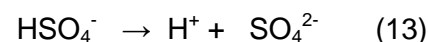
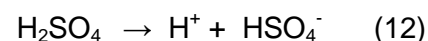
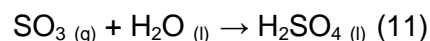
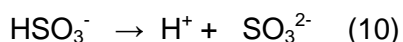
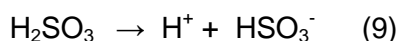
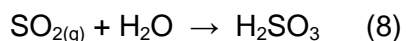
Por questões ambientais a Agência Nacional de Petróleo, ANP, determina pela Portaria 249 (2000), que o gás separado do petróleo contendo H₂S não deve ser direcionado à queima nas plataformas de produção para que os produtos gerados na combustão não introduzam no meio-ambiente compostos sulfurados como o SO₂ e o SO₃, potenciais geradores de chuva ácida (MARIANO, 2000). Na combustão a estequiometria considerada é 1 mol H₂S :1 mol SO₂ (MARTINS e ANDRADE, 2002):



Além da conversão por combustão o H₂S por si só tem vida curta na atmosfera, em torno de 70 h, sendo logo transformado em SO₂. Em regiões mais altas da atmosfera, a presença de radicais livres (OH•), catalisa a conversão de SO₂ a SO₃ (BRANDT e VAN ELDIK, 1995).



Esses óxidos de enxofre em contato com a água presente nas gotículas de nuvens, nevoeiros e outras formas de condensação atmosférica, participam de uma série de reações, convertendo-os a compostos ácidos (ácidos sulfuroso e sulfúrico), conferindo à chuva um pH cujo valor se situa entre 3,8 e 6,3. (BOTHA, HAHN e PIENAAR, 1994).



Os padrões brasileiros de qualidade do ar estabelecidos pelo IBAMA e pelo CONAMA por meio da Resolução CONAMA Nº 3 (1990) definem legalmente a concentração máxima de SO_2 e outros poluentes na atmosfera, a fim de garantir a proteção à saúde e ao meio ambiente. Para o SO_2 a concentração de $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar não deve ser excedida mais que uma vez por ano, considerando uma amostragem de 24 h de duração nas condições de temperatura de 25°C e pressão de 760 mmHg. Adicionalmente, a concentração anual média não deve exceder $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar (CASTRO, ARAUJO e SILVA, 2013).

1.1.3. Considerações de segurança ocupacional

O sulfeto de hidrogênio é capaz de irritar os olhos, atua no sistema nervoso e respiratório dos seres humanos e, dependendo da concentração, pode matar em questão de minutos. Através da respiração, o H_2S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. Rapidamente, o sistema de proteção oxida o H_2S , transformando-o em um produto praticamente inócuo na corrente sanguínea. Pode ocorrer também a reação com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, e, conseqüentemente, acarretando a perda de funções metabólicas vitais. À medida que a concentração de H_2S aumenta rapidamente, o organismo não consegue mais oxidá-lo totalmente, e então, o excesso de H_2S age no sistema nervoso; como conseqüência ocorre a

paralisação do sistema respiratório. Os pulmões param de trabalhar resultando na morte do indivíduo por asfixia (MAINIER e VIOLA, 2005).

A norma norte-americana OSHA 1910 (2006) cita que o limite de exposição permissível ao H₂S não deve exceder 20 ppm em nenhum momento durante um turno de 8 h de trabalho. A norma brasileira NR 15 (2011) impõe um limite máximo de tolerância ainda mais restritivo de 8 ppm em ar contaminado, em jornadas de trabalho de até 48 h/semana, para absorção por via respiratória. Adicionalmente, considera como situação de risco grave e iminente quando a concentração de H₂S ultrapassa 16 ppm (WANEK, 2011).

A literatura não é clara sobre os efeitos da exposição controlada a baixas concentrações de sulfeto de hidrogênio. Não se sabe se é cumulativa ou não, nem se os efeitos são completamente irreversíveis. A exposição aguda tem efeitos instantâneos e as sequelas resultantes podem ser irreversíveis. Alguns pesquisadores acreditam que a intoxicação por sulfeto de hidrogênio é cumulativa e nenhum nível é considerado seguro (REIFFENSTIEN, 1992). Além do seu odor característico e desagradável, o H₂S em teores acima de 150 ppm provoca a perda da sensação de odor, devido à fadiga do sistema olfativo sensitivo pela destruição dos nervos (neuroepitélio olfatório) responsáveis por esta função (GOODMAN e GILMAN, 1987).

Considerando os aspectos tóxicos do H₂S, é importante que todas as pessoas envolvidas nos diversos segmentos industriais e nas comunidades próximas às instalações estejam suficientemente informadas sobre os riscos apresentados na Tabela 2, bem como estejam adequadamente treinadas para, em caso de emergência, prestar a assistência necessária. Além disso, é fundamental que os equipamentos de proteção individual, tais como máscaras com filtros especiais para H₂S e/ou com suprimento portátil de ar (oxigênio), estejam prontamente disponíveis (MAINIER et al. 2005).

No Brasil têm ocorrido vários acidentes envolvendo 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. Por exemplo, o jornal Estado de S. 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 (MAINIER et al. 2005).

Tabela 2 - Efeitos da exposição sobre a saúde humana para várias concentrações de H₂S (MAINIER et al. 2005).

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

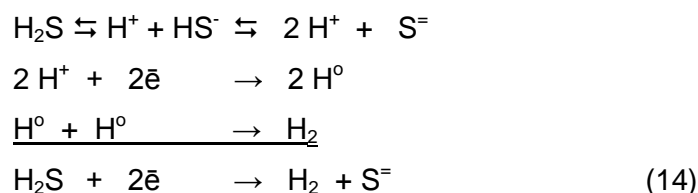
Em outro acidente, segundo Balbi (2001), ocorreu um vazamento de gás natural contaminado com sulfeto de hidrogênio na plataforma P-37 da Petrobras, na Bacia de Campos, matando dois operários terceirizados (MAINIER et al. 2005).

A presença de H₂S tem sido uma grande preocupação para todas as áreas da indústria do petróleo, que tem aumentado nos últimos anos devido a uma maior conscientização por parte desse segmento industrial. Produtores, companhias de transporte e consumidores de utilidades estabeleceram limites para os materiais com que trabalham. A concentração de *headspace* usada no transporte e armazenamento de produtos residuais é de 50 a 100 ppm (BAKER, 1999).

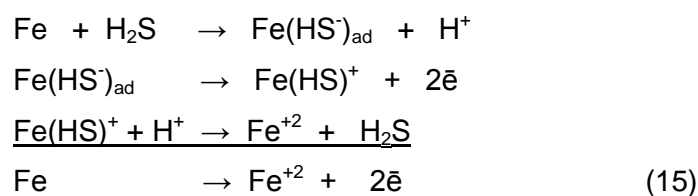
1.1.4. Impacto à integridade de materiais e equipamentos

A corrosão do ferro em presença do sulfeto de hidrogênio e água é dependente da dissociação do gás sulfídrico (BURK, 1993). O mecanismo

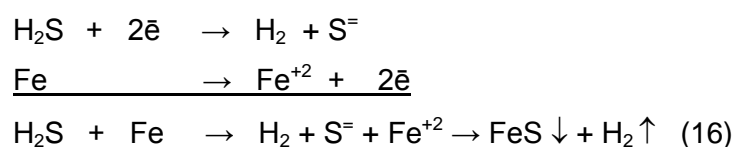
proposto mais provável para esse processo corrosivo, citado pela literatura, é que, em presença de água, o ácido sulfídrico se dissocia, como mencionado anteriormente, e o próton gerado, depois de adsorvido na superfície do metal, se reduz a hidrogênio atômico, H^0 , conforme mostrado nas reações abaixo:



Nesse meio, o ferro, por exemplo, presente nos aços sofrerá oxidação catalisada pelo H_2S como indicado na semirreação (15):



Combinando as semirreações (14) e (15), catódica e anódica respectivamente, tem-se a oxidação do ferro a sulfeto férrico com geração de hidrogênio:



Acredita-se que a presença do H_2S e do HS^- durante essas reações retarda a conversão do hidrogênio atômico em hidrogênio molecular. Dependendo de fatores como pressão parcial do H_2S , temperatura, pH e de contaminantes presentes no meio, o hidrogênio atômico, H^0 , adsorvido na superfície do metal se difunde através da rede cristalina do material formando o gás hidrogênio em regiões que se comportam como armadilhas para o elemento, como contornos de grãos, discordâncias, inclusões e espaços intersticiais da rede (EFC, 1995; GENTIL, 2006; JAMBO, 2008).

A influência da concentração de ácido, tipicamente relacionada ao pH, influencia na extensão dos danos causados pela corrosão.

Em pH > 4



Em pH < 4



Como resultado, ocorre acúmulo de hidrogênio no metal ou evolução de hidrogênio gasoso. (TUNG, HUNG, TIEN e LOI, 2001).

Devido à presença de água e do contaminante H₂S nos fluidos produzidos pelos poços de petróleo, alguns materiais podem estar sujeitos a tensões e falhas repentinas devido à corrosão associada a esforços mecânicos, como por exemplo, corrosão sob tensão por sulfeto (CSTS), trincamento induzido pelo hidrogênio (TIH) e trincamento pelo hidrogênio orientado por tensão (THOT). Nesses modos de falha ocorre a deterioração do material devido à ação combinada de tensões residuais ou aplicadas, meios corrosivos em presença de sulfeto e a difusão do hidrogênio no material. Entende-se por tensões residuais aquelas provenientes de operações de soldagem e/ou deformações a frio como estampagem e dobramento, e por tensões aplicadas aquelas decorrentes de condições operacionais, tais como as geradas pela pressão do sistema ou ainda pela sustentação dos tubos utilizados na produção de petróleo, como colunas e revestimentos de poços. A tendência a ocorrer CSTS é aumentada em materiais com microestruturas de dureza elevada como aquelas geradas por deformações a frio temperadas e não revenidas típicas da martensita. Estas microestruturas podem estar inerentemente presentes em aços baixa liga de alta resistência ou podem resultar de tratamentos térmicos inadequados. Regiões de dureza elevada também podem ocorrer em soldas e em zonas termicamente afetadas. Uma característica importante desses mecanismos é que praticamente não se

observa perda de massa do material, se mantendo em bom aspecto visual até que ocorra a fratura (EFC, 1995).

1.1.5. Consequências ao processo industrial

Os danos ao processo, gerados pela presença de H₂S, estão relacionados ao envenenamento de catalisadores e ao comprometimento da qualidade das correntes produzidas. A maioria dos produtos obtidos do processamento do petróleo apresenta especificações quanto ao próprio H₂S ou ao teor de enxofre total, que engloba, além do H₂S, outros compostos sulfurados como mercaptans (tióis), polissulfetos, COS, CS₂, entre outros. A Tabela 3 mostra os limites estipulados atualmente para derivados leves de petróleo (ANP, 2016; BONFIM, 2013).

Tabela 3 - Especificação quanto ao teor de H₂S e/ou Enxofre total de derivados leves de petróleo produzidos por destilação (ANP, 2016; BONFIM, 2013).

Derivado	Limite máximo		Fonte
	Enxofre total	H ₂ S	
Gás natural	Enxofre total = 70 mg/m ³	H ₂ S = 13 mg/m ³	Resolução ANP Nº 16, de 17.06.2008
GLP	Enxofre total = 140 mg/kg	H ₂ S = deve estar isento	Resolução ANP Nº 18, de 02.09.2004
Nafta	Enxofre total = 500 ppm	-	Contratos comerciais entre fornecedor e cliente.
Gasolina	Enxofre total = 50 mg/kg	-	Resolução ANP Nº 40, de 25.10.2013
Diesel	Enxofre total = 50 mg/kg	-	Resolução ANP Nº 65, de 11.12.2014
Querosene	Enxofre total = 0,3 % m/m	-	Resolução ANP Nº 37, de 01.12.2009
Óleo combustível	Enxofre total = 0,5 % m/m	-	Resolução ANP Nº 52, de 29.12.2010

A Tabela 4 resume os impactos citados anteriormente e alguns de seus respectivos limites em termos de H₂S (ANP, 2016; BONFIM, 2013)

Tabela 4 - Resumo de alguns dos limites estabelecidos para os impactos mencionados.

Cenário	Limites máx. estabelecidos para a fase gasosa	Referência	Comentários
Ambiental	68 ppb v (80 µg/m ³)	Resolução CONAMA N° 3	Concentração anual média no ar. Considerando densidade do ar 1,184 kg/m ³ (a 1 atm e 25 °C)
Ocupacional	8 ppm v (8 mg/m ³)	NR 15	Exposição máxima permitida por jornada de trabalho de 48 horas/semana.
Qualidade de derivado de petróleo	18 ppm v (13 mg/m ³)	Resolução ANP N° 18	Limite máximo estabelecido para o gás natural considerando massa específica igual a 0,740 kg/m ³ .
Integridade de Equipamentos	35 ppm v (35 mg/m ³)	ISO 15156	Para materiais API 5CT P110 em soluções aquosas com pH > 3,5 , P=1400 psi e T < 65 °C.

1.2 Sequestrantes de H₂S

Conscientes dos problemas causados pela presença do H₂S no petróleo, as companhias vêm utilizando diversos métodos de remoção para este gás, sendo a injeção de sequestrantes de H₂S uma das alternativas atuais para o tratamento do óleo bruto. A eliminação do gás sulfídrico implica numa melhoria da qualidade do óleo destinado às refinarias e numa redução dos custos de operação (SILVA, 2007).

Algumas características são essenciais aos produtos químicos utilizados com o objetivo de reduzir teor de H₂S nas correntes a serem tratadas, como bom desempenho no sequestro e velocidade de conversão que deve ser pelo menos equivalente ao tempo de residência do fluido contaminado no equipamento ao qual será aplicado o tratamento. Também são características importantes a não reversibilidade da reação de captura do H₂S, baixa corrosividade e baixo impacto dos produtos da reação ao meio-ambiente, bem como, não estabilizar emulsões ou implicar na formação de espumas, géis e precipitados. São ainda desejáveis o baixo custo e o fácil manuseio dos produtos *in-natura* considerando-se os critérios de toxidez e viscosidade. (BONFIM, 2013).

Os sequestrantes de H₂S são formulações que apresentam em suas bases, compostos com a capacidade de capturar H₂S no óleo cru, através de reações químicas. Normalmente, o tratamento com sequestrante de H₂S inicia-se no poço, na etapa de elevação do petróleo ao *topside*², e depois nas linhas de transferência, durante o *offloading*. Ocorre também 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 essa fase é removida do petróleo (DAWE, 2000). 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).

Os sequestrantes de H₂S mais comuns são à base de triazinanas (Figura 2), etanolaminas (C₂H₇NO) e aldeídos alifáticos. Na linguagem coloquial da indústria, as triazinanas são também chamadas triazinas. Entretanto, na literatura há um equívoco em se diferenciar o que é triazinana do que é triazina (KATRIZKY e POZHARSKII, 2000). Se o anel é saturado, adota-se a nomenclatura com a terminação “inana”. Já as 1,3,5-triazinas possuem o anel insaturado e aromático, ou seja, os três carbonos e os três nitrogênios apresentam hibridização sp². O sistema das 1,3,5-triazinanas não é aromático e pode possuir anéis contendo nitrogênio com hibridação sp² ou sp³ e carbono sp² ou sp³ ou todos os átomos com hibridação sp³, conforme Figura 2.



Figura 3 - Anel saturado (triazinana) e anel insaturado (triazina).

² *Topside*, projetos de processamento de superfície, aplicáveis no processamento de óleo e gás.

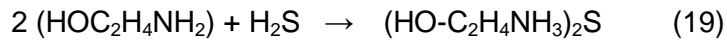
As triazinas produzem aminas por hidrólise, que se misturam aos hidrocarbonetos líquidos, podendo causar contaminação (BAKKE, BUHAUG e RIHA, 2001). As aminas livres podem formar sais que se depositam nos equipamentos de processo, podendo causar corrosão e/ou entupimentos. Os aldeídos reagem em baixas velocidades, sendo assim como sequestrantes de H₂S precisam de tempo de reação (tempo de residência na corrente a ser tratada) considerável. Os sequestrantes são adicionados em quantidade suficiente para reduzir os níveis de H₂S. Pode ser concentrado ou diluído em água ou outro solvente, pode ser formulado ou misturado com outro material adequado ou aditivo.

Existem vários métodos que podem ser utilizados para remover componentes ácidos, tais como H₂S e CO₂, e outras impurezas do fluxo de hidrocarbonetos. Os processos de remoção de H₂S conhecidos comercialmente estão baseados nas seguintes tecnologias:

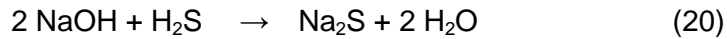
- absorção e regeneração com diversos tipos de aminas;
- absorção sem regeneração com soluções alcalinas;
- oxidação com agentes oxidantes como oxigênio, cloro, hipoclorito, ozônio, peróxido de hidrogênio;
- oxidação seletiva com catalisadores a base de vanádio e outros metais;
- absorção e regeneração em óxidos de ferro, manganês, etc.

Não obstante, do ponto de vista econômico, os diversos processos de conversão de H₂S em produtos de menor impacto como enxofre ou sulfetos de sódio ou de cálcio, disponíveis no mercado industrial só são considerados vantajosos quando a recuperação é economicamente viável (MAINIER et al. 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 (TRISTAO, 2005):

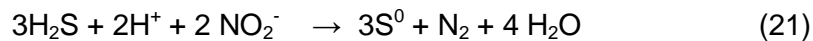
- Neutralizantes (aminas ou bases fortes como NaOH): a ação do produto à base de amina está baseada na reação da mesma com o H₂S levando à formação de tioaminas:



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

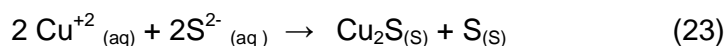
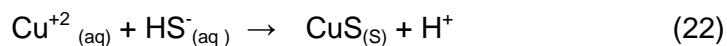


- Oxidantes: os processos de ação com produtos oxidantes estão baseados em reações de oxirredução como a reação do nitrito apresentada a seguir, podendo ocorrer a formação de enxofre elementar aumentando assim, a corrosividade do meio.

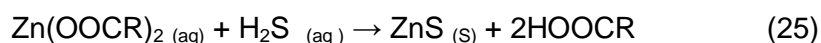
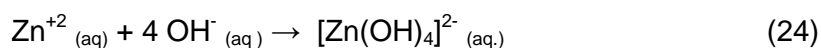


- Compostos metálicos: a parte ativa desse produto é constituída de um sal, carbonato ou quelato, ou por óxido de metal, sendo que, de uma maneira geral, as reações dos quelatos apresentam forte dependência com o pH, e os óxidos tem sua eficiência comprometida quando os fluidos contêm polímeros.

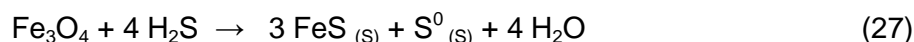
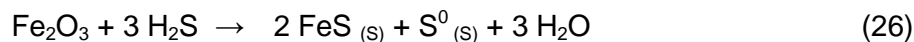
- Sais de cobre: A presença de sais de cobre pode induzir a corrosão de materiais contendo ferro:



- Sais de zinco: Os sais de zinco não induzem a corrosão ao ferro, porém formam zincatos orgânicos e tetra-hidroxizincatos inorgânicos em meio básico causando impacto ambiental e afetam as características reológicas do petróleo:



- Óxidos de ferro: os compostos de ferro são ambientalmente mais adequados do que os compostos de zinco e afetam pouco as características reológicas do petróleo:



- Aldeídos: compostos como formaldeído, glutaraldeído, acroleína e glioxal, reagem mais lentamente com o H_2S que as triazinas formando compostos sulfurados. Alguns apresentam ação biocida, como o glutaraldeído, e não aumentam o pH do meio aquoso, o que evita a incrustação ou formação de emulsão. As desvantagens da utilização de aldeídos estão associadas a serem instáveis, termosensíveis, terem a tendência a polimerização e gerarem produtos de reação pouco solúveis em água (DILLON e CORPORATION, 1990). Além disso, são ambientalmente agressivos, tendo a acroleína como exemplo típico desta classe de substâncias. Sua ação é mostrada na Figura 3.

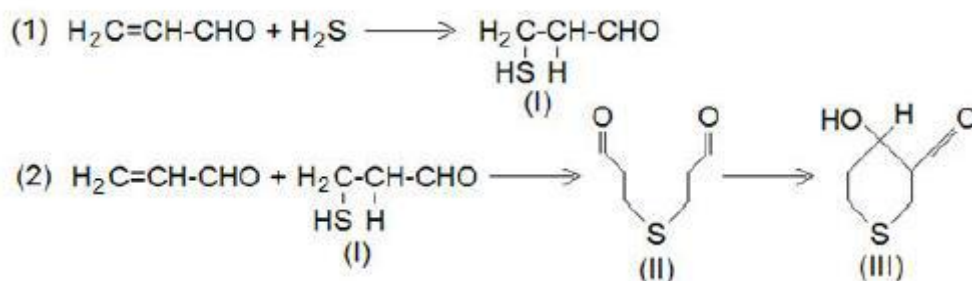
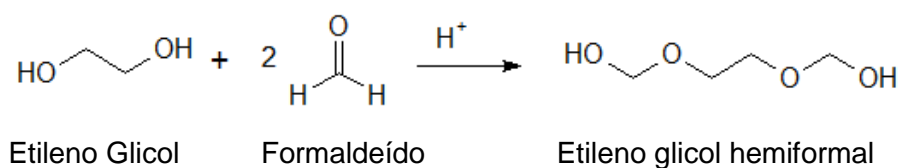


Figura 4 - Reações da acroleína com o H_2S (TRISTAO, 2005).

O glioxal por sua vez é disponibilizado em soluções aquosas, contendo um aditivo antipolimerizante ou em misturas de monômeros, dímeros e trímeros, obtendo como produto resultante da reação com H_2S o 4,4,5,5'-tetrahidroxi-2,2'-bi(1,3-tioxolano) (BEDFORD, 1992). Esses compostos gerados são parcialmente solúveis em água, e apresentam uma vantagem econômica por serem mais baratos (HOFFMAN, MABIRE e AKTIENGESELLSCHAFT, 1992).

- Etoxilados: Compostos que vem sendo aplicados como sequestrantes de H₂S, em alternativa aos compostos nitrogenados. Dá-se através do produto da reação entre o formaldeído (aldeído) e o etileno glicol (álcool), no qual ambos os grupos hidroxila presentes na molécula do produto, reagem com o H₂S. Este composto é comumente identificado como etileno glicol hemiformal ou 1,2-[etanodiilbis(oxi)]-bis-metanol, ou ainda, 1,6-dihidroxi-2,5-dioxahexano. A reação que o produz é (SMITH et al. 2001):



A aplicação do etileno glicol hemiformal evita ou minimiza os problemas de precipitação de carbonato de cálcio. Foram desenvolvidos com foco no tratamento de correntes orgânicas líquidas ou gasosas, como óleo, gás natural ácido e combustíveis refinados sendo solúveis em compostos polares e não polares com tolueno, xileno, nafta pesada, metanol, etanol, glicol, água ou mistura deles. Têm a capacidade de reduzir o H₂S e mercaptans não sendo essencial a presença de água no meio reacional, cuja reação com H₂S gera como produtos, compostos cíclicos de enxofre de 5, 7 e 8 átomos. Adicionalmente, tem sido reportado que a utilização desse produto tem minimizado a formação de hidratos em sistema de gás (SMITH et al. 2001).

- Triazina: e utilizado como nome de referência para uma série de produtos comercializados e tem sido muito utilizada devido a sua solubilidade em água. A reação com triazinas leva a formação de compostos cíclicos de enxofre e nitrogênio. Na Figura 4 observa-se a reação de uma triazina com sulfeto de hidrogênio (DEVANATHAN e STACHURSKI, 1962)

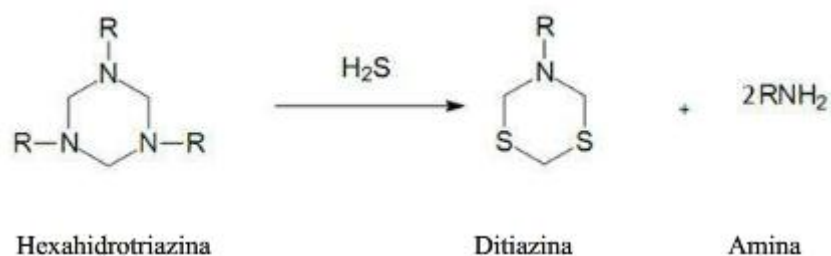


Figura 5 – Reação da triazina com H₂S.

Os efeitos da injeção de sequestrantes de H₂S e o desempenho dos mesmos em função de vários parâmetros como o tipo de petróleo, BS&W – *Basic Sediment and water* (SILVA, 2004), temperatura, tempo de contato e padrão de fluxo não estão completamente esclarecidos (MAGALHAES et al. 2011).

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, MAGALHÃES, FERREIRA e BASTOS, 2009).

1.3 A injeção do sequestrante de H₂S durante o *offloading*

Os resultados obtidos neste trabalho serviram como base para a avaliação em unidade operacional. O sequestrante de H₂S selecionado será aprovado mediante um teste de campo em alguma plataforma do tipo FPSO - *Floating Production Storage and Offloading*, Unidade flutuante de produção, armazenamento e transferência de Petróleo da Petrobras. Esse sequestrante deverá atender à necessidade de enquadramento do H₂S (1 mg kg⁻¹) da carga de petróleo cru, durante a operação de *offloading* (transferência de carga para outro navio ou terminal). A Figura 5 mostra um desenho esquemático da injeção de sequestrante de H₂S durante o *offloading* e os pontos de coleta de amostra para análise.

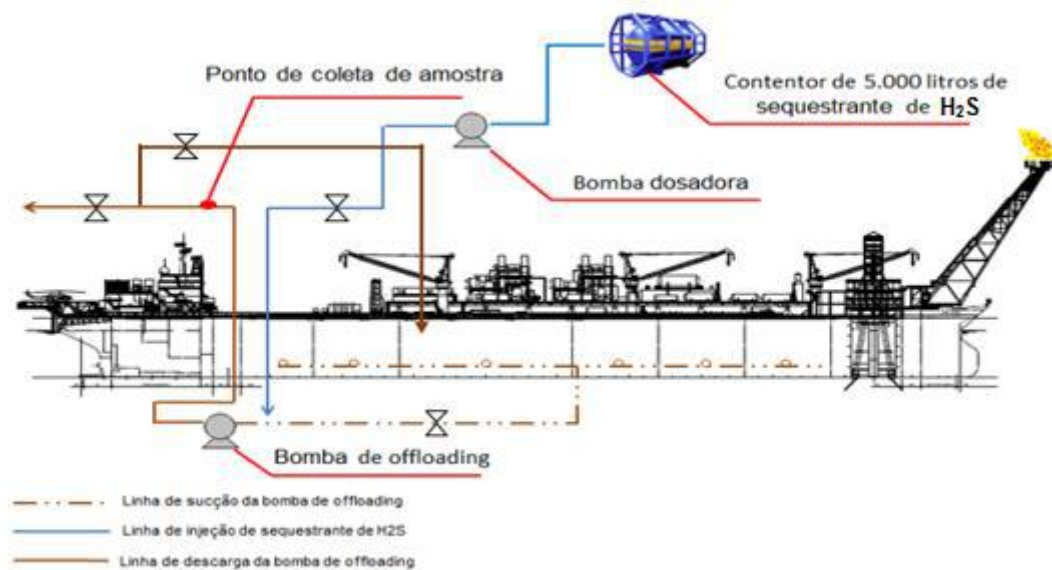


Figura 6 – Desenho esquemático da aplicação do sequestrante no *offloading*.

O sequestrante é dosado na sucção das bombas de *offloading*, ao passo que na linha de descarga, há um ponto de coleta de amostra para determinação do teor de H₂S no óleo. O cisalhamento da bomba contribui para o processo de homogeneização do produto com o óleo e conseqüentemente o sequestro do H₂S.

1.4 Descrição do princípio de medição da técnica de detecção potenciométrica do sulfeto

Os métodos potenciométricos de análise baseiam-se na medida de potencial de células eletroquímicas sem o consumo apreciável de corrente. Na titulação potenciométrica o potencial da célula eletroquímica é medido em função do volume de titulante adicionado. Utiliza-se para isso um potenciômetro, um eletrodo indicador e um eletrodo de referência de forma que o potencial que se estabelece entre os eletrodos indicador e referência, imersos na solução, atinja um valor que indique o ponto de equivalência da reação, que é identificado pela alteração brusca do potencial observada na curva de titulação, como pode ser visto na Figura 6 (VOGEL, 2008).

O eletrodo de referência utilizado na titulação potenciométrica é uma

meia célula com potencial conhecido, constante e independente da concentração de analito ou qualquer outro íon presente na solução em estudo como mencionado anteriormente. Nas determinações de sulfeto em óleo o eletrodo de referência será um eletrodo combinado de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (CÂNDIDO, 2006).

O eletrodo indicador é um fio de prata (Ag) recoberto com sulfeto de prata (Ag_2S) que uma vez imerso na solução contendo sulfeto, desenvolve um potencial que se relaciona de forma seletiva e reprodutível com a atividade desse íon (CÂNDIDO, 2006). Um eletrodo metálico como o de prata, dito na química analítica como de 2ª ordem, quando recoberto com sulfeto de prata responde à atividade do S^{2-} dissolvido em solução e por consequência à sua concentração, devido ao equilíbrio que se estabelece entre o precipitado de sulfeto e o Ag_2S na superfície do eletrodo (VOGEL, 2008). Sob estas condições, à medida que a solução de AgNO_3 é adicionada e há variação de potencial, o sulfeto é precipitado como sulfeto de prata e no ponto final da titulação é mostrado uma brusca variação do potencial da célula, numa reação redox rápida e reversível.

O sistema está em equilíbrio durante toda a trajetória da titulação, conseqüentemente os potenciais de eletrodo para as semirreações são sempre idênticos e iguais ao potencial do sistema. Apesar da importância de aguardar as condições de equilíbrio, também é importante que a duração da titulação seja a mais curta possível de modo a evitar a oxidação dos compostos sulfurados pelo oxigênio atmosférico (CÂNDIDO, 2006).

O resultado será a concentração do analito, observado no ponto de equivalência, dada pelo produto de solubilidade (K_{ps}) do material menos solúvel. Durante a precipitação de um íon da solução, sua concentração muda mais rapidamente no ponto de equivalência, o potencial do eletrodo indicador que responde a concentração do íon sofre mudança semelhante que pode ser acompanhada potenciométricamente. O eletrodo indicador deve ser um eletrodo que entre rapidamente em equilíbrio com os íons do precipitado (VOGEL, 2008).

A Figura 6 apresenta curvas de titulação potenciométrica típicas e respectivos pontos de equivalência que permitem calcular a concentração dos compostos de enxofre a partir do volume de nitrato de prata titulado (mL) e do potencial correspondente, em mV. A curva de analítica foi feita semanalmente utilizando uma solução padrão de cloreto de sódio de forma a determinar fatores de calibração, conforme descrito em norma correspondente (NORMA PETROBRAS, adaptado, 2011).

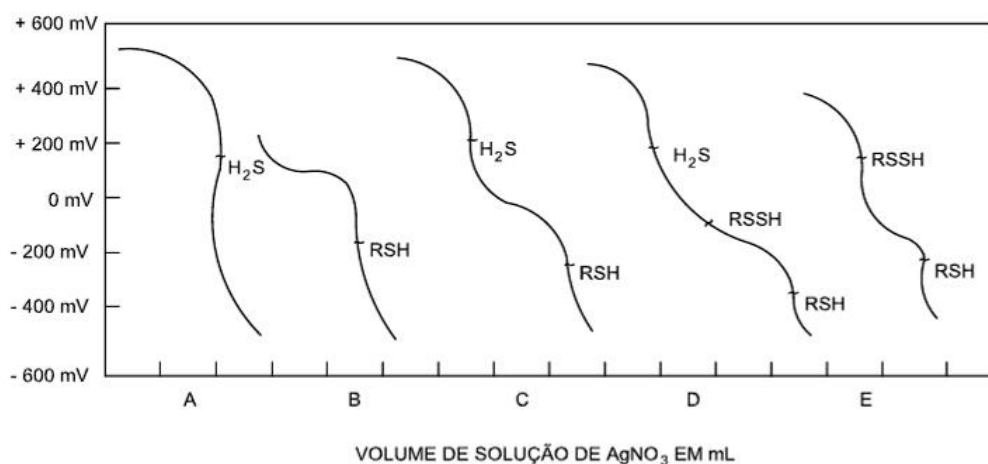


Figura 7 - Exemplos de curvas de titulação potenciométrica típicas indicando: A - presença de H₂S, B - presença de enxofre mercaptídico, C - presença H₂S e enxofre mercaptídico, D - presença de H₂S, polissulfetos e enxofre mercaptídico, E - presença de polissulfetos e enxofre mercaptídico, segundo a norma N-2458 rev B da Petrobras (NORMA PETROBRAS adaptado, 2011)

2. OBJETIVOS

Seleção de novos sequestrantes de H₂S não nitrogenados para aplicação em operação de *offloading*, com maior eficiência no sequestro e uma cinética de reação adequada, para mitigar e eliminar os efeitos negativos causados pelos sequestrantes de H₂S à base de triazina. As cinco empresas atualmente habilitadas para fornecer produtos químicos sequestrantes de H₂S para a Petrobras foram convidadas a participar do processo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Gases

O gás Hélio 5.0, pureza 99,999 %, fornecedor *Air Liquid*, utilizado como gás de arraste na análise cromatográfica.

O gás dinitrogênio 5.0, pureza 99,999 %, fornecedor *Air Liquid*, utilizado para retirar o oxigênio (O_2) e inertizar os sistemas no início do experimento e purgar o H_2S após o término do ensaio.

A mistura gasosa padrão H_2S/CO_2 com 3,2% vol em H_2S e 96,8% vol em CO_2 , fornecedor *Air Liquid*, utilizada durante o ensaio de avaliação de desempenho de sequestrantes de H_2S , para saturação do meio reacional.

3.2 Petróleo

Utilizou-se um *blend* de óleo de uma unidade da PETROBRAS, para verificação do desempenho de sequestrantes de H_2S . O óleo foi coletado em um campo produtor brasileiro. As características do óleo são ilustradas na Tabela 5. Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras, CENPES.

3.3 Instrumentação Analítica

Cromatografia a gás (CG): Foi utilizada para analisar a fase gasosa durante todo o experimento para determinação dos principais componentes do sistema (H_2S , CO_2 , N_2+O_2 e H_2O) através de um cromatógrafo Micro-GC Varian[®] modelo CP-4900, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna cromatográfica capilar Poraplot Q (PPQ) de 10 m. O gás inerte Hélio é utilizado como gás de arraste. A análise é conduzida de forma intermitente com amostragens em intervalos pré-definidos de 1 min. A Figura 7 ilustra o Cromatógrafo Micro-GC Varian[®] utilizado nos ensaios (BONFIM, 2013)

Tabela 5 - Características do óleo utilizado nos testes de avaliação de desempenho de sequestrantes de H₂S.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Densidade Relativa (20/4°C)	0,9119	-
°API	23,0	-
BS&W	0,05	%v/v
Água por Karl Fischer	0,27	% m/m
Viscosidade cinemática 20 °C	118,00	mm ² /s
Viscosidade cinemática 30 °C	68,39	mm ² /s
Viscosidade cinemática 40 °C	42,69	mm ² /s
Viscosidade cinemática 50 °C	28,30	mm ² /s
Viscosidade dinâmica 20 °C	107,6	mPa.s
Viscosidade dinâmica 30 °C	61,93	mPa.s
Viscosidade dinâmica 40 °C	38,38	mPa.s
Viscosidade dinâmica 50 °C	25,26	mPa.s
Densidade 20 °C	0,9121	-
Densidade 30 °C	0,9055	-
Densidade 40 °C	0,8990	-
Densidade 50 °C	0,8923	-
Teor de Enxofre	0,682	%m/m



Figura 8 - Cromatógrafo a gás (CG), CP-4900 Micro-GC Varian®, utilizado na determinação dos componentes da fase gasosa dos ensaios realizados (BONFIM, 2013).

O resultado das análises gera cromatogramas, gráficos sinal (μV) vs tempo (s), os quais indicam a presença de cada composto de interesse. A Figura 8 ilustra o exemplo de uma análise realizada pelo cromatógrafo, ou seja, um cromatograma de uma amostra genérica.

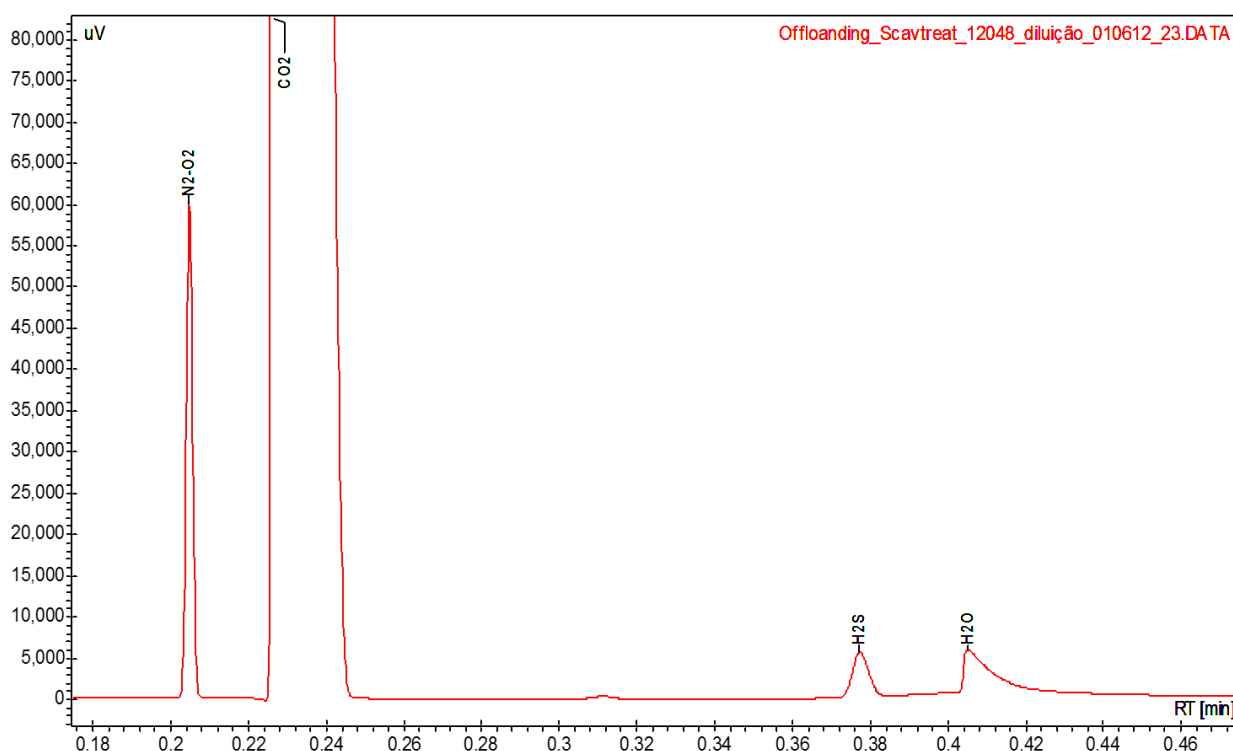


Figura 9 - Cromatograma típico obtido com o equipamento Micro-GC CP-4900 indicando os picos de cada componente presente (BONFIM, 2013).

A área de cada pico é proporcional à concentração do respectivo componente previamente calibrada. São feitas curvas analíticas com mistura gasosa padrão certificada constantemente.

Potenciometria: A potenciometria foi utilizada para realização das análises da fase orgânica líquida, petróleo, para determinação do teor de enxofre presente na forma de H_2S dissolvido no óleo, através de um titulador potenciométrico automático Metromh 785 DMP Titrino[®], conectado a um software TiamoTM, também da Metromh[®]. A este equipamento foi conectado um eletrodo indicador prata-sulfeto de prata (Ag/Ag_2S) com o auxílio de um amplificador de medição para eletrodos inteligentes (iTrode), que converte os sinais de medidas analógicas em um fluxo de dados digitais. Um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata ($Ag/AgCl$) já vem embutido no conjunto do eletrodo. A Figura 9 mostra o Potenciômetro (ASTM, 2010).



Figura 10 - Titulador automático 785 DMP Titrimo Metromh[®] utilizado para determinação de sulfeto (S^{2-}) na fase líquida (foto: Petrobras /CENPES)

A análise é realizada em alíquotas de 5 mL do óleo, coletadas do sistema reacional a cada 10 min em um recipiente contendo isopropanol, tolueno e hidróxido de amônio a fim de garantir a solubilidade do óleo e a manutenção do H_2S em solução. O equipamento realiza titulações potenciométricas nessas amostras, dosando incrementos de volume da solução titulante de nitrato de prata ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e registrando a curva de titulação, potencial (mV) *versus* volume titulado (mL), e seus pontos de equivalências correspondentes.

Instrumentação adicional: Durante os ensaios de avaliação dos sequestrantes de H_2S , utilizou-se para monitoração da temperatura termopares calibrados, para monitoração da pressão utilizou-se manômetros e transdutores de pressão e a para monitoração e controle da vazão utilizou-se medidores mássicos de vazão, MFM, do fabricante Brooks[®]. Os instrumentos foram conectados a um sistema com tela supervisorio remoto, ilustrado na Figura 10, desenvolvido especificamente para monitorar as variáveis supracitadas, ao longo do experimento.

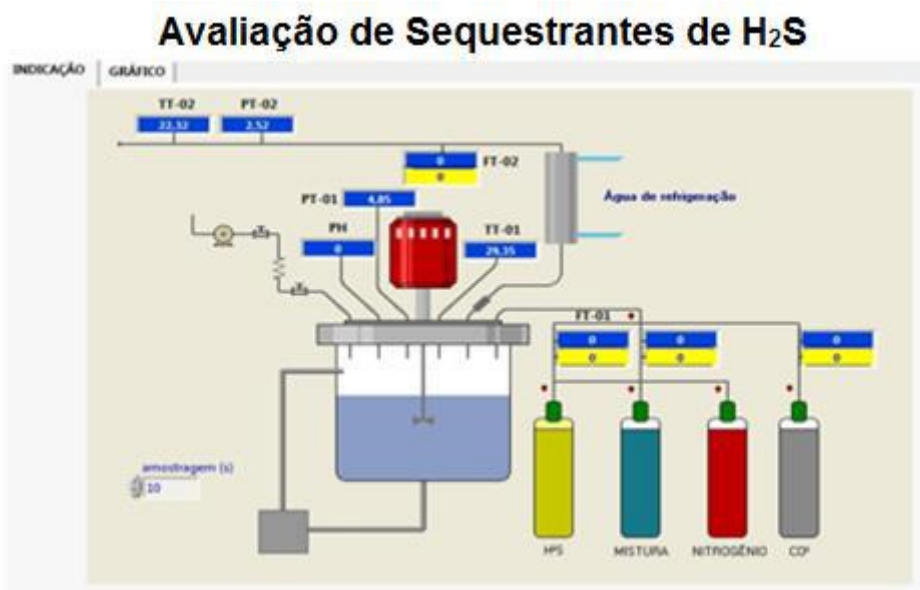


Figura 11 – Desenho esquemático utilizado nos testes de avaliação de sequestrantes de H₂S para *offloading* (foto: Petrobras /CENPES)

3.5 Metodologia de avaliação de desempenho do sequestrantes de H₂S

A metodologia de avaliação de sequestrantes de H₂S aplicada nesse trabalho foi desenvolvida inicialmente em uma parceria entre a Petrobras e a CCTechnologies-DNV (EUA) e posteriormente aperfeiçoada e consolidada no Centro de Pesquisas da Petrobras – CENPES. Realizaram-se dois conjuntos de experimentos:

- Monitorou-se a concentração de H₂S presente na fase gasosa, mantida em fluxo constante e conhecido;
- Monitorou-se o teor de H₂S na fase óleo com o sistema reacional do experimento fechado, portanto sem fluxo, após saturação com a mistura gasosa H₂S e CO₂.

A primeira metodologia consistiu em submeter o fluido (petróleo) a ser avaliado a um fluxo constante de 0,6 L min⁻¹ de uma mistura gasosa contendo uma concentração conhecida de H₂S na pressão parcial e temperatura, simulando as condições de injeção do produto observadas na operação de *offloading*. A concentração de H₂S na fase gasosa e na fase líquida foi

monitorada após a passagem pelo meio reacional, durante todo o curso do ensaio, através da cromatografia a gás e da titulação potenciométrica, respectivamente. Após saturação do meio reacional com a mistura gasosa, adiciona-se uma alíquota do sequestrante de H₂S a ser avaliado, na concentração planejada. A Figura 11 ilustra a curva do teor de H₂S na fase gasosa em cada etapa de um experimento típico utilizando uma mistura gasosa contendo 3,2 % em vol de H₂S em CO₂.

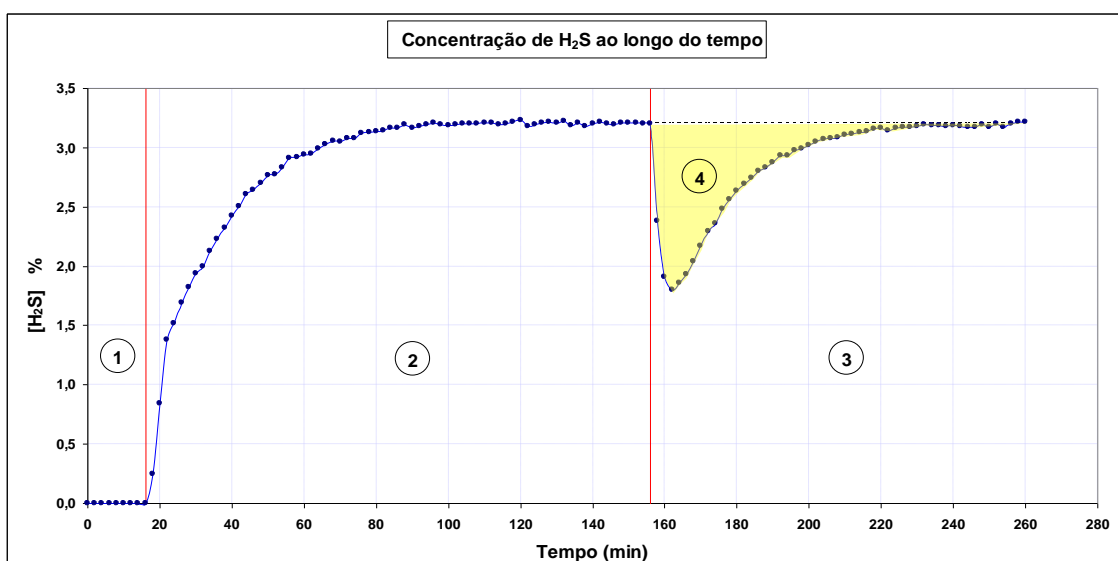


Figura 12 - Perfil típico da concentração de H₂S na fase gasosa ao longo do tempo de ensaio, determinada por Cromatografia a gás: 1 - Desaeração com N₂, 2 - Saturação com H₂S, 3 - Sequestro de H₂S e 4 - Massa de H₂S sequestrada por volume de sequestrante utilizado (kg H₂S/ L sequestrante) (BONFIM, 2013).

Calculou-se a massa de H₂S sequestrada a partir da integração da curva de variação de concentração com o tempo que cada produto testado foi capaz de reduzir a partir da corrente gasosa original, e indicou-se a capacidade de sequestro e a eficiência relativa entre os produtos, ilustrada na região 4, da Figura 11. A relação é expressa em massa de H₂S sequestrado por volume de sequestrante utilizado, ou seja, kg de H₂S/L de sequestrante. Opcionalmente os resultados de desempenho podem ser apresentados como o inverso dessa relação, ou seja, o volume de sequestrante necessário para remover 1 kg de H₂S (L de seq kg⁻¹ de H₂S).

A metodologia possibilita ainda avaliar o desempenho de sequestrantes

de H_2S em diferentes condições onde, parâmetros como teor de água, temperatura, pressão, concentração de H_2S e concentração de sequestrantes podem ser controlados. O desenho esquemático do sistema utilizado nessa avaliação é ilustrado na Figura 12.

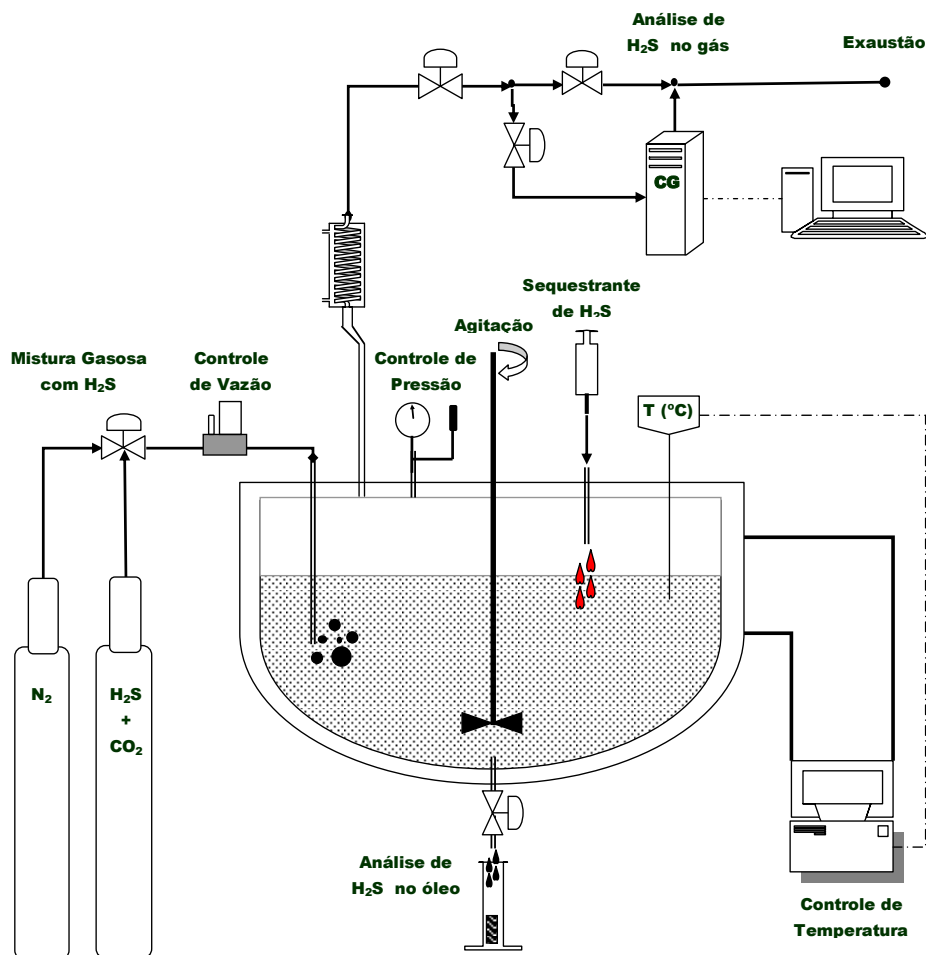


Figura 13 - Desenho esquemático do sistema de avaliação de sequestrantes de H_2S (BONFIM, 2011)

O sistema consiste em uma autoclave em Hasteloy[®] C22 com capacidade volumétrica para 1 litro, limites de pressão de 1500 psia (102,07 atm), temperatura de 250°C onde são colocadas as misturas mono ou multifásicas (gás, óleo e água), sob agitação mecânica constante de até 2200 rpm. Além disso, o sistema é capaz de monitorar o pH de meios aquosos ao longo do experimento, utilizando um eletrodo de pH resistente às condições de temperatura, pressão e presença de H_2S utilizadas. A Figura 13 ilustra uma montagem do sistema.



Figura 14 - Sistema utilizado na avaliação e seleção de sequestrantes de H₂S em petróleo (Imagem cedida por Petrobras CENPES)

A fim de minimizar os riscos de exposição ao H₂S e evitar possíveis acidentes durante os ensaios todo o sistema foi mantido em capela com exaustão constante direcionada a um sistema de lavagem cáustica dos gases ácidos efluentes do aparato de teste, evitando assim o direcionamento desses gases para o ambiente. Adicionalmente sistemas de detecção de H₂S, periodicamente calibrados, instalados nas salas e laboratórios que lidam com esse gás são mantidos ligados. Os operadores do sistema de avaliação portam sensores de H₂S individuais e manuseiam os demais reagentes e petróleo cru em capela utilizando EPI's adequados tais como luvas, óculos e jaleco. Esses produtos após utilizados são destinados a descarte apropriado (BONFIM, 2013).

Além do monitoramento da fase gasosa das amostras, um segundo conjunto de testes foi realizado fazendo a monitoração do H₂S da fase líquida por titulação potenciométrica. Nesta etapa, saturou-se o sistema reacional (Volume de óleo de 700 mL) com a mesma mistura gasosa em fluxo constante contendo 0,6 L min⁻¹ contendo 0,6% mol mol⁻¹ de H₂S a pressão atmosférica e temperatura de 30°C até que o teor de H₂S no óleo estabilizasse em torno de 30mg kg⁻¹. Após saturação, fechou-se o sistema reacional e o manteve-se isolado por 30 min sob agitação até a estabilização. Nesta condição, cada

sequestrante de H₂S foi injetado e amostras de óleo foram coletadas após 1, 3, 10, 20, 30, e 40 min. As amostras foram coletadas em recipientes contendo o solvente de titulação, isopropanol, tolueno e amônia aquosa (1% em álcool isopropílico), e levadas imediatamente a um titulador potenciométrico automático para determinação da concentração de H₂S. O volume de amostra retirada em cada coleta foi minimizado o quanto possível (± 5 mL) de forma a não impactar significativamente na pressão total do sistema e interferir no equilíbrio do H₂S entre a fase gás e a fase óleo. As curvas obtidas nas titulações foram comparadas às curvas típicas apresentadas na Figura 6, visando confirmar a espécie sulfurada presente.

A Figura 14 mostra os resultados da determinação de H₂S medido em óleo por titulação potenciométrica de um teste preliminar realizado com uma mistura gasosa contendo 0,6% mol mol⁻¹ em H₂S a pressão atmosférica e temperatura de 30°C.

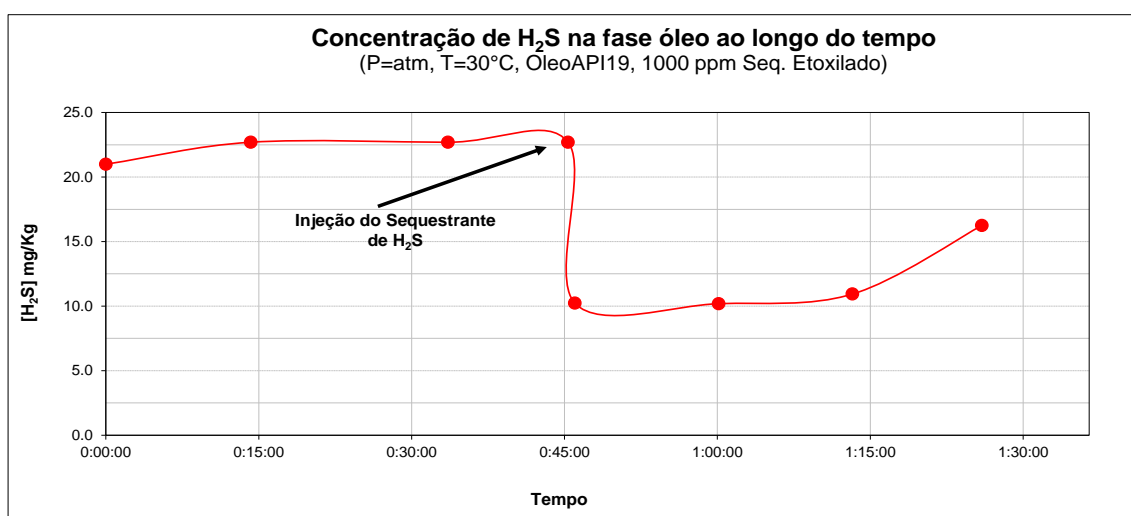


Figura 15 - Concentração de H₂S em óleo determinada por titulação potenciométrica ao longo de um ensaio, saturado com uma mistura gasosa contendo 0,6% mol/mol de H₂S em CO₂ e adicionado 500 ppm v de sequestrante.

As análises realizadas em amostras de óleo antes e após a injeção de sequestrante mostram a redução na concentração de H₂S com um menor volume de nitrato de prata titulado, eixo das abcissas da Figura 15. A região de interesse da curva para determinação da concentração de H₂S ocorre entre os

potenciais 100 mV e 1000 mV, representados pelo ponto de equivalência EP1. O ponto EP2 está relacionado a outros compostos sulfurados, mercaptanas (tióis), por exemplo. As curvas de titulação potenciométrica são ilustradas na Figura 15.

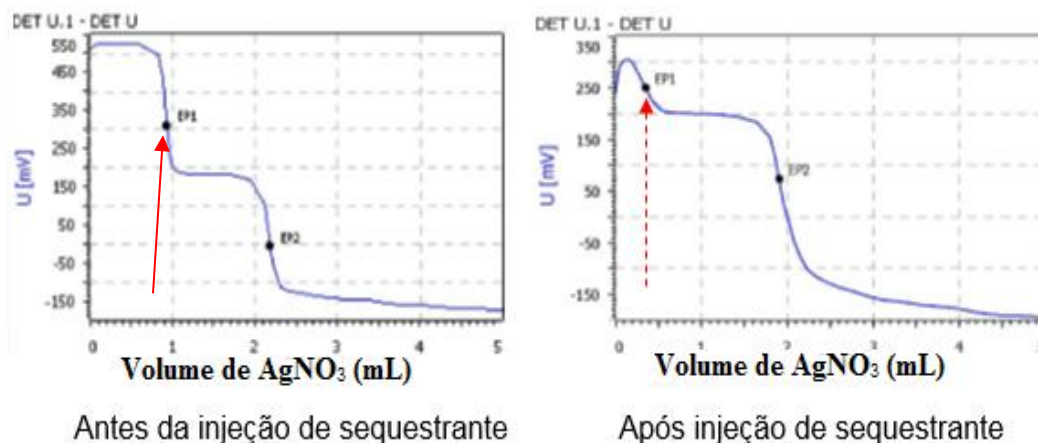


Figura 16 - Curvas de titulação potenciométrica realizadas em óleo antes e após a injeção de um sequestrante de H₂S.

3.6 Condições experimentais utilizadas na avaliação e requisitos técnicos

Para a avaliação dos sequestrantes de H₂S utilizou-se o óleo indicado no item 3.2, de uma unidade da PETROBRAS, grau °API = 23, viscosidade dinâmica = 61,93 mPa s a 30 °C. As condições empregadas nos experimentos estão indicadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições experimentais utilizadas na avaliação dos sequestrantes de H₂S.

Condições Experimentais	
Pressão Total	14,7 psia (96,5 kPa)
Pressão parcial de H ₂ S	4,8 psia (33,1 kPa)
Temperatura	30 °C
Teor de água (BS&W)	0,05% v v ⁻¹
Vazão de gás	0,6 L min ⁻¹
[H ₂ S] no gás injetado	3,2 % mol mol ⁻¹ (balanço em CO ₂)
Dosagem sequestrante	1000 µL L ⁻¹ (ppm v)

Também foram feitas avaliações dos seguintes requisitos técnicos de desempenho na etapa de qualificação dos sequestrantes de H₂S.

A - O produto químico não poderia ter em sua composição compostos nitrogenados como triazina, por exemplo. Ou seja, o produto deveria ser não nitrogenado;

B - Com o intuito de evitar o aumento do risco de corrosão do sistema, inferiu-se um limite inferior para pH = 4,5;

C - O desempenho dos sequestrantes de H₂S foram determinados mediante metodologia padronizada pelo grupo de estudos em corrosão do Centro de Pesquisas da Petrobras – CENPES, nas condições descritas na Tabela 6.

E - Os critérios que deveriam ser satisfeitos foram:

- Desempenho de no máximo 25 L sequestrante/kg de H₂S para a dosagem de 500 ppmv;
- Tempo de reação de no máximo 1 minuto, para enquadrar o óleo no limite de H₂S estipulado pela Petrobras de 1 mg kg⁻¹ de H₂S total.

3.7 Sequestrantes de H₂S

Os sequestrantes de H₂S à base de triazina implementados e difundidos nas plataformas da Petrobras foram nomeados como SEQ 1 e SEQ 2. Os novos sequestrantes de H₂S não nitrogenados (etoxilados), avaliados nesse trabalho, no laboratório e testados no campo, para efeito de comparação com os produtos à base triazina, foram nomeados SEQ 3, SEQ 4, SEQ 5 e SEQ 6.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os produtos testados indicaram teor de nitrogenados menor que 0,3% em massa (limite de detecção do método analítico), portanto, em acordo com o previsto nos objetivos deste trabalho.

Utilizou-se a metodologia descrita no item 3.5, que refere-se ao monitoramento da concentração de H₂S na fase gasosa em regime constante. O objetivo dessa avaliação é verificar que a metodologia empregada é habilitada para diferenciação dos sequestrantes de H₂S através do desempenho, nível de eficiência e monitoramento da concentração do H₂S na fase gasosa, antes e depois da dosagem dos sequestrantes no sistema. As condições experimentais aplicadas nas avaliações tentam chegar mais próximo do regime real de *offloading*, ou seja, BS&W baixo e temperatura próxima aos 30 °C.

4.1 Desempenho dos sequestrantes de H₂S em fase gasosa

Saturou-se o meio reacional com fluxo constante de uma mistura gasosa contendo 3,2% vol em H₂S durante uma hora, na vazão de 0,6 L h⁻¹. A Figura 16 ilustra o monitoramento do teor de H₂S na fase gasosa após a injeção dos produtos avaliados na concentração de 1000 ppmv, com BS&W igual a 0%, temperatura de 30 °C e pressão de 20 psia. A dosagem foi calculada levando em conta o volume líquido a ser tratado. A partir dos resultados mostrados nessa figura, verifica-se que a metodologia empregada para o monitoramento do teor de H₂S na fase gasosa permitiu a diferenciação de desempenho de cada produto.

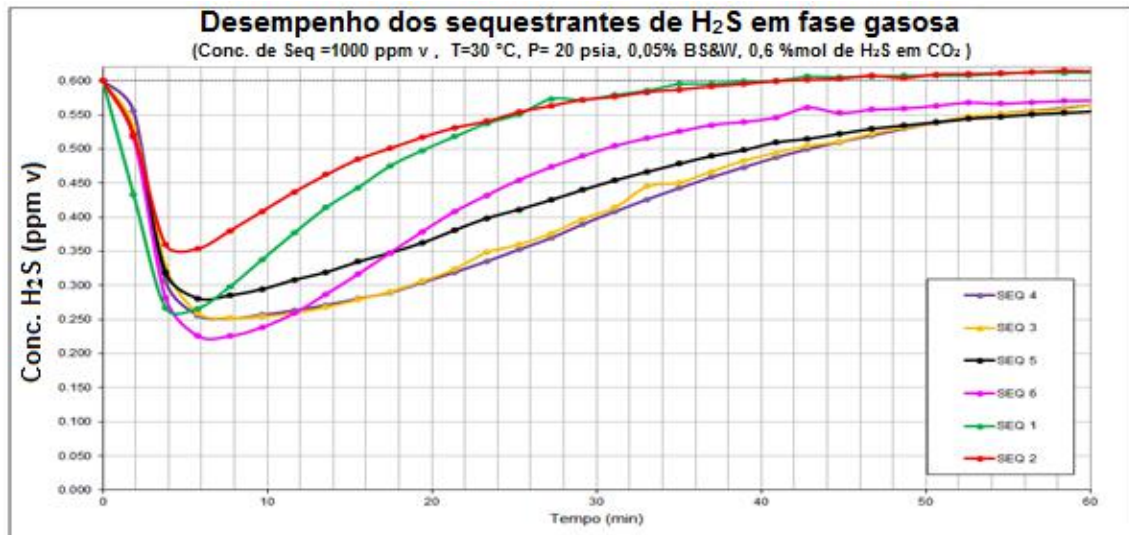


Figura 17 – Monitoramento do teor de H₂S na fase gasosa após a injeção de 1000 ppm v de sequestrante de H₂S de diferentes produtos.

De acordo com a Figura 16, após a injeção dos sequestrantes, entre 0 e 10 minutos, uma diminuição expressiva da concentração de H₂S. Entre 10 e 60 minutos, as curvas que mais se distanciam do patamar inicial do teste (0,6 % mol H₂S em CO₂), indicam um bom desempenho do respectivo sequestrante de H₂S. As curvas de desempenho dos sequestrantes de H₂S em fase gasosa com os novos produtos disponibilizados, **SEQ 3**, **SEQ 4**, **SEQ 5** e **SEQ 6** se mostraram mais eficientes que os produtos já utilizados em campo, **SEQ 1** e **SEQ 2**, sob as mesmas condições experimentais.

O sequestrante **SEQ 6**, embora tenha tido um bom desempenho quando comparado aos demais, apresentou pH final 3,1, durante a medição do produto puro, sendo inferior ao limite mínimo especificado (pH 4,5), não sendo indicado para avaliação de campo.

Através das curvas obtidas para cada produto avaliado, pode-se estabelecer uma escala de eficiência de sequestro H₂S nas condições testadas, em volume (L) de sequestrante de H₂S consumido por massa (kg) de H₂S utilizado, L de sequestrante /kg de H₂S sequestrado, conforme Figura 17. A massa de H₂S correspondente após 1 h de fluxo contínuo nas condições do teste é de 1,743 g.

Desempenho de Sequestrantes de H₂S em Óleo a 30 °C.

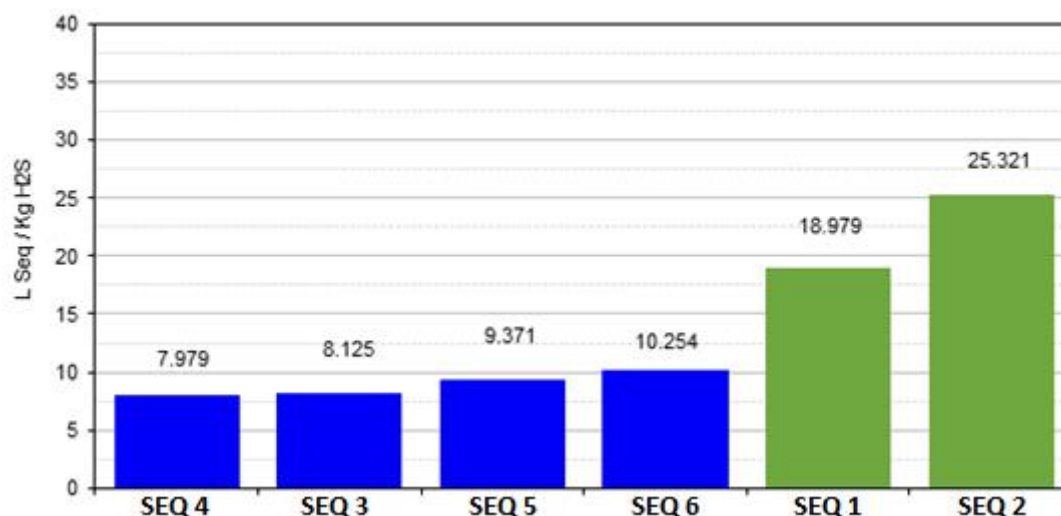


Figura 18 – Gráfico de consumo de sequestrante (L) pela quantidade de H₂S sequestrado (kg).

Os desempenhos dos quatro novos produtos testados se mostraram próximos entre si nas condições testadas quanto à redução do teor de H₂S. A partir das curvas obtidas, pode-se observar a seguinte tendência de eficiência:

Escala: SEQ 4 ≅ SEQ 3 > SEQ 5 ≅ SEQ 6 >> SEQ 1 > SEQ 2

4.2 Avaliação de campo do desempenho dos sequestrantes de H₂S na fase óleo

Os sequestrantes SEQ 3, SEQ 4 e SEQ 5 foram selecionados para as avaliações de campo numa das plataformas da Petrobras. A Petrobras solicitou um volume total de 30 m³ de produto para ser avaliado. O volume disponível de cada produto foi de 10 m³, divididos em dois contentores de 5 m³ cada.

Os contentores ficaram posicionados a 20 m do tanque original de sequestrante de H₂S da plataforma, volume de 5 m³. A transferência de volume dos contentores para o tanque foi feita através de uma bomba pneumática. Antes dos testes, o tanque da plataforma continha produto a base de triazina, no entanto, o mesmo foi drenado e lavado com água industrial.

O monitoramento do teor de H₂S no óleo durante o *offloading* foi feito no laboratório da plataforma através da titulação potenciométrica nas amostras coletadas nos primeiros 15 e 30 min após início da transferência de óleo, e em seguida de hora em hora até o fim da transferência. Para os testes realizados considerou-se como meta para o teor de H₂S inferior a 1 mg kg⁻¹, uma vez que os teores iniciais estavam na faixa de 5 a 7 mg kg⁻¹.

A distância entre o ponto de injeção e ponto de amostragem para monitoramento do teor de H₂S foi de aproximadamente 75 m, e o diâmetro da tubulação variava entre 600 e 850 mm. Durante a operação de *offloading* a vazão variou entre 2500 a 3000 m³ h⁻¹. Com essa faixa de vazão e com as dimensões das tubulações do circuito, estima-se que o tempo entre o ponto de injeção e ponto de amostragem varie entre 30 e 60 s, período suficiente para que o sequestrante de H₂S atuasse com eficiência.

Realizou-se uma bateria de sete testes consecutivos, totalizando um volume de óleo tratado e transferido de 85928 m³, com teor médio de H₂S de 4,40 mg kg⁻¹ de óleo e um consumo de 30 m³ de produtos sequestrantes de H₂S. A Tabela 7 ilustra o resultado dos testes realizados no tratamento de óleo da plataforma da Petrobras.

Tabela 7 – Testes dos sequestrantes de H₂S em campo

Produto	Teste	Iníc. Off (h)	Iníc. Inj. Seq (h)	Térm. Off (h)	Vol. Seq. Inj. (L)	Teor de H ₂ S (mg/Kg)		Vol. Óleo Transf. (m ³)	Vol. Óleo Transf. Acumul. (m ³)	Vazão média Seq. (L/h)
						Inicial	Final			
SEQ 3	1	20:58	21:35	05:36	5000	7,00	6,50	24748	24748	625
SEQ 4	2	21:52	22:13	00:54	5000	4,50	< 1,0	6355	31103	2500
SEQ 5	3	23:33	23:51	03:12	5000	4,80	< 1,0	8563	39666	1500
SEQ 3	4	02:50	03:10	07:06	2400	4,90	< 2,0	11246	50912	680
SEQ 3	5	22:30	22:54	04:00	2600	6,90	< 2,2	13633	64545	917
SEQ 4	6	02:36	03:02	05:00	2500	3,4	-	5650	70195	710
SEQ 5	7	23:42	00:05	03:00	3000	3,50	-	6745	76940	830

Iníc - início Inj - Injeção off - offloading Vol - Volume Acumu - Acumulado
Térm - Término Seq - Sequestrante Inj - injeção Trans - Transferência

No período de avaliação, as operações de *offloading* ocorreram durante a noite, devido a necessidade da plataforma em fazer manutenção em alguns tanques durante o dia, dificultando a movimentação da carga.

Na primeira avaliação, verificou-se que o sistema utilizado pela plataforma para injeção de sequestrante de H₂S era composto de uma bomba pneumática (Modelo – Wilden), três válvulas de bloqueio, um manômetro e quatro mangueiras: admissão de ar comprimido, linha de sucção da bomba, linha de retorno para o tanque e linha de descarga da bomba, conforme Figura 18.



Figura 19 – Sistema provisório de injeção de sequestrante de H₂S para *offloading* (Imagem cedida pela Petrobras UO-BC).

A linha de sucção era conectada no tanque de sequestrante e a linha de descarga alinhada para o ponto de injeção, no dreno da linha de sucção da bomba de *offloading*. Com esses equipamentos, calculou-se a vazão média de sequestrante, dividindo-se o delta do volume do tanque de sequestrante pelo tempo de injeção durante a manobra de *offloading*.

Sugeriu-se uma modificação do sistema, acrescentando ao mesmo, alguns instrumentos encontrados na própria plataforma. Acrescentou-se uma válvula agulha e um hidrômetro, para melhor auxiliar na medição da vazão de produto injetado. Contudo, foi a melhor opção encontrada para monitorar os testes. A Figura 19 mostra um desenho esquemático da adaptação

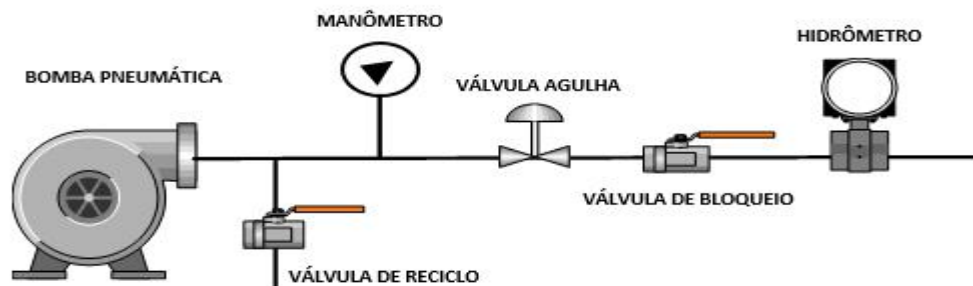


Figura 20 – Desenho esquemático da adaptação do sistema de injeção de sequestrante de H₂S.

A Figura 20 ilustra o sistema de injeção adaptado na plataforma da Petrobras.

No segundo teste, o volume de óleo transferido foi reduzido devido a manutenção na linha de gás inerte, utilizada para manter a pressão dos tanques durante o *offloading*, o que impediu uma maior transferência de óleo. Devido à redução de vazão de óleo no segundo teste, observou-se um desempenho ligeiramente melhor no mesmo. Nos demais testes, retomou-se as condições normais da plataforma.



Figura 21 – Sistema provisório de injeção de sequestrante de H₂S para *offloading* adaptado. (Imagem cedida pela Petrobras UO-BC).

No sexto teste, os resultados mostraram que não houve redução no teor de H₂S, verificou-se se havia algum vazamento em todo o sistema e nada foi

verificado. A fim de rastrear o possível desvio dos resultados, fez-se alguns ensaios no equipamento analisador de H₂S, utilizando o óleo oriundo de outra plataforma, com teor de H₂S na faixa de 2,5 mg kg⁻¹, o mesmo foi tratado com SEQ 4, e o resultado foi um teor menor que 1 mg kg⁻¹. Assim como o sexto teste, o sétimo teste teve comportamento similar.

Ao final da manobra de offloading, injetou-se os produtos SEQ 4 e SEQ 5, numa vazão média de 1500 L h⁻¹ e um volume de óleo 10.000 m³, no entanto não observou-se redução do teor de H₂S satisfatória, inicial: 5,5 mg kg⁻¹ e final: 3,2 mg kg⁻¹.

Todos os produtos foram injetados no dreno da linha de sucção da bomba de *offloading*. Ao final de cada avaliação, lavou-se o tanque de sequestrante com água industrial, evitando assim possíveis interferências entre os produtos.

A Tabela 8 ilustra o desempenho dos sequestrantes de H₂S avaliados durante o embarque na plataforma da Petrobras. Observou-se que os produtos agem em condições de efetividade maior que 170 L kg⁻¹, bem acima da efetividade da triazina, 25 L kg⁻¹. Desta forma, a aplicação desses sequestrantes de H₂S no campo, seguindo os procedimentos operacionais vigentes seria impraticável, pois aumentaria o consumo de produto e levaria a uma falta de controle do teor de H₂S durante o *offloading*.

Tabela 8 – Desempenho dos sequestrantes de H₂S nas avaliações de campo.

Ciclo de teste	Produto	Q óleo (m ³ /h)	Q Seq (L/h)	H ₂ S inicial (mg/Kg)	H ₂ S final (mg/Kg)	Eff (L/Kg)	Obs.:
Teste 2	SEQ 4	2184	2500	4,5	1	351	Atingiu meta
Teste 3	SEQ 5	2384	1500	4,8	1	178	Atingiu meta
Teste 4	SEQ 3	2613	680	4,9	1,8	90	Não atingiu meta
Teste 5	SEQ 3	2583	917	6,8	4,7	181	Não atingiu meta
Teste 6	SEQ 4	2324	710	>3	>3	-	Não atingiu meta
Teste 7	SEQ 5	2055	830	>3	>3	-	Não atingiu meta

Contudo, vale ressaltar que todos os sequestrantes de H₂S avaliados foram eficientes do ponto de vista termodinâmico, pois o teor de H₂S do óleo enviado para o terminal de recebimento de cargas ficou abaixo de 1 mg kg⁻¹. Não obstante, os produtos não foram aprovados em função da cinética de sequestro ser mais lenta que a observada pela triazina, tornando inviável o monitoramento do enquadramento durante a manobra de *offloading*.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que os produtos SEQ 3, SEQ 4, SEQ 5 e SEQ 6, apresentaram bom desempenho durante as avaliações realizadas no laboratório do CENPES. No entanto, o sequestrante não nitrogenado SEQ 6 foi reprovado em função do pH final (3,1), o qual ficou abaixo do valor especificado previamente (pH 4,5), não sendo indicado para avaliação de campo.

Os produtos SEQ 3, SEQ 4 e SEQ 5, indicados para a avaliação na plataforma da Petrobras não atingiram a meta de enquadramento do teor de H₂S de 1 mg/kg. Nas avaliações realizadas na plataforma, todos os produtos apresentaram efetividade superior ($Eff > 170L\ kg^{-1}$) quando comparada a triazina, $Eff = 25\ L\ kg^{-1}$, inviabilizando sua aplicação no campo.

Do ponto de vista cinético, as reações de sequestro de H₂S não tiveram bom desempenho no tempo disponível entre o ponto de injeção e o ponto de amostragem (30 a 60 s); assim, as formulações propostas como sequestrantes alternativos foram reprovados nesse quesito. No entanto, do ponto de vista termodinâmico, observou-se que o volume de óleo tratado com os novos sequestrantes de H₂S, teve o teor deste reduzido para menos de 1 mg kg⁻¹, atingindo a meta na chegada do navio ao terminal de recebimento do óleo.

Deve-se dar continuidade ao desenvolvimento de novas tecnologias

para sequestrantes de H₂S não nitrogenados para aplicação nas operações de *offloading*, sendo as propostas de continuidade: a) Implementar no sistema de injeção de sequestrante de H₂S, uma bomba dosadora com deslocamento positivo, para manter o fluxo constante e ajustável; b) adicionar proveta volumétrica para aferição de vazão durante as operações de *offloading*; c) inserir instrumentos de medição de pressão e vazão com interligação na interface de controle remoto da plataforma; d) Para atendimento às questões de segurança, adicionar ao sistema de injeção, uma caixa coletora de resíduos com drenagem para o tanque de rejeitos oleosos da plataforma e, também um sistema de inundação por água no local.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. ANP. **Legislação – Qualidade de Produtos e Biocombustíveis – Resoluções ANP**, Brasil, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria nº. 249, de 1 de novembro de 2000. **Aprova o Regulamento Técnico de Queimas e Perdas de Petróleo e Gás Natural, que dispõe sobre as questões relacionadas com as queimas em flares e as perdas de gás natural**. Diário oficial da União, Brasília, DF 03 nov. 2000.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 16, 17 de junho de 2008. **Estabelece a especificação do gás natural, de origem nacional ou importada**. Diário Oficial da União, Brasília, DF 18 jun. 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 18, 02 de setembro de 2004. **Estabelece as especificações dos Gases Liquefeitos de Petróleo - GLP, de origem nacional ou importada, comercializados pelos diversos agentes econômicos no território nacional**. Diário Oficial da União, Brasília, DF 06 set. 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 37, 01 de dezembro de 2009. **Estabelece a especificação do querosene de aviação destinado exclusivamente ao consumo de turbinas de aeronaves, comercializado por produtores, importadores, distribuidores e revendedores em todo o território nacional**,

consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 6/2009, parte integrante desta resolução. Diário Oficial da União, Brasília, DF 02 dez. 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 40, 25 de outubro de 2013. **Estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional.** Diário Oficial da União, Brasília, DF 30 out. 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 52, 29 de dezembro de 2010. **Estabelece as especificações dos combustíveis aquaviários comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território.** Diário Oficial da União, Brasília, DF 30 dez. 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 65, 10 de dezembro de 2014. **Aprova o Regulamento Técnico de Envio de Dados de Produção e Movimentação de Petróleo, Gás Natural e Água, anexo à presente Resolução, o qual estabelece os prazos e procedimentos que deverão ser observados no envio dos dados e informações dos sistemas de medição de produção e movimentação de petróleo, gás natural e água, e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, DF 11 dez. 2014.

ASTM. *Standard, D3227, 2004 a 2010, Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine and distillate fuels (Potentiometric Method).* DOI: 10.1520/D3227-04R10. Ed West Conshohocken, PA: International, ASTM. 2010.

BALBI, Aloysio. **Vazamento de gás mata dois operários em Campos, Rio de Janeiro.** Jornal: O Globo, jan/2001.

BAKER Petrolite Corporation. *Hydrogen Sulfide Scavengers.* [S.l.]. 1999.

BAKKE, J. M.; BUHAUG, J.; RIHA, J.; **“Hydrolysis of 1, 3, 5-Tris(2-hydroxyethyl)hexahidro-s-triazine and its reaction with H₂S.”** Ind. Eng. Chem. Res., Noruega, 40, n. 26, 21 Nov 2001. 6051-6054.

BEDFORD, C. T. et al. **The first characterization of a glyoxal-hydrogen sulfide adduct.** J. Chem. Soc., Chem Commun., London, UK, 30 Mar 1992. pp 1035-1036.

BONFIM, A. L. C. **Avaliação de Desempenho de Sequestrante de H₂S em Petróleo.** Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ. Nov, 2013.

BOTHA. C. F., HAHN. J., PIENAAR. J. J., ***Kinetics and mechanism os the oxidation of sulfur(IV) by ozone in aqueous solutions.*** Atmospheric Environment. Vol. 28, No. 20, pp 3207-3212, 1994.

BRANDT, C.; VAN ELDIK, R.; ***Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms.*** Chem. Rev. Vol. 95, pp. 119-125, 1995.

BRASIL. Norma Regulamentadora N° 15, Atividades e Operações insalubres. **Publicada na Portaria MTb n.º 3.214 de 08 de junho de 1978 Anexo 11, página 4, Atualizada na Portaria SIT n.º 291, de 08 de dezembro de 2011, Brasil.**

BURK, J.D.: ***“Hydrogen – Induced Cracking in Surface Production Systems: Mechanism, Inspection, Repair and Prevention”***, SPE 25583 (1993).

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.

CASTRO, A. H. S., ARAUJO. R. S., SILVA. G. M. M., **Qualidade do Ar – Parâmetros de controle e efeitos na saúde humana: Uma breve revisão.** HOLOS, Ano 29, Vol. 5. pp 110-111, 2013.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores Anaeróbios –Princípios do tratamento biológico de águas residuárias v. 5, 2a ed.,** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, p-380, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 3, 28 de junho de 1990. **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.** Brasília, DF. Seção 1, p. 15937 – 15939. Agosto 1990.

DALMASCHIO, G. P.; **Estudos de Sequestrantes de H₂S em um petróleo do Espírito Santo,** Rio oil and Gas, 2010.

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

DEVANATHAN, M. A. V., STACHURSKI, Z. ***The Adsorption and diffusion of Electrytic Hydrogen in Palladium***. Proceedings of the Royal Society of London, 270. pp 90, 1962.

DILLON, E. T.; CORPORATION, Q. C. **Composition and method for sweetening hydrocarbons**. US Patent 4978512, 18 dez 1990.

EFC publication No 16 – **GUIDELINES on materials requirements for carbon and low alloy steels for H₂S-containing environments in oil and gas production**. 2 ed. London: European Federation of corrosion Publications, 1995. ISBN ISSN 1354-5116.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4^a. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003, Reimpresso em 2006.

GOODMAN, L. S., GILMAN, G. A. **As bases farmacológicas da terapêutica**. Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois. pp1195, 1987.

HAYNES, W. M. ***Physical Constants of Inorganic Compounds***. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition (Internet Version 2014), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. Disponível em: <<http://www.hbcnpnetbase.com/>>. Acesso em 12 Abril 2017.

HOFFMANN, H.; MABIRE, F.; AKTIENGESELLSCHAFT, H. ***Aqueous aldehyde solutions for trapping hydrogen sulfide in natural gas and crude oil producing plants***. US Patent 5152916, 6 out 1992.

JAMBO, H. C., FOFANO, S. **Corrosão-Fundamentos, Monitoração e Controle**. Rio de Janeiro: Ed. Ciência Moderna, 2008.

KATRITZKY, A. R.; POZHARSKII, A. F. ***Handbook of Heterocyclic Chemistry***, 2a. ed., Pergamon: New York, 2000.

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.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M.; **O Sulfeto de Hidrogênio H₂S e o Meio Ambiente**. II Simpósio de Excelência e Gestão de Tecnologia SEGeT, p.p 615, 2005.

MAGALHAES, A. A. O.; BONFIM, A. L. C. **Pré-qualificação de sequestrantes de H₂S para Injeção em Poços de Petróleo**. In: ABRACO. 2011.

MARIANO, Jacqueline Barbosa, **Proposta de metodologia de avaliação integrada de riscos e impactos ambientais para estudos de avaliação ambiental estratégica do setor de petróleo e gás natural em áreas offshore**, Tese D.Sc. COPPE/UF RJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

MARTINS. C. R., ANDRADE. J. B., **Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em aquosa e impacto ambiental.** Quim. Nova, v. 25, n. 2, pp. 259-272, 2002.

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

MORSE, J. W. et al. **The Chemistry of the Hydrogen Sulfide and iron sulfide Systems in Natural Waters.** Earth-Science Reviews, v, pp. 1-42, 1987.

NORMA N-2458: **Água - Determinação de Sulfeto e Mercaptans por Potenciometria.** Norma Petrobras, Rio de Janeiro, 2011.

OSHA - Occupational Safety and Health Administration.; **Substâncias Tóxicas e perigosas:** 1910 -100 tabela Z-2; Departamento de trabalho, EUA, junho 2006.

REIFFENSTIEN, R. J. Toxicology of H₂S. **Pharmacology Toxicology**, p.p.109-34, 1992.

REIS, M. I. P. et al. **Síntese e Aplicações de 1,3,5-Triazinanas.** Rev. Virtual Quim. Niterói, v. 5, n. 2, p. 283-299, Maio 2013. ISSN 1984-6835.

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

SILVA, R. P. **Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projeto de Separadores Gravitacionais.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo, UNICAMP, Campinas/SP, 2004.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da Química Analítica.** Tradução da 8ª edição norte americana. Ed. São Paulo: Ed. Thomson, 2007, capítulo 10.

SMITH, H. L. et al. **Process for the reduction or elimination of hydrogen sulphite.** US Patent 7078005, 18 jul 2001.

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

TUNG. N. P., HUNG. P. V., TIEN. H. D., LOI. C. M. **Study of Corrosion Control Effect of H₂S Scavengers in Multiphase System.** Society Petroleum Engineers (SPE 65399), pp13-16. Fev 2001.

VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa.** Rio de Janeiro: LTC, 2008, capítulo 4.

WANEK, R. **Monitoring H₂S to meet new exposure standards.** Occupational Health & Safety. Set 01. 2011.

ZAMANZADEH, M. ***Hydrogen sulfide Effect on hydrogen entry into iron—a mechanistic study***. Corrosion, v.46, n.6, p.460-468.1990.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B.; **Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros**. Boletim Técnico PETROBRAS, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002.