

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE TRIAZINANA**  
**SOB CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO PARA O**  
**SEQUESTRO DE H<sub>2</sub>S**

**MATHEUS GOMES SILVA**

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE TRIAZINANA SOB  
CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO PARA O  
SEQUESTRO DE H<sub>2</sub>S**

**MATHEUS GOMES SILVA**

*Sob a orientação do professor*

**Paulo Jansen de Oliveira**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ

Fevereiro, 2016

660

S586e

T

Silva, Matheus Gomes, 1985-

Estudo da estabilidade de triazinana sob condições de processamento para o sequestro de H<sub>2</sub>S /Matheus Gomes Silva. - 2016.

62 f.: il.

Orientador: Paulo Jansen de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

Bibliografia: f. 58-62.

1. Engenharia química - Teses. 2. Sequestro (Química) - Teses. 3. Triazinas - Teses. 4. Sulfeto de hidrogênio - Teses. 5. Indústria petrolífera - Teses. I. Oliveira, Paulo Jansen de, 1965- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**MATHEUS GOMES SILVA**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27/07/2016

---

Paulo Jansen de Oliveira, D.Sc.; DEQ/UFRRJ  
(Orientador)

---

Carolina Guedes Fioravante Rezende, D.Sc.; DEQ/UFRRJ

---

Ana Maria Furtado de Sousa, D.Sc.; DQ/UERJ

## Agradecimentos:

Gostaria de agradecer primeiramente a DEUS, a família, amigos e meu orientador.

A equipe do LEF, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Cláudia Scheid, Prof Dr. Luís Calçada e Me. Sérgio Magalhães que abriram as portas do laboratório e sempre ajudaram quando necessário.

A equipe do laboratório de síntese do departamento de ciências exatas, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Áurea Echevarria e Me. Arthur Valbon que foram muito prestativos tanto no projeto inicial como na síntese das triazinanas.

Ao corpo docente e funcionários ligados ao PPGEQ, sempre dispostos a ensinar e auxiliar nas duvida ou dificuldade.

À Banca examinadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Furtado e Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Carolina Rezende pela presença e valiosa contribuição com este trabalho.

Ao PPGEQ, pela oportunidade, UFRRJ e Petrobras.

Parte deste trabalho foi apresentada na seguinte reunião científica:

X -Fórum de Pós-Graduação da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – RJ; “Avaliação da estabilidade térmica de novos sequestrantes de H<sub>2</sub>S para exploração do pré-sal”, SILVA, M. G.; REZENDE, C. G. F.; OLIVEIRA, P. J.. Publicado nos anais do Congresso, 2015.

Parte deste trabalho foi aceito para ser apresentada na seguinte reunião científica:

XXI - Congresso Brasileiro de Engenharia Química COBEQ 2016 Fortaleza – CE “Avaliação da estabilidade térmica de sequestrantes de H<sub>2</sub>S sob diferentes condições de processo”, SILVA, M., LIMA, J., REZENDE, C.G. F e OLIVEIRA, P.

Parte deste trabalho foi submetida para o seguinte periódico:

The Canadian Journal of Chemical Engineering; “Evaluation of new H<sub>2</sub>S scavengers under processing conditions” SILVA, M. G.; REZENDE, C. G. F.; OLIVEIRA, P. J.

## Resumo:

SILVA, Matheus Gomes. **Estudo da estabilidade de triazinana sob condições de processamento para o sequestro de H<sub>2</sub>S** 2016, 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

O sulfeto de Hidrogênio é uma das substâncias mais perigosas na produção de petróleo e gás. O H<sub>2</sub>S provoca grandes perdas econômicas para as indústrias e assim a sua remoção é desejada. O uso da triazina para remover o H<sub>2</sub>S tem sido extensivamente documentado na literatura. No entanto, o número de produtos que apresentam propriedades físicas e químicas desejadas para actuar como eliminador de H<sub>2</sub>S, disponível no mercado, é reduzida. Por esta razão, a busca por moléculas que atuem na remoção de H<sub>2</sub>S tem sido o objeto de pesquisa no mundo inteiro. O objectivo deste trabalho foi o de investigar a estabilidade térmica de duas diferentes sequestrantes de H<sub>2</sub>S: 1,3,5-tris (hidroxietil) hexa-hidro-s-triazina (comercial) e 1,3,5-tris (hidroxipropil) hexa-hidro-s-triazina (sintetizada em laboratório), quando eles estão sujeitos a condição de processamento em uma planta piloto. Para atingir este objetivo foi construída uma planta piloto capaz de simular algumas condições de processamento da exploração do pré-sal, tais como temperatura, taxa de cisalhamento e tempo de residência. A estabilidade térmica (degradação) das triazinanas, foi investigada através da monitorização da condutividade das amostras. Para fins de comparação foram realizados testes condutimetria de amostras em ensaios de bancada de laboratório e na planta piloto nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 80°C. Para ambas as triazinanas, os valores de condutividade obtidos na instalação piloto é muito mais elevado do que aqueles encontrados no banco: 65,1 S/cm (2c) e 65,1 S/cm (3C) e 45,5 S/cm (2C), e 32,1 S/cm (3C), respectivamente. Os resultados mostraram que os valores de condutividade são fortemente afetados pelo tempo de processamento, sendo as diferenças mais evidentes em seus testes de bancada. Os resultados da monitorização da condutividade das amostras permitiram verificar que o 1,3,5-tris (hidroxietil) hexa-hidro-s-triazina (comercial) e 1,3,5-tris (hidroxipropil) hexa-hidro-triazina S- (sintetizado no nosso laboratório) não sofre degradação sob as condições de processo que foram sujeitos, tanto em testes de bancada ou planta piloto

Palavras-chaves: Sequestrantes, condutividade, triazinanas, unidade piloto.

### **Abstract:**

The Hydrogen sulfide is one of the substances most dangers in the oil and gas production. The H<sub>2</sub>S causes great economic losses to industries and so their removal is desired. The use of the triazine to remove the H<sub>2</sub>S has been extensively documented in the literature. However, the number of products that present the physical and chemical properties desired to act as H<sub>2</sub>S scavenger, available in the market, is reduced. For this reason, the search by molecules that act in removing of H<sub>2</sub>S has been the object of research in the worldwide. The goal of this work was investigate the thermal stability of two different H<sub>2</sub>S scavengers: 1,3,5-tris (hydroxyethyl) hexahydro-s-triazine (commercial) and 1,3,5-tris (hydroxypropyl) hexahydro-s-triazine (synthesized in our laboratory ) when they are subject to processing condition in a pilot plant. To achieve this goal was built a pilot plant capable of simulating some operating conditions of the pre-salt exploration, such as temperature, shear rate and residence time. The thermal stability (degradation) of the triazines was investigated by monitoring the conductivity of the samples. For comparison purposes were performed conductimetry tests of samples in bench tests in the laboratory and pilot plant at temperatures of 30°C, 40°C, 50°C, 60°C and 80°C. For both triazines, the conductivity values obtained in the pilot plant is much higher than those found in bench tests: 65.1 S/cm (2C) and 65.1 S/cm (3C) and 45.5 S/cm (2C), and 32.1 S/cm (3C) respectively. The results showed that the conductivity values are strongly affected by the processing time, being more evident differences in their bench tests. The results of monitoring the conductivity of the samples allowed to verify that the 1,3,5-tris (hydroxyethyl) hexahydro-s-triazine (commercial) and 1,3,5-tris (hydroxypropyl) hexahydro-s- triazine (synthesized in our laboratory) does not undergo degradation under the process conditions which have been subjected, either in bench tests or plant pilot.

**Keywords :** sequestrants , conductivity, triazinanas , pilot plant .

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1 Histórico dos processos de redução de enxofre na indústria do petróleo .....	3
2.2 Petróleo x exploração .....	4
2.3 Origens do H <sub>2</sub> S .....	7
2.4 Consequências da presença de H <sub>2</sub> S na indústria de petróleo.....	8
2.5 Consequências do H <sub>2</sub> S a saúde.....	12
2.6 Propriedades do H <sub>2</sub> S.....	13
2.7 Tratamento do H <sub>2</sub> S: Adição de Sequestrantes de H <sub>2</sub> S.....	14
2.8 Triazinanas.....	15
2.9 Metodologias de teste dos sequestrantes propostas na literatura.....	19
3. OBJETIVO .....	25
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	26
4.1 Materiais (reagentes e vidrarias) .....	26
4.1.1 Materiais (equipamentos) .....	26
4.2 Metodologia.....	27
4.2.1 Preparo das soluções (ensaio de bancada) .....	27
4.3 Ensaio de condutivimetria (bancada).....	30
4.4 Preparo das soluções (ensaio na unidade piloto) .....	32

4.5 Ensaio de condutivimetria (unidade piloto) .....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
5.1 Resultados obtidos nos ensaios de bancada.....	34
5.1.1 Estudo da condutividade das misturas triazinana 2C/etanolamina e triazinana 3C/propanolamina .....	38
5.1.2 Estudo da condutividade das triazinanas .....	41
5.1.3 Estudo da condutividade da 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina (2C)...	41
5.1.4 Estudo da condutividade da 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (3C)	45
5.2 Resultados obtidos na unidade piloto .....	52
6. CONCLUSÃO.....	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58

# 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um dos mais importantes commodities mundiais, seus derivados são fonte de energia para automóveis, aviões, indústrias e residência. Por isso, a necessidade de descobertas de novas fontes deste mineral em quantidade e qualidade suficiente para o atendimento da alta demanda por esse recurso, justifica os elevados investimentos realizados pelo governo brasileiro na exploração do pré-sal.

Embora a exploração na região do pré-sal se apresente como uma grande oportunidade de desenvolvimento para os negócios do Brasil, para que seja possível a sua exploração, é necessário superar grandes desafios, como por exemplo, o desenvolvimento de tecnologias para exploração em águas profundas, produção e posteriormente o refino.

Dentre os inúmeros desafios colocados na exploração do pré-sal destaca-se a necessidade de tratamento de contaminantes, compostos sulfurados, presentes nos reservatórios, que causam a corrosão de tubulações e equipamentos, aumentando demasiadamente os custos de produção e refino do petróleo. Dentre os contaminantes presentes no petróleo, o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) é o mais preocupante, pois o  $H_2S$  é um gás altamente corrosivo e letal; logo, existe a necessidade de um pré-tratamento desse composto, remoção, antes que o mesmo entre em contato com equipamentos e tubulações, isto é dentro do poço de exploração.

Atualmente esse tratamento é realizado com a injeção nos poços de substâncias, comercialmente chamadas de sequestrantes de  $H_2S$ , dentro dos poços de petróleo, que realizam o sequestro do gás sulfídrico, transformando-o numa molécula inerte. Nesse contexto, destaca-se o uso de triazinas, sendo a mais utilizada a 1,3,5-tris(hidroxi-etil) hexa-hidro-s-triazina.

Contudo, o novo cenário apresentado com a descoberta do pré-sal, exige condições de processo até então pouco estudadas, elevadas temperaturas e pressões, acarretando aumento do custo de exploração e incertezas a respeito do comportamento dos sequestrantes comerciais frente a essas novas condições de processo, no que tange o efeito da estabilidade térmica e do tempo de residência na eficiência da reação de sequestro. Pelo exposto, a realização de experimentos em escala piloto é capaz de reproduzir as condições de processamento de campo, e que seja capaz de permitir o estudo da avaliação de novos sequestrantes de  $H_2S$ , é uma demanda atual.

Frente a estes desafios empresas exploradoras de petróleo tem se aliado a centros de pesquisas para realização de estudos voltados para simulação das condições de processo e o desenvolvimento métodos eficazes para avaliação da reação de sequestro do  $H_2S$ .

Nesse contexto a empresa PETROBRAS-SA em parceria com a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, especificamente envolvendo o Departamento de Química e o Departamento de Engenharia Química, realizaram um projeto com o objetivo voltado para o

desenvolvimento de novos sequestrantes de H<sub>2</sub>S e construção de uma unidade piloto de escoamento para o estudo desses sequestrantes, sob condições de processamento.

O objetivo desta unidade piloto, objeto desse estudo, é monitorar em tempo real, utilizando a técnica de condutivimetria, o comportamento desses sequestrantes durante o escoamento em longos trechos, sob a ação de bombeamento e temperaturas previamente selecionadas, sendo possível simular condições enfrentadas na exploração do pré-sal.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Histórico dos processos de redução de enxofre na indústria do petróleo

No ano de 1871, ocorreu uma grande crise econômica mundial, pois a elevada oferta de petróleo culminou na redução dos preços. Nesse período, embora verificasse a existência de uma grande oferta de petróleo no mercado, devido às diferentes fontes de exploração, o petróleo oferecido no mercado era de baixa qualidade, devido à elevada quantidade de componentes químicos corrosíveis e venenosos como, por exemplo, os compostos sulfurados.

Nesse período, a empresa Standard Oil, que tinha como presidente John Rockefeller, começou adquirir várias empresas de petróleo e estabeleceu também uma forte aliança com outras empresas do setor; nessa fase, toda empresa concorrente ou era comprada ou levada à falência, para que posteriormente fosse comprada em leilões. Esta aliança teve como objetivo estabelecer um controle comercial da exploração e distribuição do petróleo, como também melhorar a qualidade do petróleo oferecido (WALL, 2010).

Em 1883, o químico inglês Carl Friedrich Claus, desenvolveu um processo que consistia em recuperar enxofre elementar a partir do efluente de sulfeto de cálcio (CaS) gerado no processo Leblanc utilizado na produção de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (HARDT, 1991 e SILVA, 2012), Claus desenvolveu o processo de recuperação de enxofre e adaptou para indústria de petróleo e gás natural, promovendo a eliminação do enxofre dos produtos finais e sua recuperação (dessulfurização).

No ano de 1888, a empresa Standard Oil, adquiriu uma propriedade em Lima, Perú, que apresentava uma reserva de cerca de 40.000.000 barris de petróleo, e foi nessas reservas que se deram os primeiros investimentos para o tratamento do enxofre, tratamento até então inexistente. Para isso, Rockefeller contratou o químico, Herman Frasch II, que, com a ajuda de engenheiros talentosos, inventou um processo para remover o enxofre do óleo usando óxidos de cobre. O resultado desses investimentos realizados pela Standard Oil na remoção do enxofre, tornou o seu querosene, principal produto utilizado na época, o mais confiável, eficiente e econômico do que outros combustíveis, levando Standard Oil ao posto de maior exploradora de petróleo do mundo (WALL, 2010).

A partir do trabalho do francês Paul Sabatier famoso pelas descobertas pioneiras no campo da catálise e Jean Baptiste Senderens, em 1897 descobriram a propriedade catalítica do níquel finamente dividido, originando o processo de remoção de enxofre atualmente denominado hidrotreamento. Em 1904, Ipatieff tornou as reações de hidrogenação mais viáveis ao empregar elevadas pressões de hidrogênio. (HAUMANN, 1994, POLCK, 2010).

Em 1910, em Hanover, Alemanha, foi uma época de grande crescimento da indústria automobilística, causando elevado aumento no consumo de gasolina. Neste período Friedrich Bergius iniciou seus estudos com a intenção de produzir gasolina por craqueamento de óleos

pesados e resíduos de óleo, bem como a conversão de carvão em combustíveis líquidos. Bergius percebeu que o enxofre presente nos óleos combustíveis era eliminado em grande parte sob a forma de  $H_2S$ , empregando-se óxido de ferro no processo Bergius para remover enxofre (JONES & PUJADÓ, 2008).

Em 1927 em Leuna, Alemanha, foi colocada em operação a primeira usina de hidrogenação, seu objetivo ainda não era o a remoção de enxofre dos combustíveis, mas sim a produção de gasolina de melhor qualidade (JONES & PUJADÓ, 2008).

A primeira instalação comercial de hidrorrefino foi feita pela Standard Oil Company of, Baton Rouge nos Estados Unidos em 1930. Embora o processo de hidrotreatamento tenha despertado um grande interesse na indústria de petróleo, o seu uso comercial foi restrito devido ao elevado custo do hidrogênio. Tornando-se comercialmente interessante apenas em meados de 1950 quando o primeiro processo da reforma catalítica foi comercializado, proporcionando a obtenção de hidrogênio e viabilizando o seu uso nos processos de hidrotreatamento do petróleo. Atualmente existem mais de 1600 hidrotreatadores operando no mundo com capacidade total superior a 39 milhões de barris/dia (POLCK, 2010 e JONES & PUJADÓ, 2008).

Em 1936, a I.G. Farbenindustrie A. G. introduziu a modificação mais significativa no processo Claus, que consistia num passo de conversão térmica seguida de um passo de conversão catalítica. Após estas inovações, o processo passou a ser conhecido como Processo Claus Modificado, é bastante similar aos processos atuais (KOHL & NIELSEN, 1997, COELHO, 2009 e FILHO, 2004).

Após estas modificações a recuperação de enxofre na década de 50 que ficava em torno de 70% tem aumentado significativamente, atingindo cerca de 90% na década de 90 (HYNE & GOAR, 1996) e segundo a resolução (CONAMA 382, 2006) a eficiência mínima na recuperação de enxofre nas unidades de recuperação de enxofre (URE) deve ser na ordem de 96%.

## **2.2 Petróleo x exploração**

O petróleo, quando extraído no campo de produção, tem características e composições que variam de acordo com rocha reservatório e pode apresentar diferentes composições químicas, conforme mostrado na Tabela 1 (THOMAS, 2001).

**Tabela 1:** Análise elementar de óleo cru típico (% massa)

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

Fonte: Adaptado de THOMAS, 2001.

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

A Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define petróleo como “uma mistura de hidrocarbonetos em seu estado natural” e segundo a PETROBRAS como “uma mistura de hidrocarbonetos produzidos pela ação da natureza, que vem sendo formado da decomposição do material orgânico depositado no fundo de antigos mares e lagos ao longo de milhões de anos”. Classifica-se o petróleo de acordo com o peso e conforme seu grau °API. O American Petroleum Institute criou o grau API, para padronizar a forma de expressar a densidade do petróleo utilizando um índice adimensional, conforme a equação 1. A densidade do petróleo varia inversamente com a escala API, isto é, quanto menor o grau API, mais pesado será o petróleo (ULLER, 2007).

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

Onde,  $d(60/60)$  é a densidade da amostra a 60°F (~ 15,26 °C), em relação à densidade da água a 60°F (densidade relativa).

A PETRÓBRAS classifica o petróleo de acordo com os valores de °API apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Classificação do petróleo conforme o °API

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

Fonte: Adaptado de PETRÓBRAS 2013.

O Brasil possui uma extensa região sedimentar de 6.436.000 km<sup>2</sup> que está distribuída entre regiões terrestres onde existem mais de 20 bacias conhecidas e regiões marítimas (litorâneas) com destaque para a bacia de Campos. A Figura 2 apresenta as bacias sedimentares Brasileiras. (LUCCHESI, 1998).

No Pré-sal, estima-se que este reservatório foi formado a cerca de 122 milhões de anos com a separação entre o continente americano e africano. Ao longo desse processo foi se depositando matéria orgânica a qual foi sendo enterrada e submetida a elevadas pressões e temperaturas, criando um ambiente favorável o aparecimento de petróleo e gás natural. Esta reserva encontra-se no litoral que se estende do Espírito Santo a Santa Catarina, e mede cerca de 200 Km de largura e 800 Km de extensão, conforme descrito na Figura 1 (FERRO *et al.*, 2009).



**Figura 1:** Bacias sedimentares Brasileiras (LUCCHESI, 1998).

Para enfrentar os desafios da exploração do pré-sal, a empresa PETROBRÁS-SA vem realizando investimentos em vários segmentos da empresa, tais como: abastecimento, exploração e produção, com a intenção de alcançar esses novos recursos e disponibilizá-los para consumo, Tabela 3. (FURTADO, 2013).

**Tabela 3:** Plano de negócios da PETROBRÁS segundo setor

Setor	Plano 2010-2014		Plano 2012-2016		Plano 2013-2017	
	US\$ Milhões	%	US\$ Milhões	%	US\$ Milhões	%
Exploração e Produção	118,8	53,0	141,8	60,1	147,5	62,3
Abastecimento	73,6	32,8	65,5	27,8	64,8	27,4
Gás e energia	17,8	7,9	13,2	5,6	9,9	4,2
Petroquímica	5,1	2,3	5,0	2,1	--	0,0
Distribuição	2,4	1,1	3,6	1,5	3,2	1,4
Biocombustíveis	3,5	1,6	3,8	1,6	2,9	1,2
Outros	2,9	1,3	3,0	1,3	8,4	3,5
Total	224,1	100,0	235,9	100,0	236,7	100,0

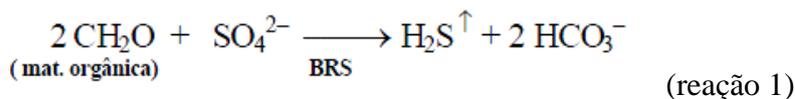
Fonte: Adaptado de (PETROBRÁS, 2013).

## 2.3 Origens do H<sub>2</sub>S

A literatura descreve alguns mecanismos de geração de H<sub>2</sub>S nos campos de petróleo e gás. São eles o bacteriano e o termoquímico que pode estar associado à oxidação de hidrocarbonetos ou ao craqueamento de matéria orgânica rica em compostos de enxofre (PORTELA, 2011). Os mecanismos de geração de H<sub>2</sub>S necessitam de uma fonte de enxofre, um mediador (bactérias ou elevadas temperaturas) e um agente catalisador (MAINIER & RODRIGUEZ, 1994).

### 2.3.1 A partir de bactérias redutoras de sulfato (BRS)

No mecanismo bacteriano de formação de sulfeto de hidrogênio, as bactérias redutoras de sulfato (BRS), atuam como mediadoras do processo, fatores como pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração do gás, que é formado segundo a reação 1 (ALMEIDA *et al.*, 2009, MAINIER, 2003).

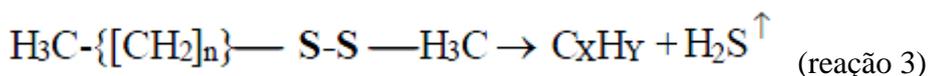
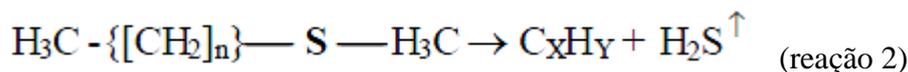


Este mecanismo pode gerar gás sulfídrico em concentrações que podem variar desde 10 ppm a 100.000 ppm (parte por milhão), a quantidade a ser gerada deste gás depende da disponibilidade de enxofre e das condições geológicas predominantes.(MAINIER, 2003).

Os problemas com as (BRS) se agravam à medida que os campos de petróleo vão envelhecendo devido à presença água proveniente da recuperação secundária, que envolve a injeção de água do mar. O H<sub>2</sub>S então é gerado por atividade microbiológica por bactérias redutoras de sulfato. Tal fenômeno causa acidificação biogênica de reservatório, é denominado “souring” e tem sido muito comum nos campos da PETROBRAS (MAGALHES *et al.*, 2011).

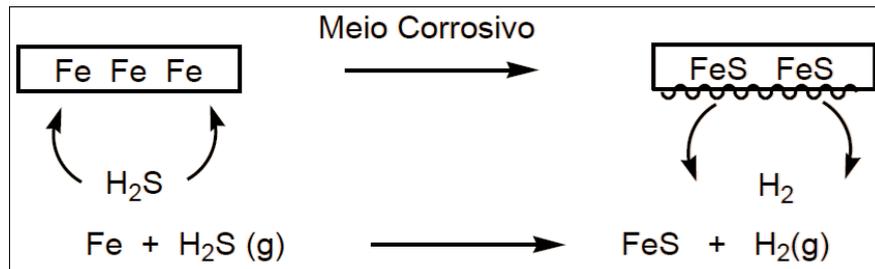
### 2.3.2 Origem termoquímica do H<sub>2</sub>S

A decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos de enxofre, em campos de petróleo, está associada à oxidação de hidrocarbonetos, moléculas de sulfetos e dissulfetos orgânicos presente dentro do poço de petróleo. Quando submetidos a altas temperaturas esse compostos podem gerar gás sulfídrico (MAINIER, 2003), conforme mostram as reações 2 e 3 a seguir:



### 2.4 Consequências da presença de H<sub>2</sub>S na indústria de petróleo

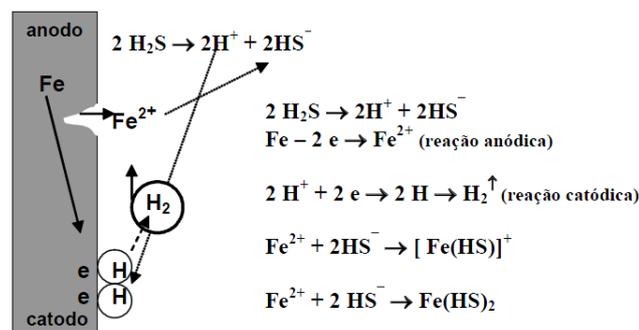
Um dos principais problemas gerados pela presença de H<sub>2</sub>S é a corrosão causada por esse composto nos equipamentos industriais. A corrosão pode ser total, parcial, superficial ou estrutural, e pode estar associada a efeitos mecânicos. A corrosão pode ser classificada como corrosão química, isto é, quando ocorre o ataque direto do H<sub>2</sub>S anidro na superfície metálica; neste mecanismo ocorre uma reação entre o meio corrosivo e material, normalmente na presença de elevadas temperaturas. A Figura 2 ilustra um exemplo de uma corrosão química causada pelo sulfeto de hidrogênio numa placa de ferro. (FRAUCHES, *et al.*, 2014).



**Figura 2:** Mecanismo de corrosão química, Adaptado de (FRAUCHES, *et al.*, 2014).

Outro tipo de corrosão conhecida é a corrosão eletroquímica, um processo espontâneo associado à solução de  $\text{H}_2\text{S}$  que funciona como eletrólito que em contato com o metal, gera simultaneamente regiões catódicas e anódicas. Este tipo de corrosão pode ser classificado como: corrosão por pite, corrosão grafítica em ferro fundido, corrosão microbológica, corrosão sobtensão e corrosão por fadiga. (SANDRES, *et al.*, 2009).

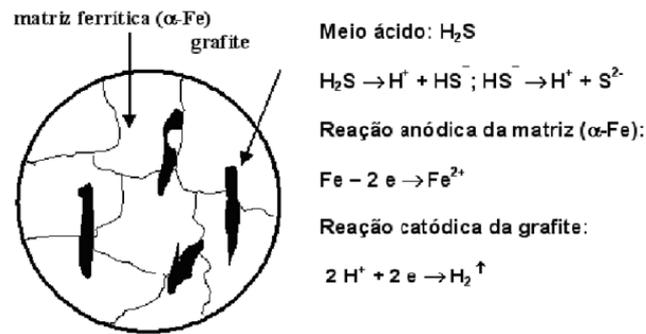
A corrosão por pite ocorre em pontos ou pequenas regiões e pode provocar cavidades na superfície metálica ou mesmo perfura-la, ocorrem normalmente pela formação de uma pequena área anódica e uma grande área catódica, favorecendo a penetração vertical do material. O mecanismo representativo da corrosão do aço-carbono (Fe) em soluções aquosas contendo sulfeto de hidrogênio, em pH ácido, é apresentado na Figura 3. (MAINIER *et al.*, 2007).



**Figura 3:** mecanismo de corrosão por pite (MAINIER *et al.*, 2007).

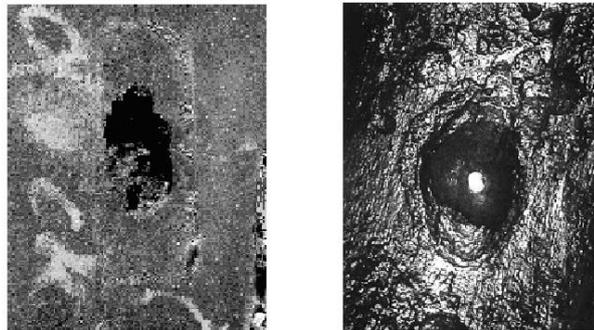
O ferro fundido cinzento (graycastiron) possui um teor de carbono de 2,7 a 4,0 % e silício na ordem de 1 a 3%. É quebradiço, rompe-se sempre em fratura frágil e sua resistência à tração e a ductibilidade são muito baixas. Quando sujeito as condições ácidas como é o caso de solos e/ou de águas contendo  $\text{H}_2\text{S}$  ocorre a corrosão localizada, denominada de corrosão grafítica ou grafitização em ferro fundido, consiste no ataque a matriz de ferrita (anodo) e o

grafite fica intacto (catodo) fragilizando o material, apresentado na Figura 4. Fonte: (MAINIER *et al.*, 2007).



**Figura 4:** Mecanismo de corrosão gráfrica (MAINIER *et al.*, 2007).

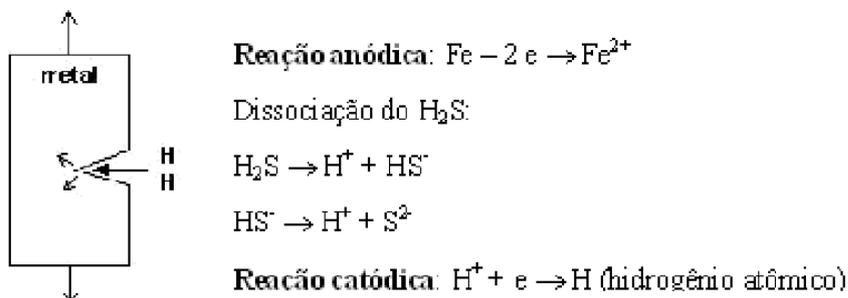
A corrosão induzida por microorganismos está presente no interior da superfície metálica de tubulações e equipamentos, ela é possível devido a capacidade das bactérias formarem um bio filme sobre as superfícies, ao se aderirem a superfície utilizando os nutrientes presentes para o crescimento favorecendo a corrosão principalmente pela produção de subprodutos corrosivos, seu crescimento é dependente de uma série de fatores como: anaerobiose, temperatura em torno de  $35^\circ C$ , teores de sulfato acima de  $100 \text{ mg/L}$ , pH entre 5,5 e 8,5, presença de nutrientes, o aspecto desta corrosão pode ser observado na Figura 5. (SANDRES *et al.*, 2009).



**Figura 5:** Aspecto da corrosão induzida por microorganismos (MAINIER *et al.*, 2007).

A corrosão sob tensão ocorre da interação do metal com o meio, modificando suas propriedades mecânicas. Uma explicação é que pode ser gerado hidrogênio atômico (H) por redução de ( $H^+$ ) próximo a regiões de pite este hidrogênio pode penetrar na estrutura cristalina do material e se alojar próximo a discordâncias na estrutura atômica, facilitando a movimentação de defeitos lineares na estrutura cristalina do material.

É favorecida por diversos fatores como: concentração de H<sub>2</sub>S, temperatura, pressão, pH, tempo de exposição, tensão aplicada, propriedades do material e impurezas. A Figura 6 apresenta o mecanismo da corrosão sob tensão (SANDRES *et al.*, 2009).



**Figura 6:** Mecanismo de corrosão sobtensão (MAINIER *et al.*, 2007).

A suscetibilidade dos aços-carbono a corrosão sob tensão é tanto maior quanto maiores forem o limite de elasticidade, a dureza do aço e a concentração de H<sub>2</sub>S presente no eletrólito. A probabilidade de corrosão por H<sub>2</sub>S varia inversamente com sua dureza, quanto maior a dureza menor resistência à corrosão (TELLES, 1992).

A corrosão sob fadiga ocorre quando o material é submetido a solicitações mecânicas alternadas ou cíclicas em meio reacional que tenha H<sub>2</sub>S, O processo inicia como pite ou trinca, geralmente em um ponto de tensão residual, que penetra verticalmente no ponto de tensão aplicada e em um período de ciclos, fragiliza o material o levando a fratura. (MAINIER *et al.*, 2007).

As companhias de petróleo estão aplicando métodos para remoção de H<sub>2</sub>S, ao longo da exploração e utilizando produtos químicos sequestrantes deste gás, injetados em pontos apropriados com a finalidade de mitigar os danos causados pela presença de enxofre nas linhas de petróleo. Nas linhas de produção offshore a melhor forma de redução do H<sub>2</sub>S é através da injeção destes sequestrantes diretamente no poço. (MAGALHES *et al.*, 2011).

Tendo em vista que o H<sub>2</sub>S é o principal responsável pela corrosão por “sulfetação” dos aços carbono e baixa liga ao Cr-Mo, a qual passa a ser importante apenas acima de cerca de 260. Contudo, encontrando-se solubilizado em água, o (agora) ácido sulfídrico, ou H<sub>2</sub>S-úmido, proporciona além da corrosão, a fragilização e o trincamento do aço, o que se dá através de sua hidrogenação (ALVISI, 2010).

Segundo (ALVISI, 2010), no Brasil, os materiais metálicos utilizados para construção de refinarias e instalações de produção de petróleo e gás, devem obedecer à norma Petrobras N-1706, a qual requer o conhecimento da capacidade hidrogenante do meio de modo a se fazer uma correta especificação da classe do aço adequado para cada uso.

## 2.5 Consequências do H<sub>2</sub>S a saúde

Segundo (LINS *et al.*, 2005), o sulfeto de hidrogênio afeta principalmente os olhos, o sistema nervoso e penetra prioritariamente pelas vias respiratórias. A intoxicação depende da concentração do gás presente no ar, da frequência, tempo de exposição e suscetibilidade individual, e pode ser aguda, subaguda ou crônica.

Ao respira, o H<sub>2</sub>S penetra pelos pulmões e alcança a corrente sanguínea. O sistema de proteção oxida o gás sulfídrico, transformando-o em um produto praticamente inerte ao ser humano, ou o H<sub>2</sub>S pode reagir com enzimas essenciais que contém elementos metálicos como: cobre, zinco e ferro, formando então sulfetos metálicos, causando perda de sensibilidades importantes a vida. Contudo se o aumento da concentração de H<sub>2</sub>S for muito rápido, o sistema de proteção não dá conta de oxidar todo H<sub>2</sub>S, o excesso então ataca o centro nervoso do cérebro, fazendo-o parar de trabalhar, resultando em asfixia e morte. Tabela 4 descreve os riscos da exposição ao gás sulfídrico. (MAINIER *et al.*, 2003 e 2005).

**Tabela 4:** Efeito do sulfeto de hidrogênio nos seres humanos

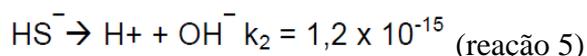
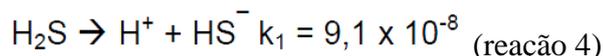
Concentração de H <sub>2</sub> S (ppm)	Tempo de exposição	Efeito nos seres humanos
0,05 - 5	1 min	Deteção do odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min a 1 h	Conjuntivite, dificuldade de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

Fonte: (MAINIER & ROCHA, 2003)

O Órgão de Segurança e Saúde Pública dos Estados Unidos – OSHA (Occupational Safety and Health Administration) registrou, no período de 1984 a 1994, 1480 menções sobre contaminações diretas e indiretas com H<sub>2</sub>S, ocorrendo 80 mortes, sendo 56 mortes diretas de envenenamento e 24 mortes de pessoas tentando salvar os colegas de trabalho. Dessas mortes, 60 ocorreram em estabelecimentos comerciais de vários segmentos, enquanto 18 ocorreram na produção e refino de gás natural e petróleo (MAINIER *et al.*, 2003).

## 2.6 Propriedades do H<sub>2</sub>S

O H<sub>2</sub>S é um gás incolor, tóxico e mais denso que o ar, bastante inflamável, seu limite de baixa explosividade é de 4,3 % no ar (em volume), condensa na temperatura de -62°C, a solubilidade decresce cerca de 2,5% com cada grau de aumento de temperatura (MAINIER et al., 2003 e 2005). É parcialmente solúvel em água formando as espécies químicas HS<sup>-</sup> (sulfeto ácido) e S<sup>2-</sup> (sulfeto), conforme as reações 4 e 5 (PORTELA, 2011).



Dissolve-se parcialmente em óleo e água, é facilmente liberado sob agitação, depressurização e aquecimento. O gás sulfídrico entra em combustão e explode facilmente, durante sua queima o H<sub>2</sub>S libera dióxido de enxofre, outro gás tóxico e de cheiro desagradável. (AZEVEDO *et al.*, 1999).

Conforme a Agência de Proteção Ambiental Americana, o H<sub>2</sub>S é um gás com odor característico de “ovo podre”, e seu odor é percebido em concentrações entre 2 a 4 ppb. Em condições normais de temperatura e pressão se apresenta sob a forma gasosa, a Tabela 5 apresenta as principais características deste gás (SOUZA, 2012).

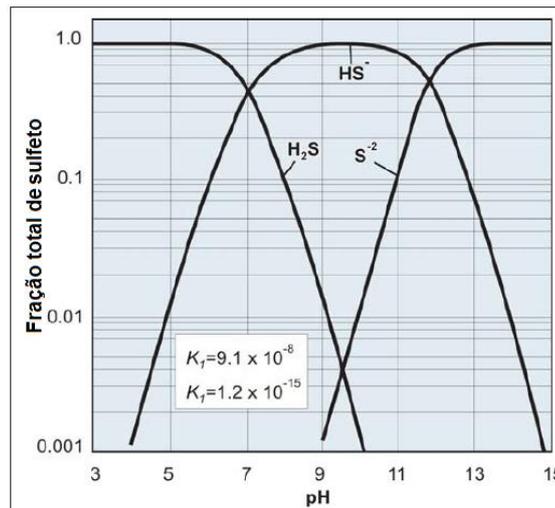
**Tabela 5:** Propriedades do sulfeto de hidrogênio

Propriedade	Resultado
Aparência	Gás incolor
Número CAS**	7783-06-4
Formula Molecular	H <sub>2</sub> S
Massa Molecular	34,08
Ponto de ebulição	-79,59°F (-60,33°C)
Massa específica	0,916 à -60°C
Pressão de vapor (20°C)	1,82 MPa
Ponto de fusão	-121,9°F (-85,49°C)
Solubilidade em água	1 grama em 242 mL à 20°C
Limites de explosividade	4,3% à 45%
pH de uma solução aquosa saturada	4,5
pKa à 25°C	6,97 - 12,90

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

Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2012).

Normalmente coexistem em um sistema aquoso três espécies solúveis,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  e  $\text{S}^{2-}$  e a espécie predominante dependerá da faixa de pH, como apresentado na Figura 7. O  $\text{H}_2\text{S}$  predomina na faixa ácida, pH inferior a 7, nos pHs entre 7 e 12 predomina a forma monovalente  $\text{HS}^-$  e acima de pH 12 a forma divalente  $\text{S}^{2-}$  (AMOSA *et al.*, 2010).



**Figura 7:** Estabilidade do  $\text{H}_2\text{S}$  em função do pH (AMOSA *et al.*, 2010).

## 2.7 Tratamento do $\text{H}_2\text{S}$ : Adição de Sequestrantes de $\text{H}_2\text{S}$

Os sequestrantes devem ser adicionados nos poços em quantidades suficientes para reduzir os níveis de sulfeto, podendo ser puro ou diluído com água, solvente ou um material adequado como um aditivo (DAWE, 2000).

Segundo GARRETT *et al.* (1979) um sequestrante para ser considerado ideal, deve possuir as seguintes características:

- 1- A reação de sequestro deve ser completa, rápida e previsível. Os produtos da reação devem permanecer inertes sob todas as condições necessárias tais como variadas temperaturas e pressões;
- 2- O sequestro deve ocorrer em qualquer ambiente químico e físico. Isso inclui uma ampla faixa de pH, temperatura, pressão, reações competitivas, condições de cisalhamento – todas em presença de diversas substâncias químicas presentes no processo;

- 3- As características do meio não podem ser prejudicadas por um excesso de sequestrante, mesmo em altas temperaturas.
- 4- O sequestrante, assim como seus produtos de reação, não pode ser corrosivo para metais e materiais que estiverem em contato;
- 5- O uso do sequestrante não pode colocar em risco a segurança e a saúde das pessoas ou poluir o meio ambiente.
- 6- O sequestrante deve ter um baixo custo unitário e uma alta eficiência sob todas as condições de uso.

Segundo NAGL (2001), os sequestrantes de H<sub>2</sub>S vêm sendo utilizados há muitos anos para remover pequenos níveis de gás sulfídrico, contudo produtos que dão origem a compostos não tóxicos são preferíveis, destacando-se as triazinas, sequestrantes líquido mais comercializado. Embora o custo de operação dos sequestrantes líquidos sejam maiores, são compensados pela economia em equipamentos, justificando o uso destes sequestrantes para remoção de H<sub>2</sub>S na ordem de 50 Kg por dia.

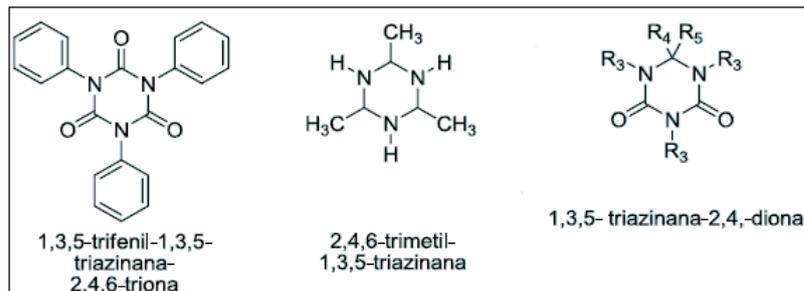
Os compostos comumente utilizados como sequestrantes de H<sub>2</sub>S são à base de triazinanas, etanolaminas e aldeídos. Estes sequestrantes atuam na fase orgânica realizando o sequestro do sulfeto, e quando ocorre à separação entre fase orgânica e fase aquosa, eles migram junto com o sulfeto capturado para a fase aquosa.

No entanto, quando reagem com o H<sub>2</sub>S, as triazinas produzem aminas que podem se misturar com hidrocarbonetos resultando numa contaminação. Etanolaminas quando não reagidas liberam aminas livres que podem formar sal e depositar-se em equipamentos ou em tubulações, causando corrosão. Os aldeídos apresentam cinética de reação de sequestro lenta, não se apresentando assim como um bom sequestrante (DAWE, 2000).

Considerando que esta dissertação objetivou o estudo de triazinanas, sendo a molécula utilizada comercialmente a 1,3,5-tris(hidroxi-etil) hexa-hidro-s-triazina a seguir será dada ênfase as características desse composto.

## 2.8 Triazinanas

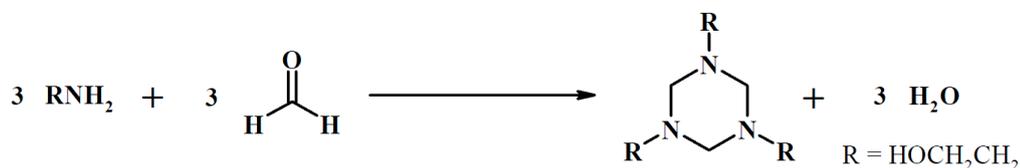
As triazinanas são anéis saturados heterocíclicos de 6 membros com 3 átomos de nitrogênio, análogos ao anel benzeno. Estes compostos não são aromáticas e podem possuir anéis contendo nitrogênio com hibridação sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup> e carbono sp<sup>2</sup> ou sp<sup>3</sup> ou todos os átomos com hibridação sp<sup>3</sup>. Além disso, existe a possibilidade das 1,3,5-triazinanas possuírem parte dos carbonos com hibridação sp<sup>2</sup>, como carbonilas, e parte com hibridação sp<sup>3</sup>, como pode ser observado na Figura 8 (REIS *et al.*, 2013).



**Figura 8:** Exemplos de 1,3,5-triazinanas, adaptado de (REIS *et al.*, 2013).

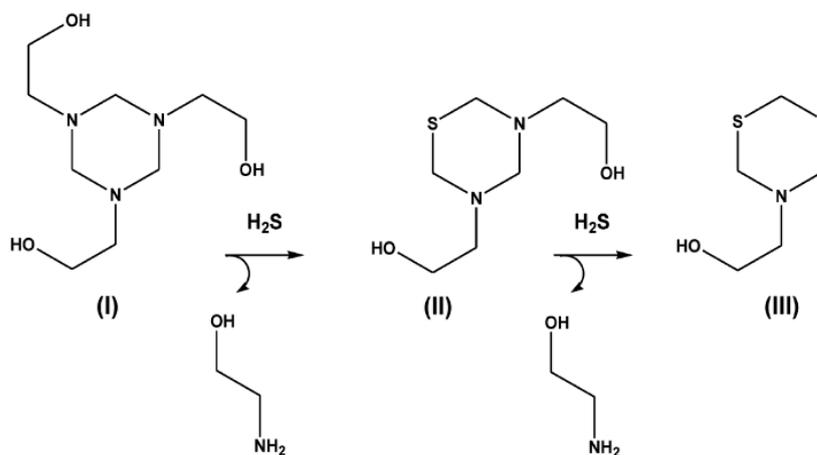
### 2.8.1 Triazina comercial: 1,3,5-tris(hidroxi-etil) hexa-hidro-s-triazina

Segundo GRAHAME *et al.*, (2012), a 1,3,5-tris(hidroxi-etil) hexa-hidro-s-triazina é o sequestrante de  $H_2S$  baseado na hexahidrotiazina, mais utilizado. Ela pode ser sintetizada com um baixo custo e altos rendimentos através da reação de 3 mols de mono etanolamina com 3 mols de formaldeído, formando 3 mols de água e 1 mol do produto como pode ser observado no esquema de reação apresentado na Figura 9 (OWENS *et al.*, 2010).



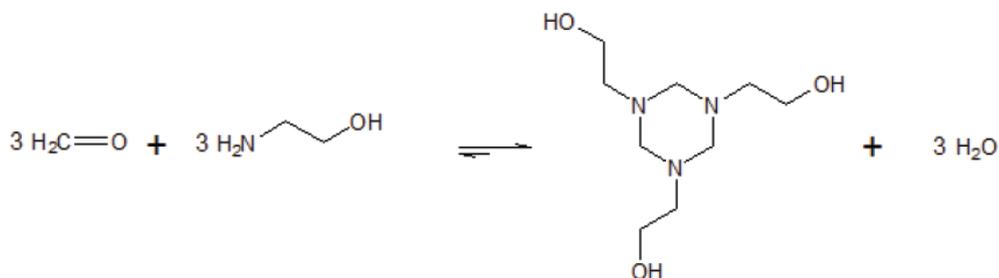
**Figura 9:** Reação de síntese da 1,3,5-tris(hidroxi-etil) hexa-hidro-s-triazina (OWENS *et al.*, 2010).

A reação de sequestro ocorre entre 1 mol de 1,3,5-tris(hidroxi-etil) hexa-hidro-s-triazina e 2 mols de  $H_2S$ , formando a 5-hidroxi-etilditiazina, como pode ser observado na Figura 10 (GRAHAME *et al.*, 2012).



**Figura 10:** Reação de sequestro de  $\text{H}_2\text{S}$  pela 1,3,5-tris(hidroxiethyl) hexa-hidro-s-triazina (GRAHAME *et al.*, 2012).

Outra reação muito importante é a de hidrólise da triazinana (Figura 11), está reação é o inverso da reação de formação, mesmo o equilíbrio não favorecendo a hidrólise, a mesma existe e pode interferir o processo de seqüestros de  $\text{H}_2\text{S}$ .



**Figura 11:** Reação de formação em equilíbrio com a reação de hidrólise (MADSEN, 2011).

BAKKE *et al.*, (2001), estudou a reação de hidrólise, reação secundária importante da triazinana, e devido a falta de informações na literatura sobre tal reação, realizou uma estimativa de taxa de hidrólise por pH que pode ser observado na Tabela 6.

**Tabela 6:** Cinética da reação de hidrólise.

pH	K <sub>obs</sub> (S <sup>-1</sup> )	
	22°C	60°C
10,9	(5,6 ± 0,2) x 10 <sup>-5</sup>	(3,7 ± 0,1) x 10 <sup>-3</sup>
9,5	(7,2 ± 0,2) x 10 <sup>-4</sup>	0,11 ± 0,01
8,0	(2,2 ± 0,2) x 10 <sup>-2</sup>	—

Fonte: Adaptado de BAKKE, *et al.*, 2001.

A taxa de hidrólise é fortemente dependente do pH e da temperatura, então para evitar a destruição da triazinana antes que haja tempo da mesma efetuar a reação de sequestro é necessário quando possível o controle da reação ou a utilização de um sequestrante mais adequado (MADSEN, 2011).

Utilizando os dados da Tabela 6 e a equação 1 é possível calcular as constantes de velocidade K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> nas temperaturas de 22°C e 60°C, conforme descrito na Tabela 7 (BAKKE *et al.*, 2001).

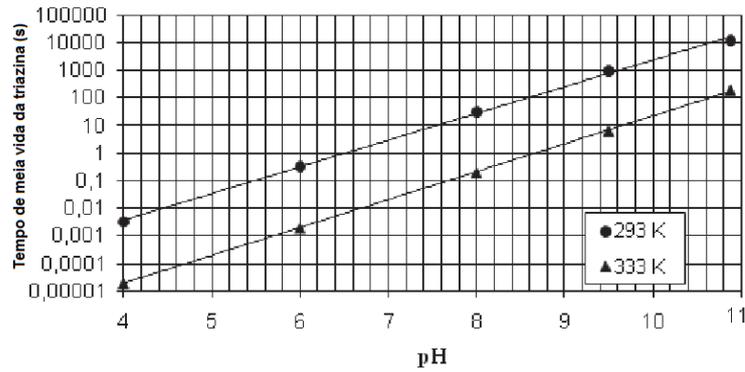
$$d[\text{triazina}]/dt = k_1[\text{triazina}] + k_2[\text{triazina}] [\text{H}^+] \text{ (Equação 1)}$$

**Tabela 7:** Constantes de velocidade

	Constantes de velocidade (K1 e K2) calculadas	
	22°C	60°C
K1	2,6 x 10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup>	2,2 x 10 <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>
K2	4,8x 10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	2,6 x 10 <sup>8</sup> s <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup>

Fonte: BAKKE *et al.*, 2001.

Com as constantes de velocidade K<sub>1</sub> e K<sub>2</sub> calculadas (Tabela 7) é possível estimar o tempo de meia vida da triazina em diferentes pHs conforme apresentado na figura 12.

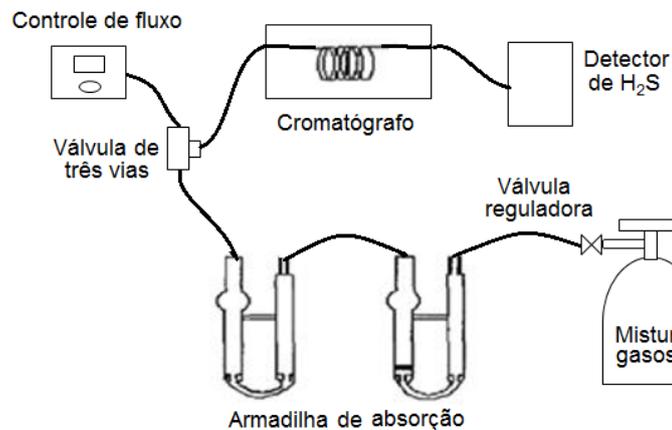


**Figura 12:** Estimativa do tempo de meia vida da triazina (BAKKE *et al.*, 2001).

## 2.9 Metodologias de teste dos sequestrantes propostas na literatura

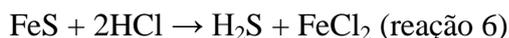
Como não existem normatizações ou metodologias para testes de eficiência de sequestrantes de  $H_2S$ , contudo na literatura sobre este assunto existem várias metodologias propostas por alguns autores que podem servir como ponto de partida para o entendimento deste processo sendo agora apresentada algumas dessas metodologias.

CASTILLO *et al.*, (2000) desenvolveram uma metodologia com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes sequestrantes de  $H_2S$  em operações normais “downstream” em dutos de gás. Os experimentos foram realizados injetando-se uma corrente de gás de uma mistura  $H_2S/CO_2$  ou  $H_2S/N_2$ , com concentração da ordem de 2000-3000 ppmv e vazão de 150-200 ml/min, na solução contendo o sequestrante. A cada 5 minutos amostras deste gás eram direcionadas para um cromatógrafo (HP 5890 com detector de quiluminescência). As análises eram realizadas até que a concentração de  $H_2S$  atingisse um valor próximo ao inicial. A Figura 13 mostra uma representação esquemática do aparato utilizado. A partir dos ensaios obtém-se uma curva concentração de  $H_2S$  versus tempo.



**Figura 13:** Representação esquemática do aparato de ensaio (CASTILLO *et al.*, 2000).

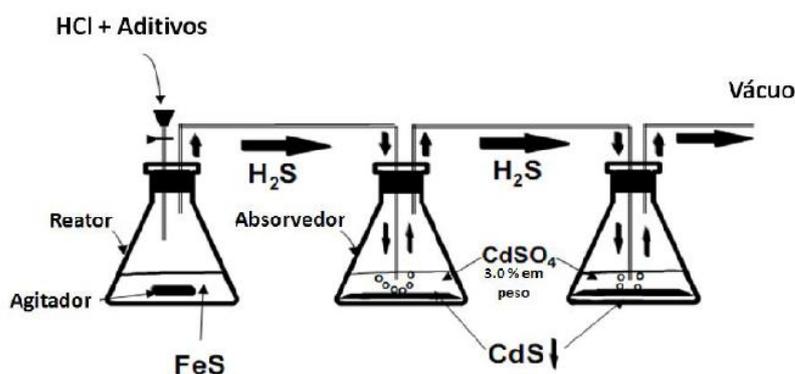
TUNG *et al.*, (2001) e NASR-EL-DIN *et al.*, (2007) seguiram a metodologia de bancada de AL-HUMAIDAN (1999). No primeiro erlenmeyer (reator) contendo uma solução de molaridade e volumes conhecidos de sulfeto de ferro, são adicionados ácido clorídrico e reagentes sequestrantes. A reação entre o FeS e HCl será responsável pela geração do H<sub>2</sub>S conforme a reação 6.



Após o primeiro erlenmeyer, onde ocorre a geração de H<sub>2</sub>S e a reação de sequestro, o ar junto com H<sub>2</sub>S não reagido segue para o segundo e terceiro erlenmeyer intitulados absorvedores, contendo uma solução de sulfato de cádmio na concentração de 3%, que reagirá com o H<sub>2</sub>S produzindo um precipitado amarelo (CdS). O peso desse precipitado nos dará a concentração de H<sub>2</sub>S que não reagiu com o sequestrante conforme a reação 7.



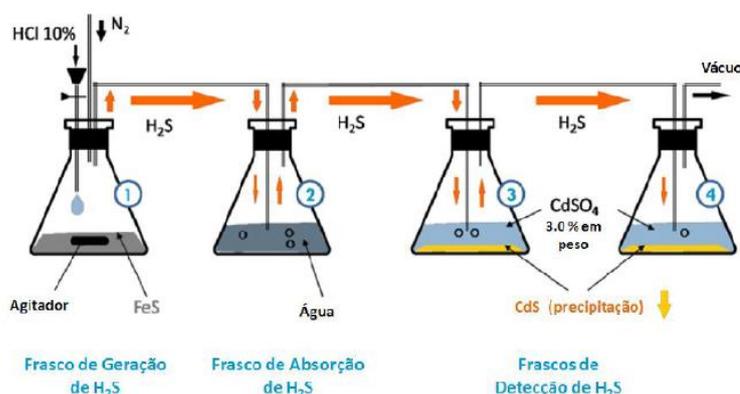
É possível observar na Figura 14. Uma representação esquemática do equipamento utilizado nos ensaios.



**Figura 14:** Representação esquemática do aparato de ensaio (TUNG *et al.*, 2001).

AL-DUAILEJ *et al.*, (2010) modificaram a metodologia inicialmente desenvolvida por AL-HUMAIDAN *et al.*, (1999). A modificação consiste na inclusão de mais um erlenmeyer o qual se destina exclusivamente para o sequestro do H<sub>2</sub>S, que no procedimento anterior era

realizado no mesmo frasco de geração de H<sub>2</sub>S. Esse experimento é baseado no princípio de conservação da massa em um sistema fechado. A quantidade de H<sub>2</sub>S sequestrado é dada pela diferença entre a massa de H<sub>2</sub>S produzido e o que reagiu. A taxa de escoamento de H<sub>2</sub>S foi mantida durante todos os experimentos e calculada em 7 x 10<sup>-5</sup> ft<sup>3</sup>/min (2 x 10<sup>-10</sup> m<sup>3</sup>/min). A capacidade de sequestro foi calculada como sendo o volume de H<sub>2</sub>S sequestrada dividido pelo volume de sequestrante utilizado. O esquema do equipamento utilizado neste experimento pode ser observado na Figura 15.



**Figura 15:** Representação esquemática do aparato de ensaio (AL-DUAILEJ *et al.*, 2010)

Magalhães e Bonfim (2010) propuseram metodologias e critérios de avaliação do desempenho de sequestrantes para sistemas com escoamento multifásico, dando subsídio à definição de um protocolo destinado à pré-qualificação de sequestrantes, considerando como parâmetros: eficiência, cinética e compatibilidade com o processo e materiais utilizados na produção de petróleo. A metodologia desenvolvida permite avaliar o desempenho de sequestrantes em diferentes condições em que parâmetros como teor de água, temperatura, pressão, concentração de H<sub>2</sub>S e concentração de sequestrantes podem ser controladas.

O sistema consiste de uma autoclave em Hasteloy onde se pode utilizar misturas multifásicas (gás, óleo e água) a pressões da ordem de 1500 psia (10342,1 KPa), sob agitação. Faz parte da instrumentação utilizada, de medidores de vazão volumétrico para gases, medidor de temperatura e manômetros.

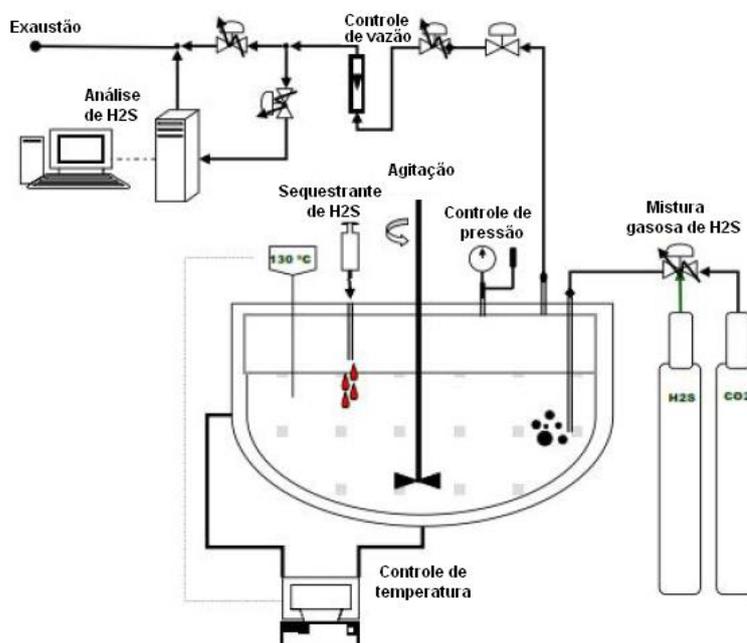
A concentração de H<sub>2</sub>S é medida em tempo real através de um microcromatógrafo Varian® modelo CP4900. A massa de H<sub>2</sub>S, calculada a partir da variação da concentração com o tempo, que cada sequestrante testado é capaz de reduzir da corrente original, indica a capacidade de sequestro e a eficiência relativa entre os produtos em massa de H<sub>2</sub>S por volume de sequestrante utilizado, (Kg de H<sub>2</sub>S/L de sequestrante).

Os autores seguiram o seguinte procedimento experimental:

1. Submeter o sistema a um fluxo constante da mistura gasosa (H<sub>2</sub>S-CO<sub>2</sub>) com 3,2% molar de H<sub>2</sub>S à pressão de 150 psi (1034,2 KPa) e temperatura de 130°C;

2. Medir continuamente a concentração de  $H_2S$  no gás purgado por Cromatografia Gasosa até que se atinja um estado estacionário, ou seja, o meio reacional esteja saturado com  $H_2S$ ;
3. Após a saturação do meio reacional, é adicionada alíquota do produto a ser avaliado na concentração de 500 ou 1000 ppm e a concentração de  $H_2S$  deve ser continuamente medida até que se atinja o valor de estado estacionário inicial;
4. A massa de  $H_2S$  calculada a partir da variação da concentração com o tempo, que cada produto testado é capaz de reduzir a partir da corrente gasosa original, indica a capacidade de sequestro e a eficiência relativa entre os produtos.

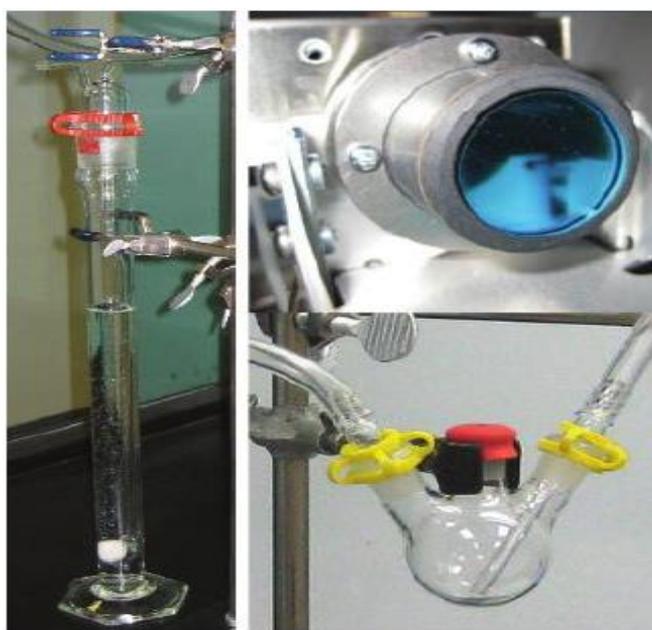
O esquema da metodologia proposta por Magalhães e Bonfim (2010) está descrito na Figura 16.



**Figura 16:** Representação esquemática do aparato de ensaio (Magalhães e Bonfim 2010).

GRAHAME *et al.*, (2011) utilizaram uma torre de vidro sinterizado em laboratório para simular métodos utilizados no campo para sequestrar  $H_2S$  do gás natural em torres de bolha. O sistema utiliza um detector fotométrico de chama acoplado a um cromatógrafo gasoso para medir o teor de  $H_2S$  no gás efluente. O método consiste na passagem um gás pela solução contendo o aditivo, e realizar as medidas do teor de sulfeto a partir de alíquotas do gás que sai da torre. O parâmetro utilizado para comparação dos produtos foi o tempo que a concentração de  $H_2S$ , medida na fase gasosa, leva para deixar de assumir valores praticamente nulos (que os autores mencionam como “break through time”), indicando que o sequestrante já está saturado de  $H_2S$  não realizando mais a reação de sequestro.

Os autores realizaram também análises da solução ao final dos ensaios por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Antes dessas análises as amostras foram submetidas a um tratamento que consistiu na extração contínua com cloreto de metileno por um período de 6 horas. Em seguida a solução orgânica era concentrada até a secura e novamente dissolvida em uma alíquota de 2 mL de cloreto de metileno. Com isso era possível determinar os produtos da reação.

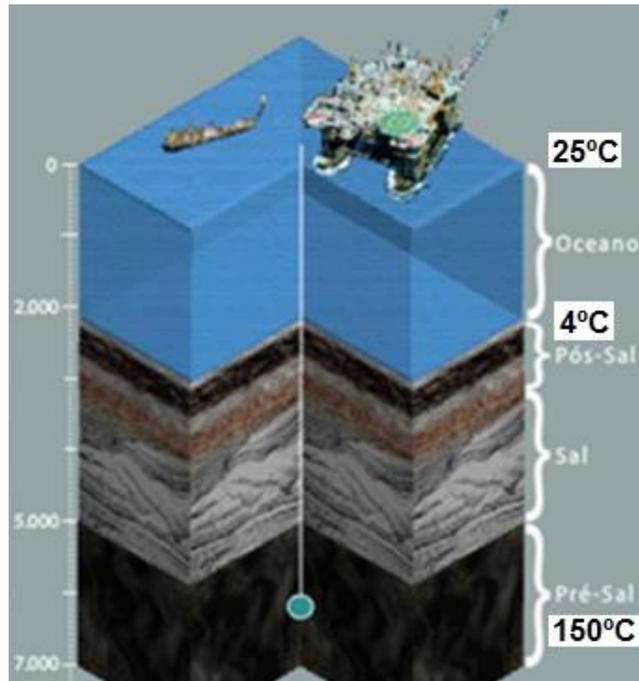


**Figura 17:** Foto da torre de vidro sinterizado (esquerda), detector fotométrico de chama específico para enxofre (direita superior) e câmara amostradora de três vias com septo (direita inferior) (GRAHAME *et al.*, 2011).

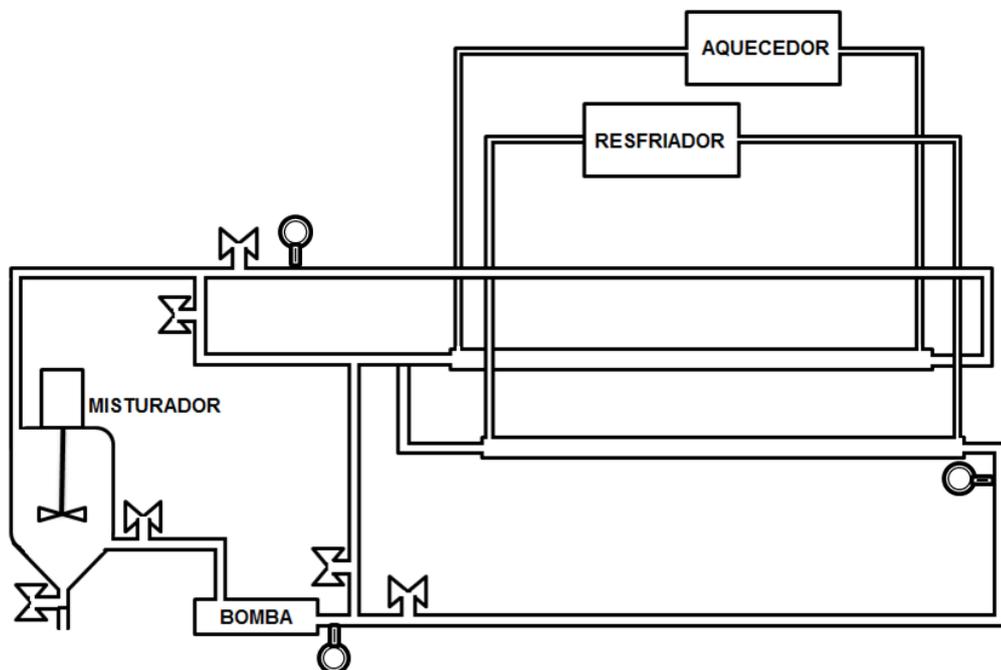
Como observado à literatura apresenta alguns métodos para testar a eficiência de sequestrantes de  $H_2S$ , métodos voltados para bancada, esta dissertação se propõe a construir uma unidade piloto e metodologia visando simular condições reais de campo dentro do laboratório a fim de chegar o mais próximo possível das condições reais.

O cenário escolhido foi à pior situação possível, o pré-sal, as condições térmicas de exploração podem ser observados na Figura 18 que podem ser simulados na unidade piloto construída, e o fluxograma da mesma pode ser observado na Figura 19.

O método não foi desenvolvido para substituir as metodologias existentes, mas para servir como mais uma ferramenta na melhor decisão para a escolha sequestrante de  $H_2S$  e das quantidades a serem injetadas nos poços.



**Figura 18:** Condições de exploração do pré-sal (FERRO F., TEIXEIRA P. 2009).



**Figura 19:** Fluxograma da unidade piloto.

### **3. OBJETIVO**

Esta dissertação apresenta como objetivos:

A montagem e validação da unidade piloto para o estudo da estabilidade térmica de sequestrantes de H<sub>2</sub>S (triazinanas) e

O desenvolver uma metodologia de processo para avaliar a estabilidade térmica de triazinanas, comercial e sintetizadas, em laboratório, utilizando técnicas de condutivimetria.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Materiais (reagentes e vidrarias)

- 1,3,5-tris(2-hidroxi-etil)-hexahidro-s-triazina. Sintetizada no Instituto de Química (UFRRJ);
- 1,3,5-tris(2-hidroxi-propil)-hexahidro-s-triazina. Sintetizada no Instituto de Química (UFRRJ);
- Etilenoglicol (Mono), P.A. Fabricante, Isofar
- 2 - Aminoetanol, 99%. Fabricante, Sigma-Aldrich
- 3 – Amino – 1 – propanol. Fabricante, Sigma-Aldrich
- Solução padrão de condutividade WTW 0,01 mol/L de KCl 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  à 25°C
- Água filtrada e Água deionizada;
- Becker de 1,0 L;
- Bastão de Vidro;
- Balão volumétrico de 1,0 L e 100mL;
- Proveta de 100 mL.

#### 4.1.1 Materiais (equipamentos)

- Unidade piloto
- Chapa de agitação e aquecimento CorningStirrer/Hot Plate modelo Pc - 420
- Chapa de agitação e aquecimento Quimis modelo Q 261 - 12
- Condutivímetro WTW Inolab Terminal Level 3

## 4.2 Metodologia

### 4.2.1 Preparo das soluções (ensaios de bancada)

#### a) Solução de etileno glicol 10% (solvente)

Com auxílio de uma proveta de foi adicionado 100 mL de etilenoglicol em um balão volumétrico de 1000 mL, o volume do balão foi completado com água deionizada.

#### b) Soluções de triazinana de 10000 ppm

Com auxílio da balança analítica, pesou-se 10g de triazinana, transferiu quantitativamente para um balão volumétrico de 1 litro e avolumou-se com a solução de água com etileno glicol 10%. Procedimento utilizado para as duas triazinanas testadas: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina e 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-1,3,5-triazina.

#### c) Solução de etanolamina 10000 ppm

Com o auxílio de uma pipeta graduada foi transferido 1 mL de etanolamina P.A. para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água deionizada com etilenoglicol 10%.

#### d) Solução de propanolamina 10000 ppm

Com o auxílio de uma pipeta graduada foi transferido 1 mL de propanolamina P.A. para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água deionizada com etilenoglicol 10%.

#### e) Solução de formol 10000 ppm

Com o auxílio de uma pipeta graduada foi transferido 10 mL de formol 10% V/V para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água deionizada com etileno glicol 10%.

Os procedimentos de preparo de solução a seguir foram utilizados para as duas triazinanas testadas: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina (triazinana 2C) e 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (triazinana 3C).

f) Para preparação das soluções contendo 100, 80, 60, 40 e 20 ppm, com o auxílio de uma pipeta graduada foi retirado uma alíquota de 1; 0,8; 0,6; 0,4 e 0,2 mL de solução de triazinana 10000 ppm, transferida para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água mais etilenoglicol 10%.

#### g) Solução Branco (Sem adição de triazinana)

Utilizou-se 100 mL de solução de água deionizada com etileno glicol 10% sem adição de triazinana.

h) Solução de etanolamina 100 ppm

Com o auxílio de uma pipeta graduada foi retirado uma alíquota de 1 mL de solução de etanolamina 10000 ppm, transferida para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água mais etilenoglicol 10%.

i) Solução de propanolamina 100 ppm

Com o auxílio de uma pipeta graduada foi retirado uma alíquota de 1 mL de solução de propanolamina 10000 ppm, transferida para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água mais etileno glicol 10%.

j) Solução de formol 50 ppm com etanolamina 50 ppm

Com o auxílio de uma pipeta graduada foi retirado uma alíquota de 0,5 mL de solução de formol 10000 ppm e 0,5 mL de solução de etanolamina 10000 ppm, transferida para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água mais etileno glicol 10%.

k) Solução de formol 50 ppm com propanolamina 50 ppm

Com o auxílio de uma pipeta graduada foi retirado uma alíquota de 0,5 mL de solução de formol 10000 ppm e 0,5 mL de solução de propanolamina 10000 ppm, transferida para um balão de 100 mL que teve seu volume completado com a solução de água mais etilenoglicol 10%.

O procedimento descrito a seguir foi utilizado para ambas as triazinanas, no caso da 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-1,3,5-triazina substituiu-se a etanolamina pela propanolamina.

l) Solução de triazinana 20 ppm com solução de etanolamina 80 ppm

Com o auxílio de pipetas graduada foi retirado 0,2 mL de solução de triazinana 10g/L e 0,8 mL de solução de etanolamina 10000 ppm, transferindo-as para um balão volumétrico de 100 mL e completando seu volume com água e etileno glicol 10%.

m) Solução de triazinana 40 ppm com solução de etanolamina 60 ppm

Com o auxílio de pipetas graduada foi retirado 0,4 mL de solução de triazinana 10g/L e 0,6 mL de solução de etanolamina 10000 ppm, transferindo-as para um balão volumétrico de 100 mL e completando seu volume com água e etileno glicol 10%.

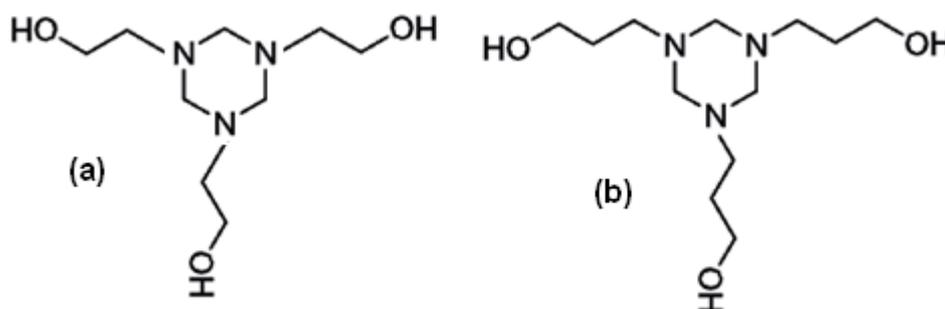
n) Solução de triazinana 60 ppm com solução de etanolamina 40 ppm

Com o auxílio de pipetas graduada foi retirado 0,6 mL de solução de triazinana 10g/L e 0,4 mL de solução de etanolamina 10000 ppm, transferindo-as para um balão volumétrico de 100 mL e completando seu volume com água e etileno glicol 10%.

o) Solução de triazinana 80 ppm com solução de etanolamina 20 ppm

Com o auxílio de pipetas graduada foi retirado 0,8 mL de solução de triazinana 10g/L e 0,2 mL de solução de etanolamina 10000 ppm, transferindo-as para um balão volumétrico de 100 mL e completando seu volume com água e etileno glicol 10%.

As estruturas das triazinanas testadas: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina (triazinana 2C) e 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (triazinana 3C) podem se observadas na Figura 20 e o resumo das soluções utilizadas nos ensaios podem ser observadas na Tabela 8.



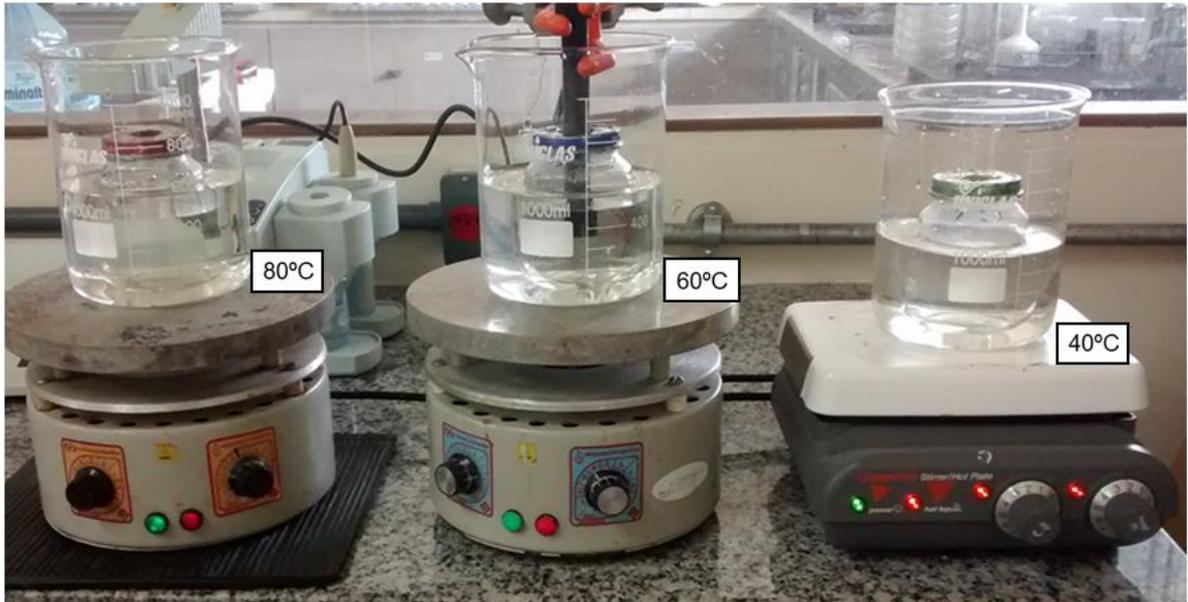
**Figura 20:** Triazinanas utilizadas (a): 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina (triazinana 2C) e (b): 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (triazinana 3C).

**Tabela 8:** Resumo das soluções preparadas para realização dos ensaios de bancada

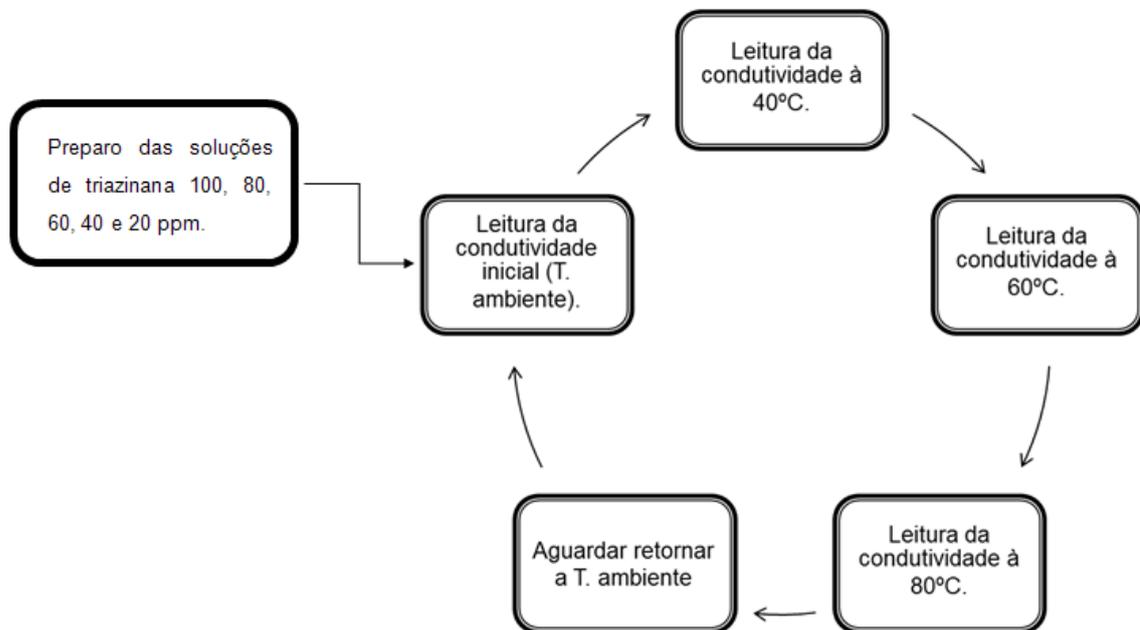
<b>Soluções Principais</b>
Solução de etilenoglicol 10% (solvente)
Soluções de triazinana de 10000 ppm (preparada para ambas as triazinas)
Solução de etanolamina 10000 ppm
Solução de propanolamina 10000 ppm
Solução de formol 10000 ppm
<b>Diluições</b>
Soluções de triazinana de 100 ppm (preparada para ambas as triazinas)
Solução de triazinana de 80 ppm (preparada para ambas as triazinas)
Solução de triazinana de 60 ppm (preparada para ambas as triazinas)
Solução de triazinana de 40 ppm (preparada para ambas as triazinas)
Solução de triazinana de 20 ppm (preparada para ambas as triazinas)
Solução de triazinana de 0 ppm (branco)
Solução de etanolamina 100 ppm
Solução de propanolamina 100 ppm
<b>Misturas</b>
Solução de formol 50 ppm com propanolamina 50 ppm
Solução de formol 50 ppm com etanolamina 50 ppm
Solução de triazinana (2C) 20 ppm com solução de etanolamina 80 ppm
Solução de triazinana (2C) 40 ppm com solução de etanolamina 60 ppm
Solução de triazinana (2C) 60 ppm com solução de etanolamina 40 ppm
Solução de triazinana (2C) 80 ppm com solução de etanolamina 20 ppm
Solução de triazinana (3C) 20 ppm com solução de propanolamina 80 ppm
Solução de triazinana (3C) 40 ppm com solução de propanolamina 60 ppm
Solução de triazinana (3C) 60 ppm com solução de propanolamina 40 ppm
Solução de triazinana (3C) 80 ppm com solução de propanolamina 20 ppm

### 4.3 Ensaios de condutivimetria (bancada)

Os ensaios de condutivimetria das soluções de triazinanas de diferentes concentrações foram realizados utilizando três banhos contendo água, em condições de equilíbrio isotérmico, ajustadas a 40°C, 60°C e 80°C observado na Figura 21. Após a realização da primeira medição da condutividade nas temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C, a amostra foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente e em seguida foram realizadas novas medidas, totalizando cinco repetições. A dinâmica do ensaio está representada na Figura 22.



**Figura 21:** Foto do ensaio de bancada.



**Figura 22:** Descrição da dinâmica do ensaio de bancada.

#### **4.4 Preparo das soluções (ensaios na unidade piloto)**

##### a) Solução de etileno glicol 10%

Foram colocados 81 litros de água filtrada dentro do reator de mistura da unidade, e em seguida foram adicionados 9 litros de etileno glicol. Foi ligada a agitação da unidade para completa homogeneização da solução.

##### b) Solução de triazinana de 100 ppm

Com o auxílio de uma Proveta adicionou-se na unidade 900 mL de solução de triazinana 10000 ppm dentro do reator de mistura da unidade piloto, procedimento utilizado para as duas triazinanas testadas: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina e 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina.

Foi ligada a agitação e o bombeamento da unidade (Figura 21), para homogeneizar e recircular a solução de triazinana ao longo da unidade, ambas ajustadas em 1000 rpm, seguida pelo acionamento das válvulas nas diferentes configurações, garantindo que a solução percorra todos os caminhos possíveis na unidade. Após completa homogeneização durante 15 minutos, a temperatura ambiente de 27°C manteve-se a agitação e o bombeamento constantes e as válvulas direcionadas para recircular a solução ao longo de toda unidade. As amostras para leitura da condutividade foram colhidas dentro do reator de mistura.

#### **4.5 Ensaios de condutivimetria (unidade piloto)**

Após a completa homogeneização da solução, foi coletada a primeira alíquota de amostra para leitura de condutividade, condutividade inicial à temperatura de 30 °C. Decorridos 1 hora de processamento, circulação do fluido dentro da unidade, recolheu-se a segunda alíquota da amostra para medição da condutividade, condutividade mediana (realizada no meio do ensaio à 30 °C). Em seguida, transcorrido mais 1 hora de processamento, foi coletada a terceira alíquota de amostra, totalizando 2h de processamento na temperatura 30 °C (condutividade final).

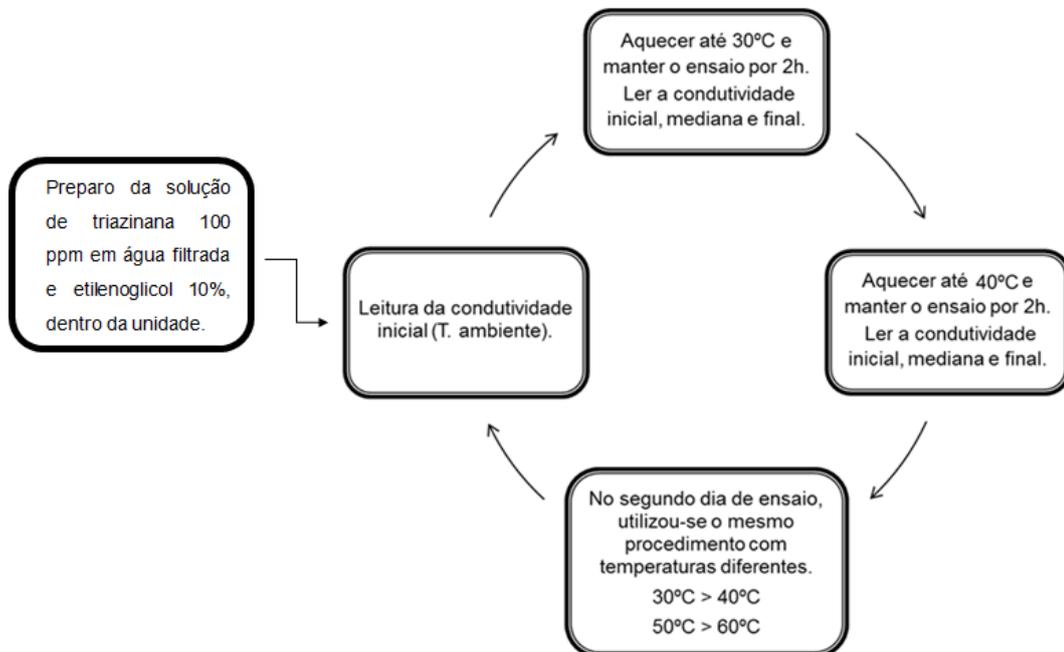
Acionou-se o aquecimento da unidade piloto até a temperatura atingir 40°C então repetiu-se os procedimentos de coleta de amostra e leitura da condutividade descritos para a temperatura de 30 °C Finalizando o primeiro dia de ensaios na unidade piloto.

O mesmo procedimento foi adotado no segundo dia de ensaios substituindo-se as temperaturas utilizadas ao invés de 30°C foi utilizada 50°C e ao invés de 40°C foi utilizada 60°C.

Na Figura 23 pode-se observar uma foto da unidade piloto utilizada para simulação do processo e na Figura 24 como ocorre a dinâmica do ensaio.



**Figura 23:** Foto da unidade piloto desenvolvida para simulação de processo.



**Figura 24:** Descrição da dinâmica do ensaio na unidade piloto.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

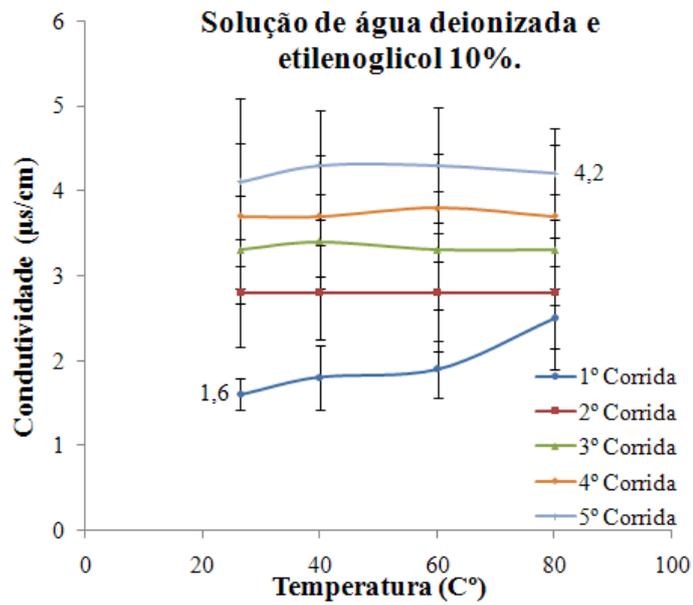
### 5.1 Resultados obtidos nos ensaios de bancada

Para uma avaliação mais precisa dos efeitos simultâneos das condições de processo, tais como: agitação, cisalhamento, temperatura e pressão na condutividade da amostra. Optou-se, primeiramente, por investigar a condutividade das amostras em ensaios de bancada, situação em que essas variáveis não estão presentes.

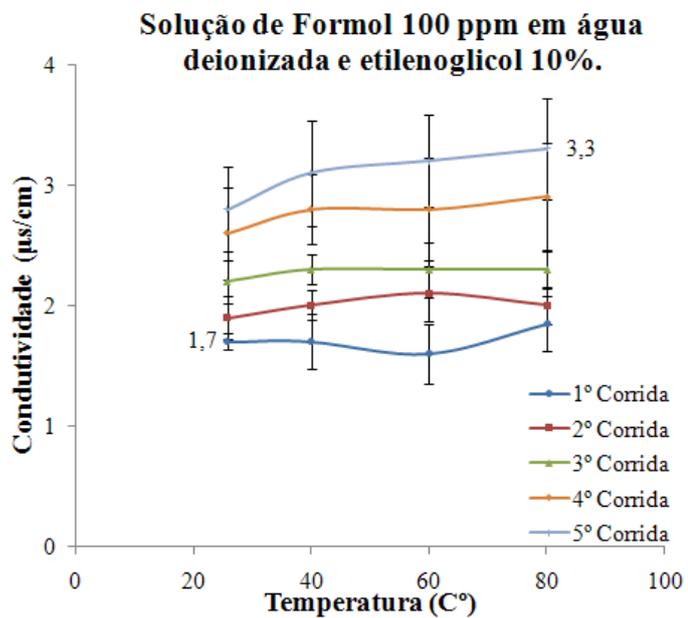
Considerando que o presente estudo objetivou a avaliação da estabilidade térmica, investigação de uma possível degradação da amostra, foi realizado um estudo preliminar da condutividade das moléculas utilizadas na síntese das triazinanas estudadas (substâncias que podem aparecer em caso de degradação), bem como do solvente utilizado. Foram realizados ensaios preliminares de condutividade do formol, da etanolamina e da propanolamina, em água deionizada e etileno glicol 10 % e suas misturas.

O valor de condutividade obtido no ensaio com água e etileno glicol 10% (solvente) variou de 1,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 4,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  após 5 corridas, como pode ser visto na Figura 25; enquanto que os valores de condutividade obtidos para solução contendo 100 ppm de formol variou de 1,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 3,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Figura 26. Os resultados obtidos indicam que a condutividade desses compostos é pouco afetada com o tempo de residência, ciclos de temperatura e com agitação.

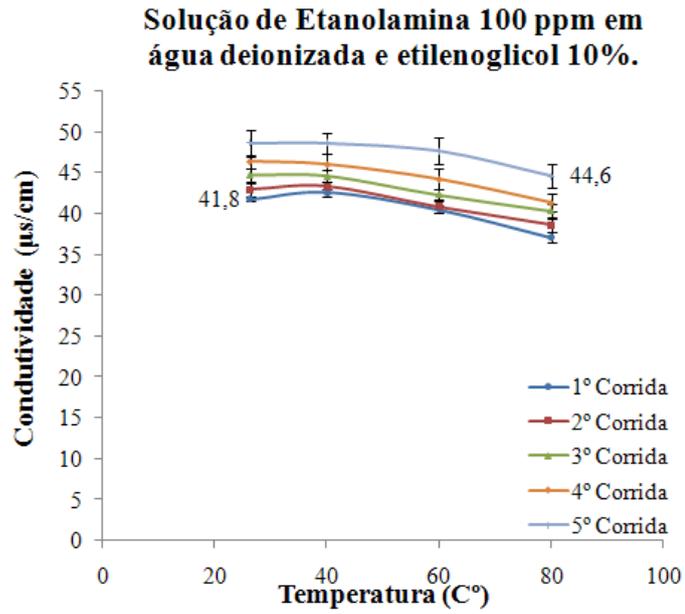
Os resultados de condutividade obtidos para a etanolamina 100 ppm mostraram valores que variaram de 41,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 44,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Figura 27; enquanto que a mistura etanolamina (50 ppm)/formol 50 ppm variou de 29,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 33,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Figura 28.



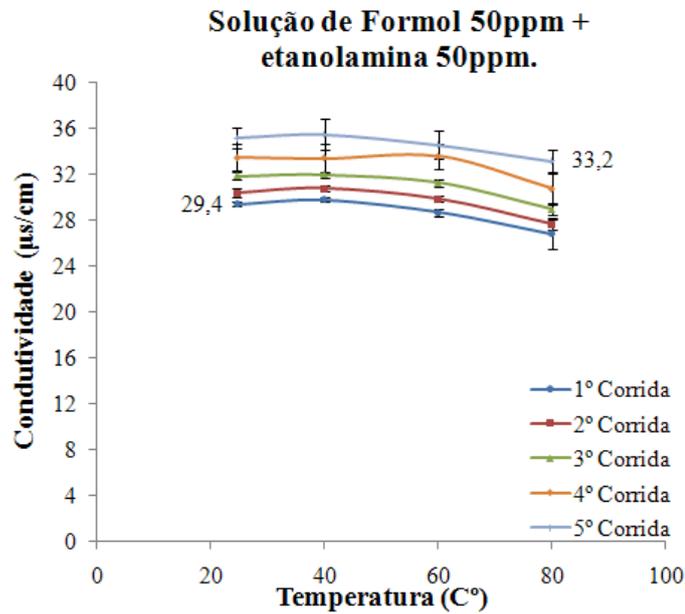
**Figura 25:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para o solvente, solução de água deionizada com etileno glicol 10%.



**Figura 26:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para solução de Formol 100 ppm.



**Figura 27:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para solução de etanolamina 100 ppm.

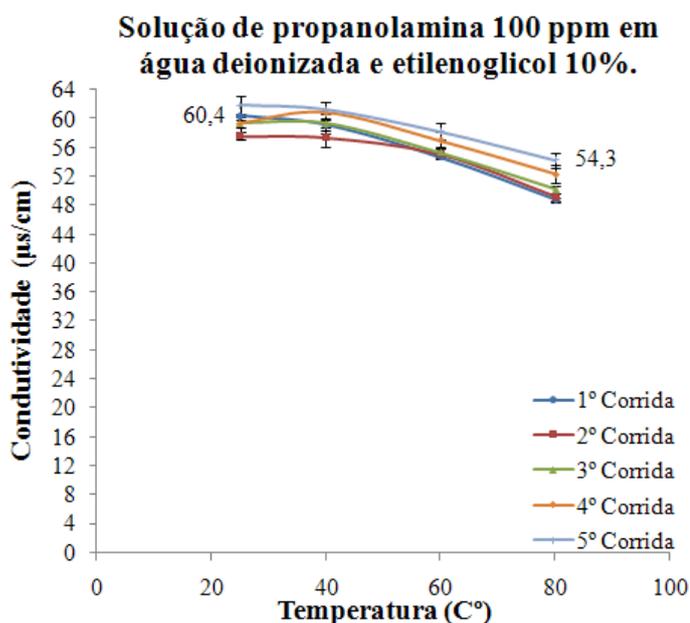


**Figura 28:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para solução de Formol 50 ppm com etanolamina 50 ppm.

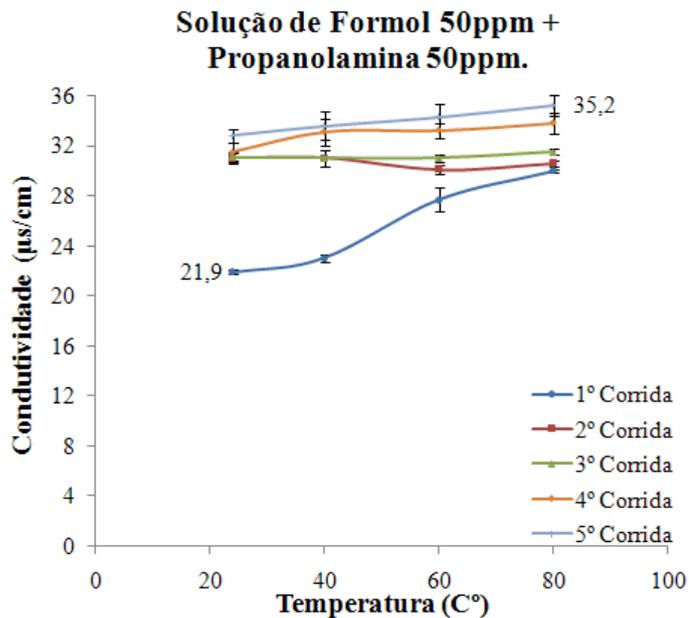
Os resultados mostraram que a presença do produto de degradação, etalonamina, aumenta significativamente o valor da condutividade da solução, seja pura concentração de 100 ppm ou na mistura com formol. Entretanto, a condutividade dessas soluções praticamente não se altera com o tempo do ensaio, ciclos, indicando uma estabilidade dos produtos presentes na solução.

Os resultados obtidos com a propanolamina 100 ppm mostrou uma variação de 60,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 54,3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , enquanto que mistura propanolamina (50 ppm)/formol 50 ppm variou de 21,9  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 35,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , Figuras 29 e 30, respectivamente. Esse resultado sugere que a propanolamina apresenta diferentes solubilidades nesses solventes, mostrando uma maior mobilidade.

Os resultados destes ensaios preliminares podem ser observados nas Figuras de 29 e 30 a seguir.



**Figura 29:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para solução de propanolamina 100 ppm.



**Figura 30:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para solução de Formol 50 ppm com propanolamina 50 ppm.

### 5.1.1 Estudo da condutividade das misturas triazinana 2C/etanolamina e triazinana 3C/propanolamina

Para avaliar o efeito dos subprodutos na condutividade da triazinana, foi realizado ensaios preliminares das seguintes misturas etanolamina com triazina comercial (2C) (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100) e nas misturas propanolamina com triazina sintetizada (3C) (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100), composições das misturas descritas na Tabela 9. O solvente utilizado para diluição das misturas foi água deionizada com 10% de etileno glicol, o ensaio foi realizado em uma corrida com cinco replicas nas temperaturas de 24°C, 40°C, 60°C e 80°C.

**Tabela 9:** Composição das misturas nos ensaios preliminares.

Composição da mistura		
Misturas	Triazina 2C (ppm)	Etanolamina (ppm)
100/0	100	0
80/20	80	20
60/40	60	40
40/60	40	60
20/80	20	80
0/100	0	100

Misturas	Triazina 3C (ppm)	Propanolamina (ppm)
100/0	100	0
80/20	80	20
60/40	60	40
40/60	40	60
20/80	20	80
0/100	0	100

Observou-se no ensaio das misturas de etanolamina com a triazina (2C), Figura 31 que na solução de triazina pura mistura 100/0 ocorre o maior aumento de condutividade ao longo do aquecimento (24°C até 80°C) entre as misturas propostas, de 16,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 27,7  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Nas misturas 80/20 e 60/40 a condutividade continua a aumentar, com o aumento em torno de 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$  em cada mistura, indicando predominância do padrão de comportamento da triazina 2C presente em maior quantidade que a etanolamina.

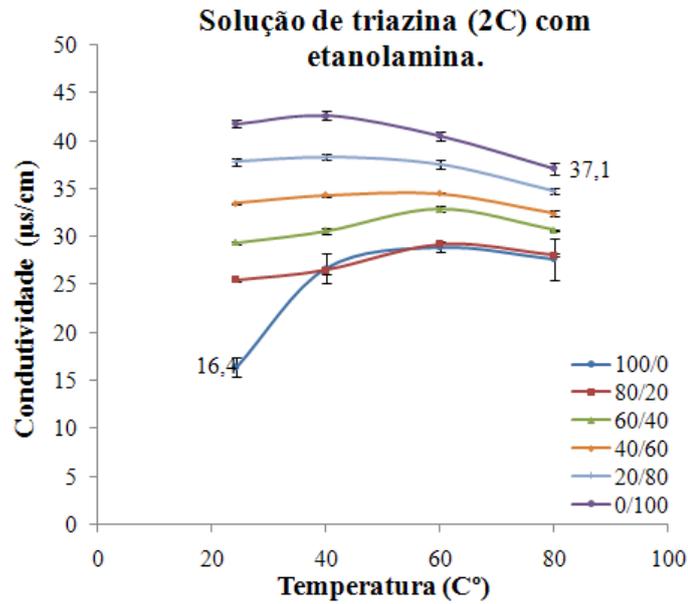
Na solução de 100 ppm de etanolamina mistura 0/100 percebe-se uma pequena redução na condutividade de 41,8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 37,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ao longo do aquecimento.

Nas misturas 40/60 e 20/80 ocorre redução na condutividade em torno de 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  em cada mistura, indicando a predominância do padrão de comportamento da etanolamina presente em maior quantidade que a triazina 2C.

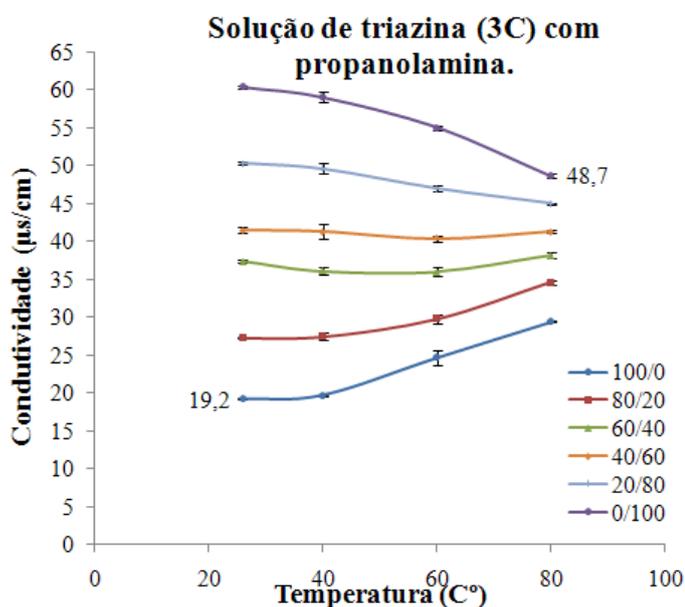
Observou-se no ensaio das misturas de propanolamina com a triazina (3C), Figura 32 que na solução de triazina pura mistura 100/0 ocorre o maior aumento de condutividade ao longo do aquecimento (24°C até 80°C) entre as misturas propostas, de 19,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 29,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Na mistura 80/20 a condutividade continua a aumentar em torno de 7  $\mu\text{S}/\text{cm}$  indicando predominância do padrão de comportamento da triazina 2C presente em maior quantidade que a etanolamina.

Nas misturas 60/40 e 40/60 a condutividade fica praticamente inalterada ao longo do aquecimento indicando um equilíbrio entre o comportamento da triazina 3C com a propanolamina.

Na solução de 100 ppm de etanolamina mistura 0/100 percebe-se redução na condutividade de 60,4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 48,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$  ao longo do aquecimento, e na mistura 20/80 ocorre redução na condutividade em torno de 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  indicando a predominância do padrão de comportamento da propanolamina presente em maior quantidade que a triazina 3C.



**Figura 31:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para diferentes misturas de triazina (2C) com etanolamina.



**Figura 32:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para diferentes misturas de triazina (3C) com propanolamina.

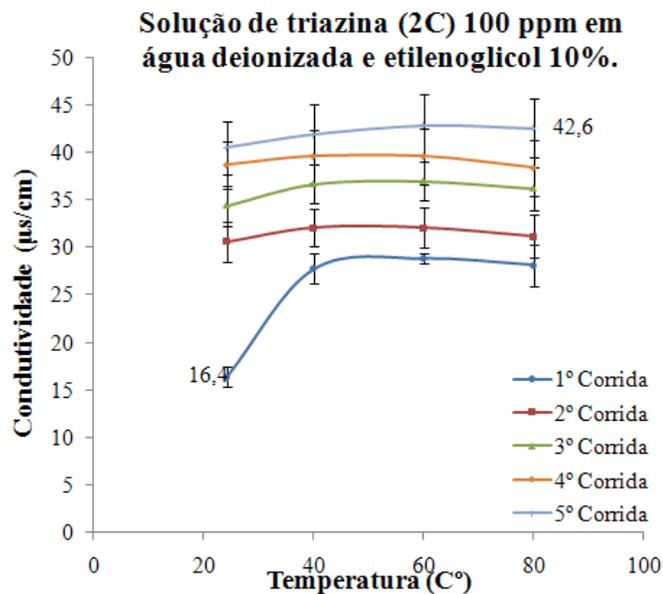
### 5.1.2 Estudo da condutividade das triazinanas

Após realização dos ensaios preliminares para análise do efeito dos produtos de degradação, foram realizados ensaios em bancada da condutividade das moléculas triazinanas: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina (2C) (comercial) e 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (3C) (sintetizada) usando como solvente uma solução etileno glicol 10 % em água deionizada e realizando diferentes corridas.

### 5.1.3 Estudo da condutividade da 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina (2C)

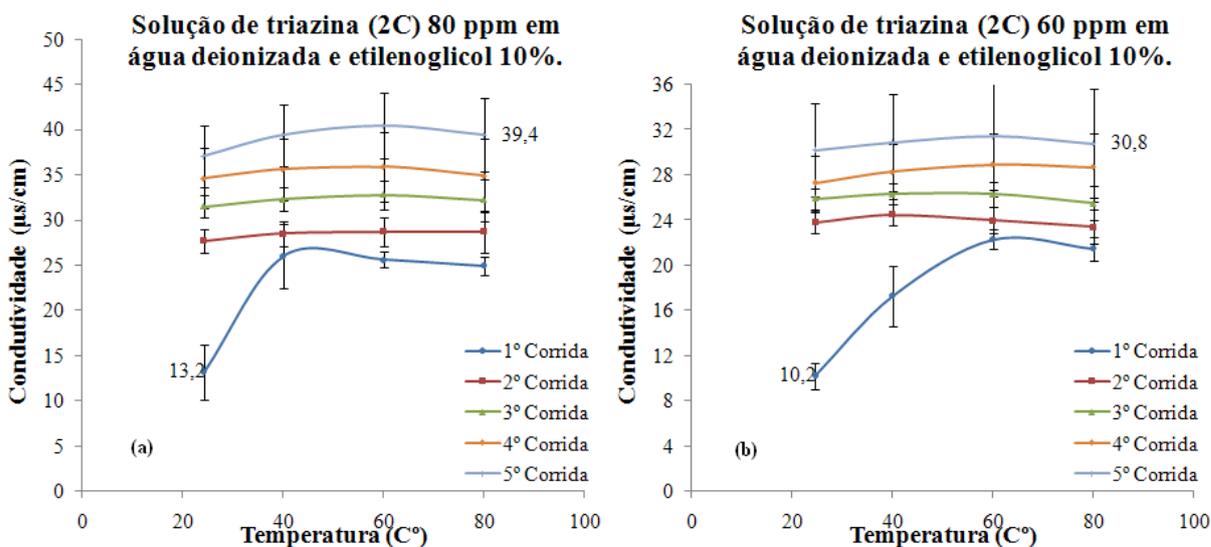
Analisando os resultados apresentados na Figura 33, observa-se um aumento significativo de condutividade até a temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ , na primeira corrida, seguido por uma tendência de estabilização do valor da condutividade, este efeito não foi percebido nas outras corridas. É interessante perceber que o valor a condutividade aumenta da 1ª corrida para a 5ª corrida (5ª replicata), alcançando um valor máximo igual a  $42,6 \mu\text{S}/\text{cm}$  a  $80^{\circ}\text{C}$ . Entretanto é importante destacar que, dentro da mesma corrida, o valor da condutividade permanece praticamente constante. Com base no exposto é possível sugerir que a triazinana

não sofreu degradação. A degradação da molécula de triazinana causaria o aparecimento de moléculas menores alterando o valor da condutividade durante o aumento da temperatura, o que não foi observado. O aumento da condutividade entre corridas pode ser atribuído a alteração da solubilidade da triazinana ao longo dos aquecimentos, oportunidade em que o efeito do tempo é importante.

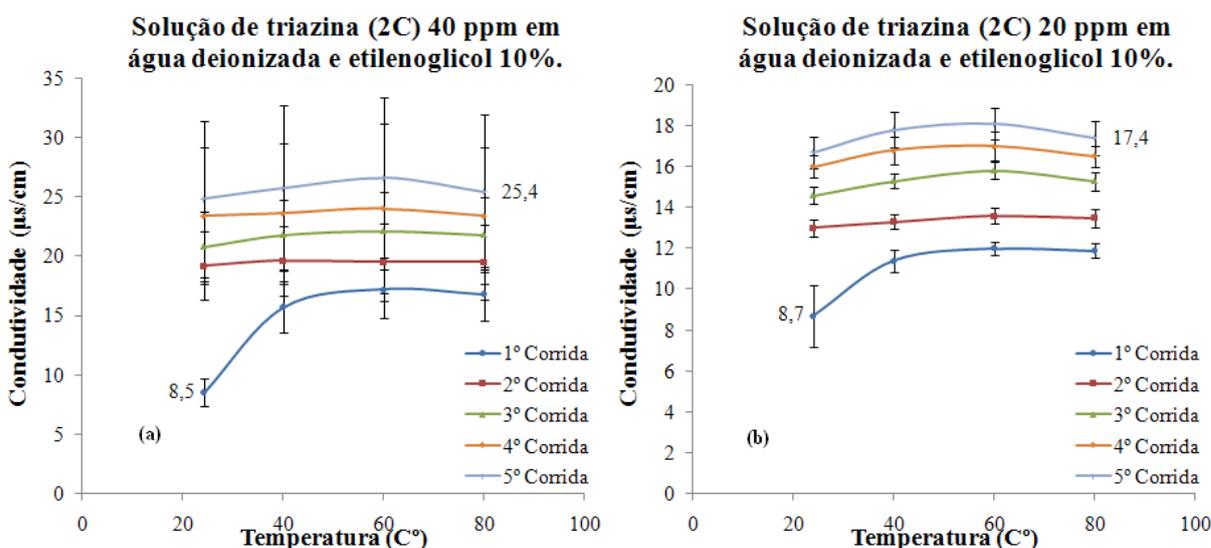


**Figura 33:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para solução de triazina (2C) na concentração de 100 ppm.

Os resultados obtidos para amostras contendo 80 ppm, 60 ppm, 40 ppm e 20 ppm de triazina (2C), Figuras 34 (a) e (b) e 35 (a) e (b), é semelhante ao comportamento da condutividade apresentada para solução de 100 ppm de triazina (2C), aumento da condutividade com a temperatura na primeira corrida, seguido por uma tendência de estabilização da condutividade.



**Figura 34:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) nas temperaturas de  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ , para solução de triazina (2C) nas concentrações de 80 ppm (a) e 60 ppm (b).

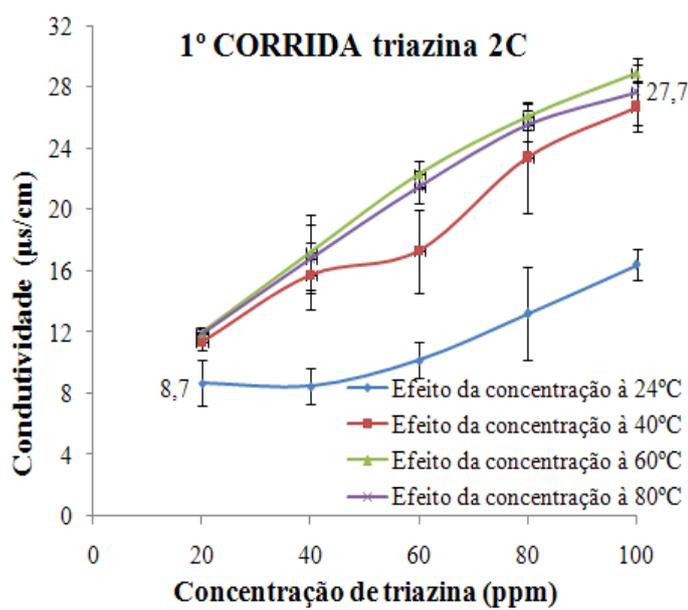


**Figura 35:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) nas temperaturas de  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ , para solução de triazina (2C) nas concentrações de 40 ppm (a) e 20 ppm (b).

Nas cinco concentrações ensaiadas, 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm, figuras de 36, 37 (a) e (b) e 38 (a) e (b), foi observado um comportamento análogo, com um aumento de condutividade na primeira corrida, seguido de quatro corridas onde a condutividade se manteve praticamente inalterada, indicando que a triazina tem o mesmo

comportamento independente da concentração utilizada, isto é, dentro da faixa de concentrações utilizada.

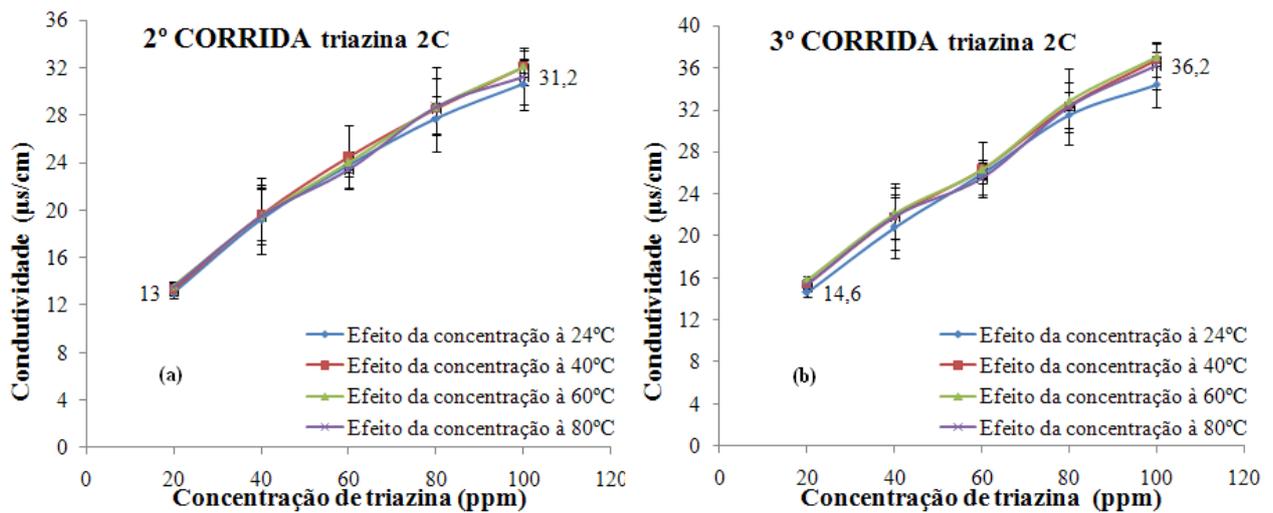
Para melhor entender o comportamento da condutividade em diferentes concentrações de triazinana na mesma temperatura, foram produzidos gráficos da variação da condutividade em função da concentração de triazinana Figuras de 36 a 38.



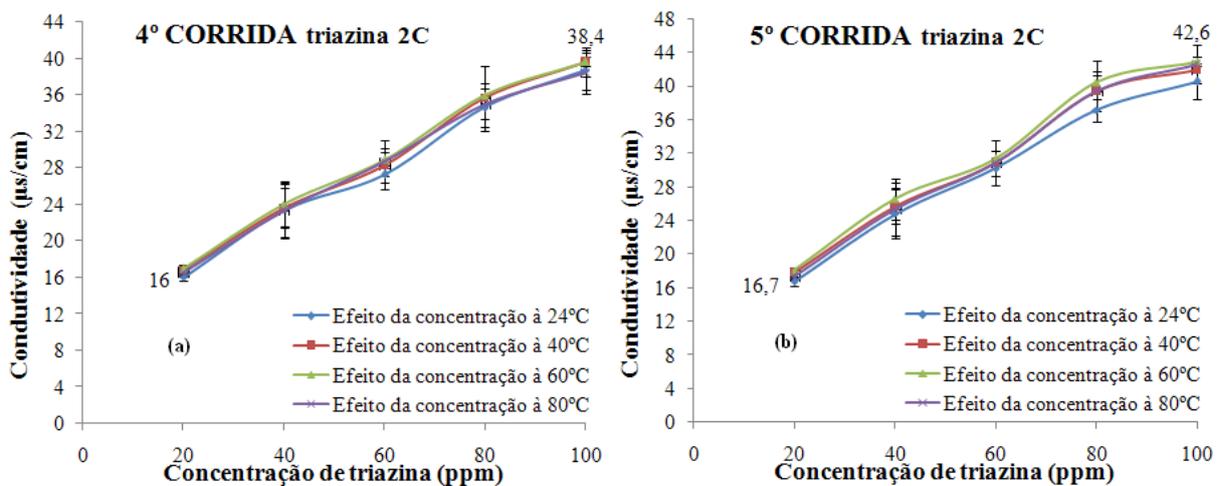
**Figura 36:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) nas concentrações de triazinana 2C de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm na primeira corrida.

Analisando a Figura 36, observa-se que as maiores diferenças entre os valores de condutividade foram obtidos nos ensaios realizados nas temperaturas de 24°C e 40°C. No entanto, é interessante observar que os valores de condutividade obtidos nas temperaturas de 60°C e 80°C são praticamente os mesmos. A condutividade de uma solução depende fortemente da mobilidade dos íons presentes em solução, e esta mobilidade aumenta com o aumento da temperatura. Pelo exposto é possível dizer que ocorre um aumento da mobilidade da triazinana (2C), em solução, atribuído ao aumento da solubilidade com a temperatura, alcançando um valor quando a temperatura atinge 60°C, nesse experimento.

Nas corridas seguintes, segunda até a quinta corrida, Figuras de 37 (a) e (b) e 38 (a) e (b), é possível confirmar que a condutividade de uma solução depende fortemente da mobilidade dos íons presentes e que após a primeira corrida o comportamento das condutividades dentro de cada concentração fica praticamente inalterado indicando que a triazinana atingiu sua solubilidade máxima nas condições submetidas.



**Figura 37:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para as triazinanas (2C) nas concentrações de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm na segunda corrida (a) e terceira corrida (b).

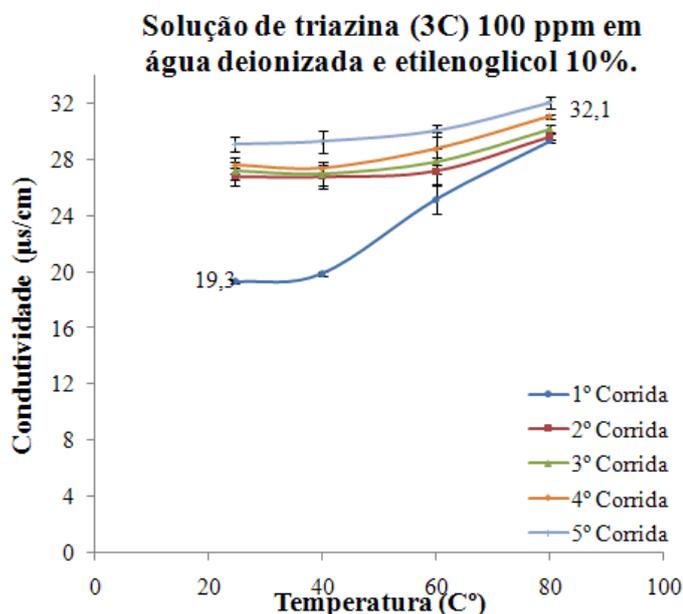


**Figura 38:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para as triazinanas (2C) nas concentrações de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm na quarta corrida (a) e quinta corrida (b).

#### 5.1.4 Estudo da condutividade da 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (3C)

Observa-se um aumento significativo de condutividade na primeira corrida, até a temperatura de 80°C, seguido por uma tendência de estabilização do valor da condutividade.

Este efeito não foi percebido nas outras corridas e confirmado nas replicatas. Este comportamento pode ser observado na Figura 39.



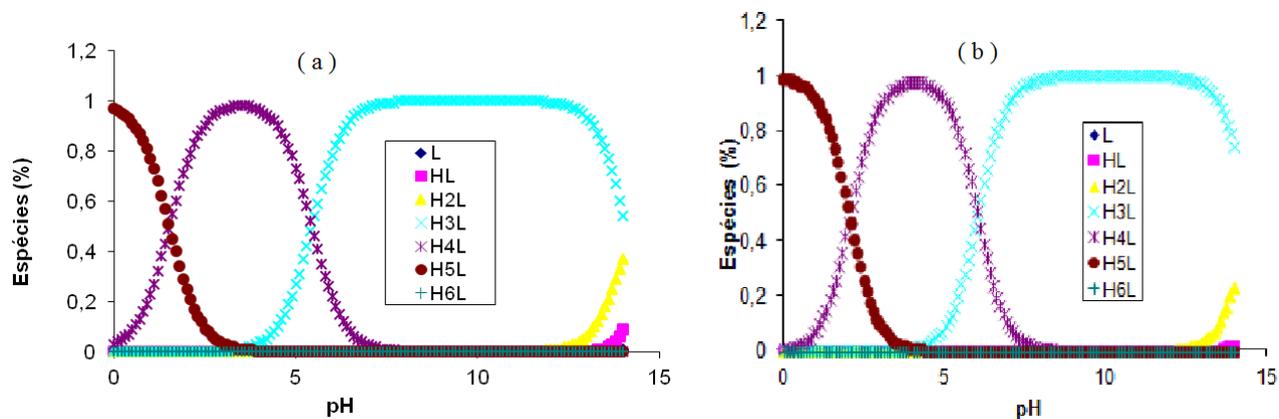
**Figura 39:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) para solução de triazinana (3C) na concentração de 100 ppm.

Esse comportamento foi semelhante ao observado na Figura 33 com a triazinana 2C. É interessante observar que para triazinana 3C, a faixa de condutividade observada no experimento foi de  $19,3 \mu\text{S}/\text{cm}$  até  $32,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ , uma faixa mais estreita do que a observada para triazinana 2C, que foi de  $16,4 \mu\text{S}/\text{cm}$  até  $42,6 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Este resultado pode ser atribuído a menor polarizabilidade da molécula da triazinana 2C.

Segundo a literatura ATKINS & JONES (2012) as forças de dispersão e polarizabilidade da molécula depende do tamanho da molécula. Moléculas com estruturas maiores, mais lineares, tendem a apresentar mais força de dispersão intermolecular. Uma molécula mais polarizável pode apresentar um dipolo transitório aumentando a força de atração eletrostática o que reduziria sua capacidade de solubilização no solvente estreitando a faixa de condutividade. A triazinana 3C apresenta volume molar  $243,3 \pm 3 \text{ cm}^3$ , enquanto que a 2C apresenta volume molar igual a  $184,8 \pm 3 \text{ cm}^3$ , ou seja é mais polarizável,  $22,64 \pm 0,5 \text{ cm}^3$  e  $28,15 \pm 0,5 \text{ cm}^3$ , respectivamente.

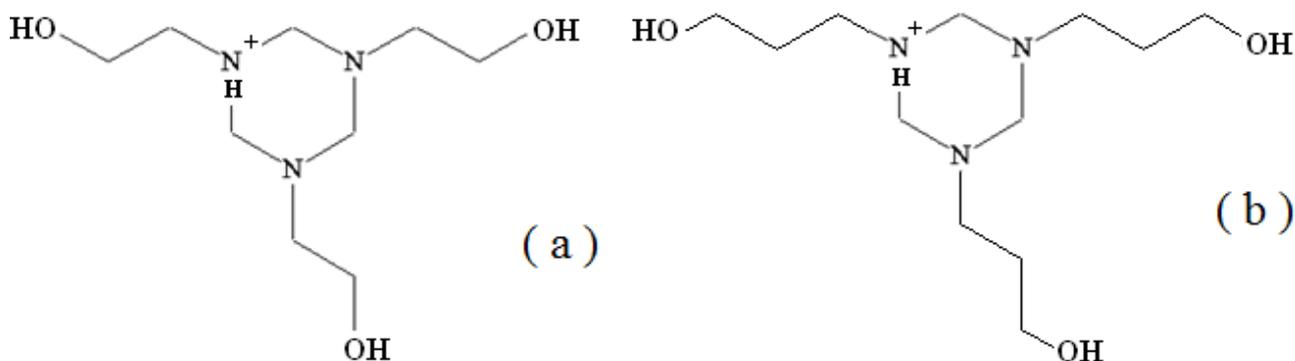
Considerando que as medidas de pH das amostras foram realizadas na faixa de  $6,5 \pm 1$ . Nessa faixa de pH temos predominantemente as espécies HL e em menor quantidade a  $\text{H}_3\text{L}$  (espécie não ionizável).

A Figura 40 mostra a curva de solubilidade e as espécies dissociadas em função do pH das amostra. Realizando a mesma análise para triazinana 3C, observamos a formação de espécies semelhantes HL e H<sub>3</sub>L (não ionizável).



**Figura 40:** Curva de solubilidade em função do pH: (a) triazinana 2C e (b) triazinana 3C  
 Fonte: CurTiPot ( Software livre).

Dessa forma, no pH utilizada no trabalho (pH de  $6,5 \pm 1$ ) temos, predominantemente, as seguintes espécies iônicas presentes (Figura 41).

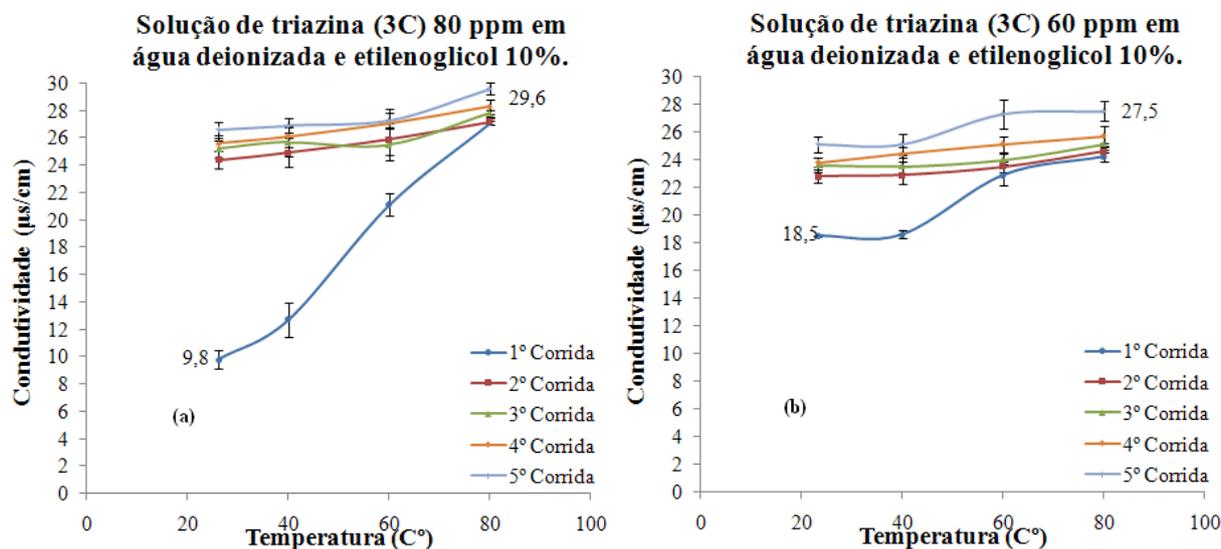


**Figura 41:** (a) Triazinana 2C e (b) triazinana 3C.

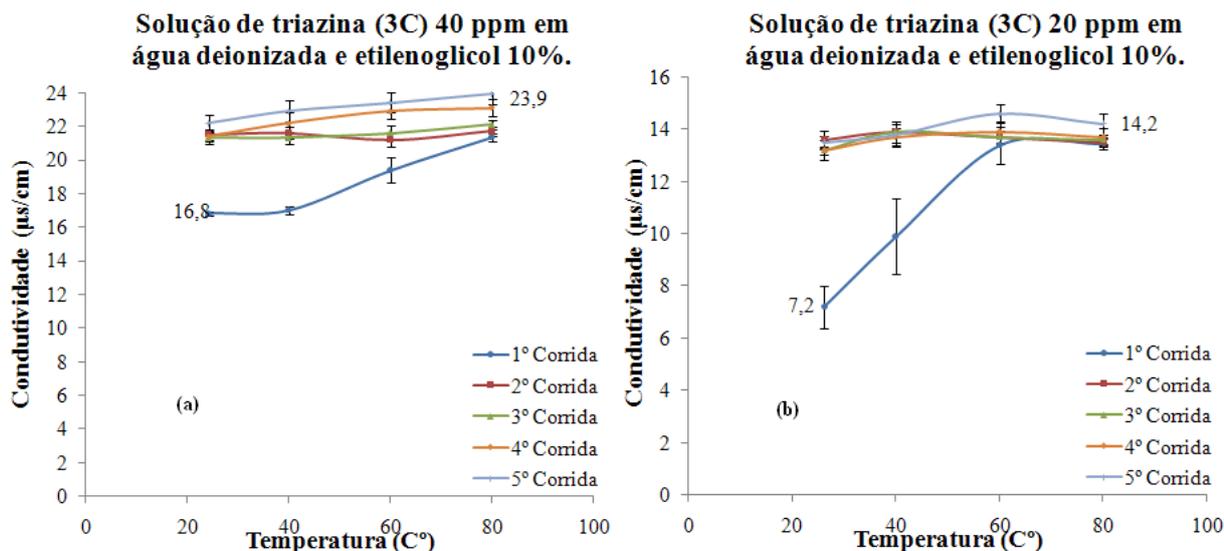
Analisando a formação das estruturas presentes, Figura 41, e considerando a sua interação com o solvente que no caso é etileno glicol, uma molécula polar, podemos confirmar que a molécula de triazinana contendo três átomos de carbono na sua ramificação é mais polarizável do que a 2C, pois sofre uma maior interação com o solvente. Essa interação, forças de atração intermolecular, aumenta a polarizabilidade da molécula reduzindo a mobilidade iônica. Este resultado pode justificar o fato dessa molécula, triazinana 3C, apresentar uma faixa de condutividade mais estreita, tendo seu valor máximo menor.

Nas soluções seguintes, concentrações de 80 ppm, 60 ppm, 40 ppm e 20 ppm de triazina (3C) repete-se o mesmo comportamento da solução de 100 ppm de triazina (3C) com um aumento significativo de condutividade na primeira corrida.

Estes comportamentos podem ser observados nas Figuras de 42 (a) e (b) e 43 (a) e (b).

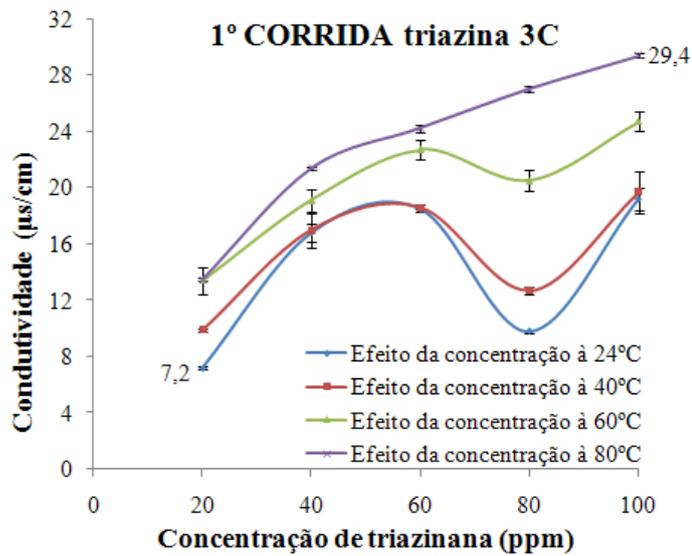


**Figura 42:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) nas temperaturas de  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ , para solução de triazina (3C) nas concentrações de 80 ppm e 60 ppm.

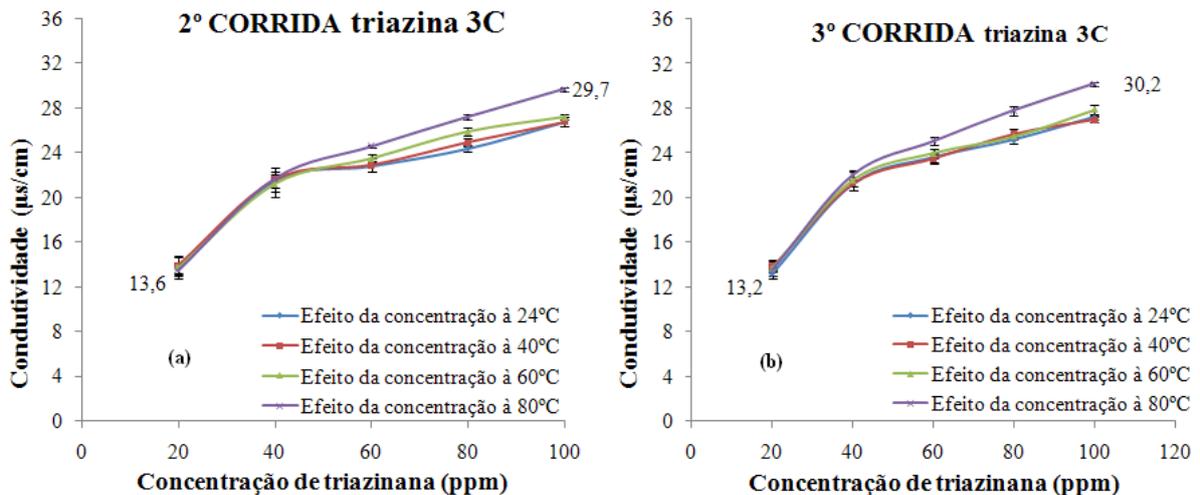


**Figura 43:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) nas temperaturas de  $40^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ , para solução de triazina (3C) nas concentrações de 40 ppm e 20 ppm.

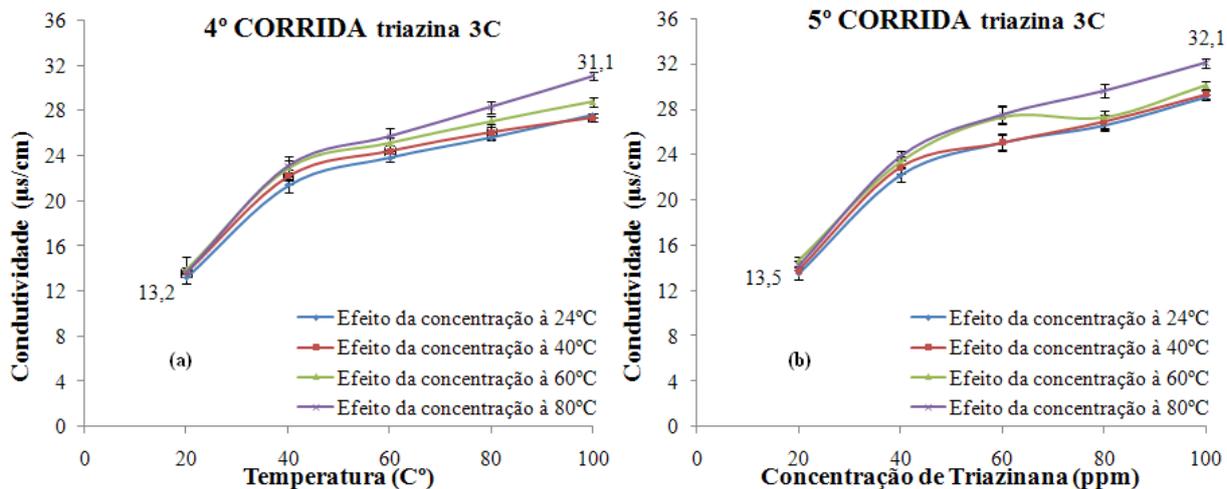
A Figura 44 apresenta o efeito da concentração de triazinana na condutividade das amostras para diferentes temperaturas, para primeira corrida. As demais corridas são apresentadas nas Figuras 45 (a) e (b) e 46 (a) e (b). Observa-se que a condutividade aumenta com a concentração de triazinana até a concentração de 80 ppm. Entretanto, esse aumento não foi linear, apresentado uma descontinuidade, diminuição da condutividade, quando a concentração da amostra é de 80 ppm. Esse efeito desaparece na quinta corrida. Em relação à temperatura, observa-se um aumento da condutividade conforme esperado. É interessante observar que os valores de condutividade de todas as amostras da triazinana 3C são em média inferiores aos apresentados pela amostra triazinana 2C.



**Figura 44:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) nas concentrações de triazinana de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm na primeira corrida.

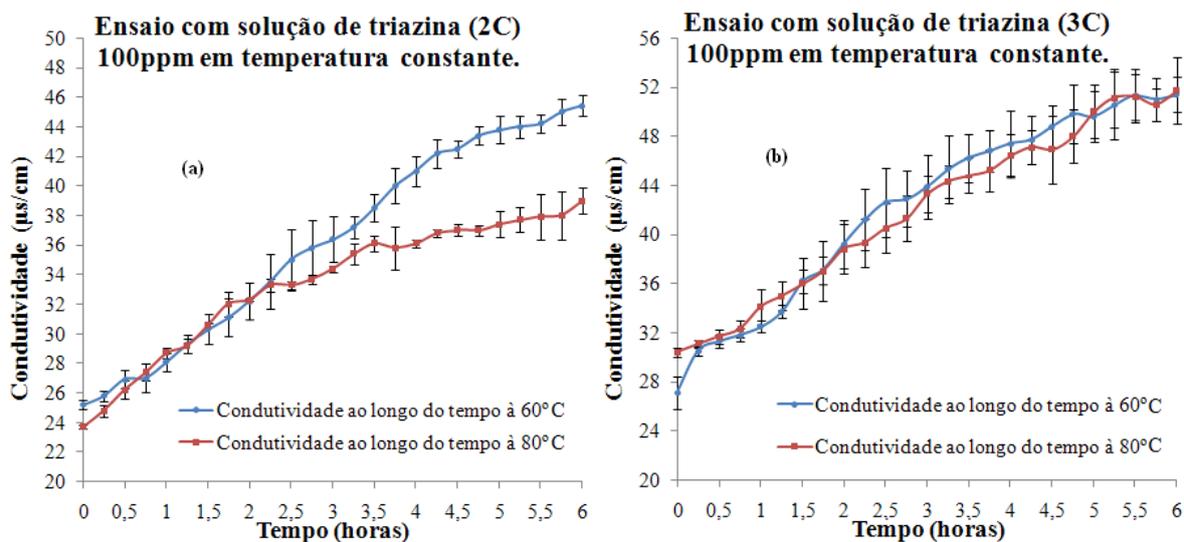


**Figura 45:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) nas concentrações de triazinana de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm na segunda corrida (a) e terceira corrida (b).



**Figura 46:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ ) nas concentrações de triazinana de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm e 100 ppm na quarta corrida (a) e quinta corrida (b).

Para confirmar que o aumento da condutividade, observado em todos os ensaios anteriores, não está associado à degradação da molécula, realizou-se com as duas triazinanas: 1,3,5-tris(2-hidroxiethyl)-hexahidro-s-triazina (2C) e 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (3C), um ensaio de condutividade à temperatura constante (60°C e 80°C) durante 6 horas, realizando leituras de condutividade a cada 15 minutos (Figura 47).



**Figura 47:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ ) nas temperaturas de 60°C e 80°C e concentração de 100 ppm: (a) para triazinana (2C) e (b) para triazinana (3C).

Neste ensaio sob temperatura e agitação constantes pode-se verificar um aumento quase linear da condutividade ao longo do tempo de ensaio, aumento de condutividade este atribuído a uma maior solubilização da molécula de triazina e equilíbrio da mesma com as condições de aquecimento e agitação fornecida pelo sistema. E como não é observado nenhum aumento discrepante entre pontos de medição da condutividade, indica que as moléculas de triazinana (2C e 3C) não sofrem degradação.

A variação da condutividade com o tempo de ensaio para os padrões isotérmicos de 60°C e 80°C, para triazina 2C, são apresentados na Figuras 47 (a) e (b). É interessante observar que a condutividade aumenta com o tempo, não sendo atingido um equilíbrio. Observou-se também que os valores de condutividade são praticamente idênticos até o tempo de 2,5h. A partir desse tempo, observa-se que a condutividade da amostra a 60°C é superior a amostra a 80°C, na Figura 47 (a). Entretanto, para triazinana 3C, observou-se que os valores de condutividade a 60°C e 80°C são praticamente idênticos em todo intervalo de tempo.

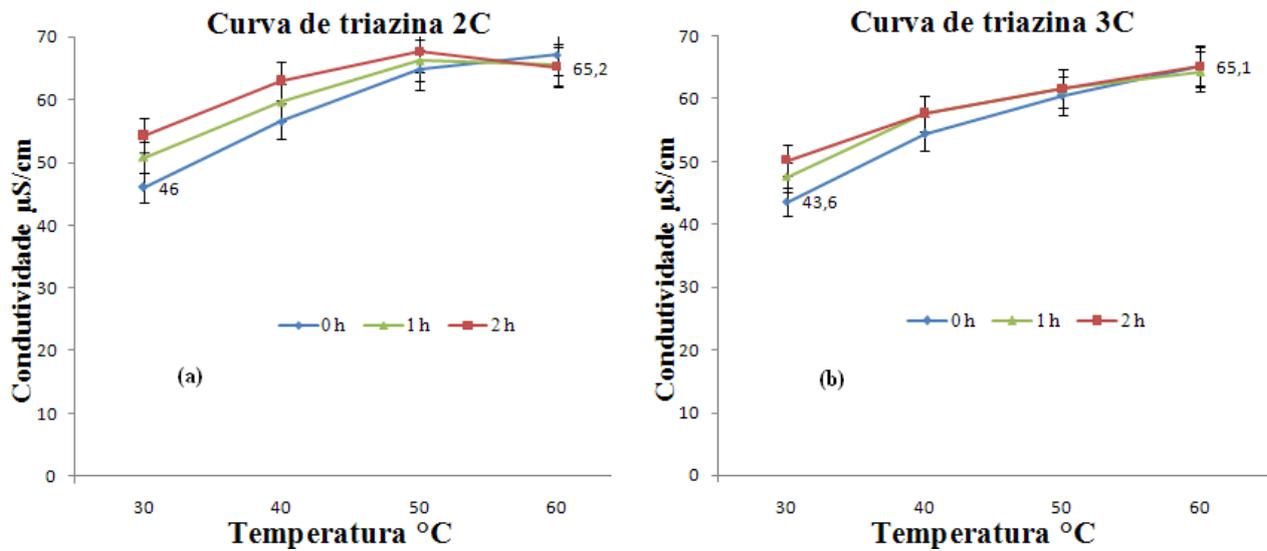
## 5.2 Resultados obtidos na unidade piloto

Os ensaios realizados na escala piloto foram realizados sob bombeamento (bomba para recircular a solução de triazina) e agitação constantes ajustadas para 1000 rpm, o solvente utilizado foi água filtrada com 10 % de etileno glicol e o volume total de triazina utilizado foi 90 litros. Foram testadas as duas triazinas: 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina (2C) e 1,3,5-tris(2-hidroxipropil)-hexahidro-s-triazina (3C) ambas na concentração de 100 ppm e nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C, as amostras foram submetidas a cada temperatura por 2 horas, com medições de condutividade no início (tempo 0h) meio (tempo 1h) e final (tempo 2h) de exposição a cada temperatura.

A Figura 48 (a) mostra a variação da condutividade com temperatura para a triazinana de 2C. Observou-se que o aumento na condutividade, variando de 46  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 65,2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . com aumentos de condutividade durante as 2 horas de ensaio em cada temperatura, indicando uma possível estabilização a 60°C. Observe que esses valores de condutividade são muito superiores aos observados nos ensaios de bancada. Esta diferença pode ser atribuída ao efeito de mistura produzida pela agitação da unidade piloto. Esses resultados também sugere que a triazinana não degrada sob essas condições de processo.

O comportamento da triazina de 3C (Figura 48 (b)) foi análogo ao da triazina de 2C o aumento na condutividade iniciou em 43,6  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e terminou em 65,1 com aumento total de 21,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  caracterizando que esta molécula também não sofreu degradação nas condições submetidas.

Os resultados destes ensaios podem ser observados na Figura de 48 (a) e (b) a seguir.

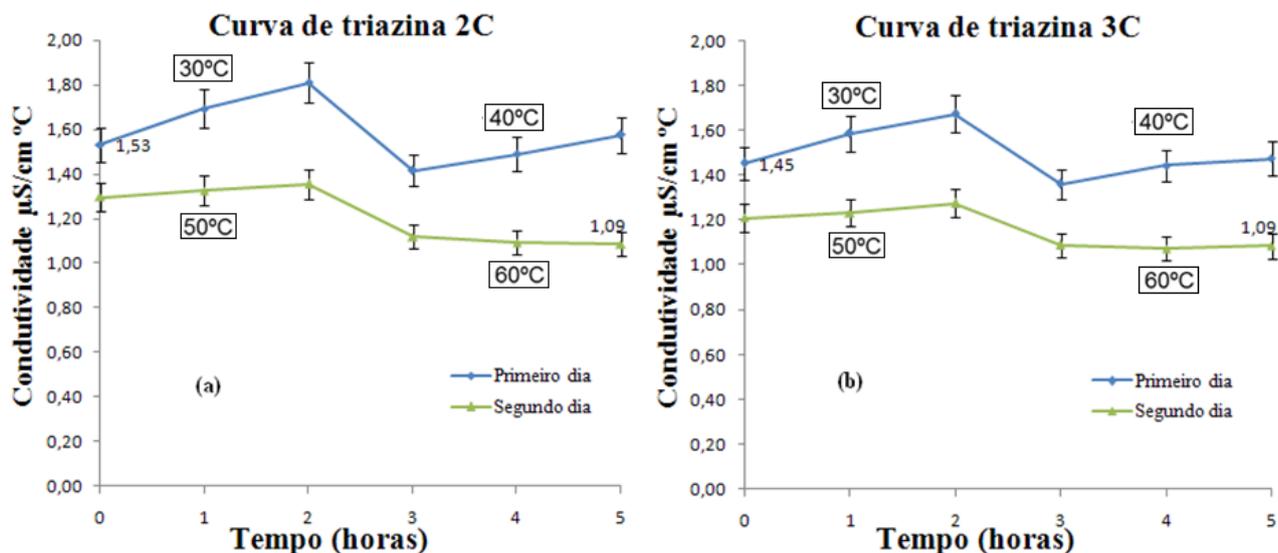


**Figura 48:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) com a temperatura na unidade piloto na concentração de 100 ppm.: (a) triazinana (2C) e (b) triazinana (3C)

Observamos durante a realização dos experimentos que o fator tempo exerce importante influência nos padrões de condutividade de ambas as triazinanas, 2C e 3C. Para explorar melhor esse efeito traçou-se outro gráfico com os resultados da unidade no qual dividiu a condutividade medida pela temperatura a qual a mesma foi submetida, eliminando o fator temperatura e traçando o gráfico Condutividade versus tempo.

Os resultados obtidos nesta nova curva esta apresentado na Figura 49. Nos gráficos da condutividade versus tempo pode-se observar mais claramente o aumento suave da condutividade ao decorrer do ensaio principalmente no primeiro dia (30°C e 40°C), no segundo dia (50°C e 60°C) é possível observar uma tendência de estabilização.

Os resultados destes ensaios podem ser observados nas Figuras de 49 (a) e (b).



**Figura 49:** Resultados de condutividade ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ao longo do tempo (horas), para o ensaio na unidade piloto com a triazinana (2C) (a) e (3C) (b) nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C e 60°C e concentração de 100 ppm.

Nos ensaios propostos para unidade piloto, ensaios que visaram simular condições de campo, pode-se perceber a tendência natural das triazinanas em sofrer aumento de condutividade quando submetidas a elevações térmicas e bombeamento, comportamento este justificado por uma maior solubilidade das moléculas no solvente e um novo equilíbrio assumido pela solução frente às mudanças na solução fornecida pelas novas temperaturas que a mesma está exposta.

Está tendência natural de aumento de condutividade tende a estabilizar após um longo período de exposição a temperatura e ao bombeamento elevando a importância de outro fator que tem forte influencia no ensaio que é o tempo de residência.

Percebeu-se nos gráficos que as triazinanas obedecem uma tendência de aumento na condutividade praticamente linear em curtos períodos de ensaio e após passar o curto período de ensaio entre 2 a 8 horas a tendência é a queda ou estabilização da condutividade, percebido no segundo dia de ensaio na unidade.

Os ensaios propostos na bancada servem para confirmar a tendência natural de aumento da condutividade das triazinanas quando a solução é exposta a elevações térmicas e agitação constante. Resultados estes que reforçam os dados obtidos na unidade no que tangem os fatores de temperatura e cisalhamento em curtos períodos de ensaio, pois os ensaios na bancada são relativamente rápidos em relação aos ensaios na unidade.

## 6. CONCLUSÃO

Dos resultados de bancada e da unidade piloto podemos extrair as seguintes conclusões:

No que tange os projetos de concepção de engenharia, foi possível vivenciar a experiência da construção de uma unidade piloto que fosse capaz de, a partir de experimentos realizados em escala de laboratório de bancada, processar, confrontar, reproduzir e simular condições operacionais mais próximas das condições de processo em que os fluidos usados como sequestrantes de  $H_2S$  são submetidos em escala industrial.

Considerando as características específicas das espécies químicas envolvidas no sequestro de  $H_2S$ , nesse caso, as triazinanas 1,3,5-tris(hidroxi)etil hexa-hidro-s-triazina (comercial) e a 1,3,5-tris(hidroxi)propil hexa-hidro-s-triazina (sintetizada em laboratório); na busca por processos de medição cada vez mais rápidos e precisos, optou-se por desenvolver uma metodologia de análise para o monitoramento dessas espécies, utilizando como variável de medição a condutividade das amostras em tempo real. Para isso, nessa dissertação foi desenvolvido também, todo processo de aquisição através de software para aquisição de dados e controle de temperatura da unidade piloto.

Com base em estudos preliminares e nos resultados experimentais obtidos em laboratório, a solução aquosa de etileno glicol 10% foi selecionada para uso como solvente. Os resultados preliminares realizados em bancada, com essa solução mostrou que o uso da mistura etileno glicol 10 % não afeta de modo significativo a condutividade das triazinanas, podendo ser utilizado como solvente para o monitoramento da condutividade desses sequestrantes.

Os experimentos realizados mostraram que os padrões de condutividade obtidos em ensaios de bancada e na escala piloto são bastante distintos. Os resultados obtidos na escala piloto são muito superiores aos encontrados em bancada (5 corridas), a saber: 65,1  $\mu S/cm$  (2C) e 65,1  $\mu S/cm$  (3C) e 45,5  $\mu S/cm$  (2C) e 32,1  $\mu S/cm$  (3C) respectivamente. Esse resultado é atribuído ao efeito de dispersão e mistura intensa promovida pela unidade piloto, que esse não se consegue em ensaio de bancada. O efeito da agitação na dispersão da mistura, promovido na unidade piloto, permite minimizar as diferenças obtidas nos resultados de condutividade, diferentemente dos observados nos ensaios de banca.

Os resultados mostraram que os valores de condutividade são fortemente afetados pelo tempo de processamento, sendo mais evidentes suas diferenças nos ensaios de bancada. Em escala piloto, esses efeitos são compensados pelo elevado processo de mistura e ajudado pelo maior controle do tempo de residência da unidade. Isso justifica os resultados mais precisos e elevados de condutividade obtidos em escala piloto. Esse resultado justifica a grande dificuldade em se transportar resultados obtidos em escala de bancada para uma análise mais criteriosa dos efeitos em escalas industriais, uma vez que outras variáveis de processo devem ser levadas em consideração, tais como a agitação, a velocidade de escoamento, turbulência e tipo de troca térmica dentre outras possíveis.

Os resultados do monitoramento da condutividade das amostras permitiram verificar que as triazinanas estudadas 1,3,5-tris(hidroxietil) hexa-hidro-s-triazina (comercial) e a 1,3,5-tris(hidroxipropil) hexa-hidro-s-triazina (sintetizada em laboratório) não sofrem degradação sob as condições de processos as quais foram submetidas, seja nos ensaios de bancada ou na escala piloto.

Este trabalho permitiu desenvolver uma metodologia para monitorar a condutividade das amostras e permitirá construir a partir desses resultados um padrão para controlar e monitorar possíveis degradações e reações em tempo real.

### **Sugestões para trabalhos futuros:**

I – Avaliação da condutividade com o tempo de residência em temperaturas mais elevadas 80°C a 120°C e mais baixas, 20°C a 5°C, temperaturas de processamento;

II- Implementar no software o monitoramento da condutividade;

III- Testar o efeito do tempo de exposição na unidade, exemplo: realizar um plano de ensaio e repeti-lo cinco dias seguidos;

IV - Caracterizar a solução de triazinana submetida aos ensaios na unidade, no início, meio e final do ensaio;

V- Realizar o monitoramento de sequestro utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  na unidade com as duas triazinanas;

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DUAILEJ, Y. K.; AL-MUTAIRI, S. H.; AL-HUMAIDAN, A. Y. Evaluation of Triazine-Based H<sub>2</sub>S Scavengers for Stimulation Treatments. Society of Petroleum Engineers, SPE 136915, Abril 2010. Pag.1-16.

AL-HUMAIDAN, A. Y.; NAR-EL-DIN, H. A. Optimization of Hydrogen Sulfide Scavengers Used During Well Stimulation. Society of Petroleum Engineers, SPE 50765, Fevereiro 1999. 1-13.

ALVISI P. P., Nota sobre a seleção do aço para serviço com H<sub>2</sub>S, Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 6, n. 4, p. 192-200, abr.-jun. 2010.

ALMEIDA, E. S. C., FREIRE, M. G. M., RABELO, S. K. L. Avaliação dos efeitos da presença de bactérias redutoras de sulfato em linhas de produção de petróleo na bacia de Campos. Perspectivas online, volume 3, número 10, 2009.

AMOS, M. K. MOHAMMED, I. A. and YARO S. A. Sulphide Scavengers in Oil and Gas Industry – A Review, NAFTA 61 (2) 85-92 (2010).

ATKINS P. & JONES L. Princípios de Química – Questionando a vida moderna e o meio ambiente., Ed Bookman, 5ª edição, 2012.

AZEVEDO, A. D. P.; SIMÕES, J. C.; FERREIRA, R.; LAMEU, D.; ELIAS, W. F. Eliminação de H<sub>2</sub>S (sulfeto) dos esgotos de Pereira Barreto – SP. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 1999, p. 182-191.

BAKKE, J. M., BUHAUG J. and RIHA J., “Hydrolysis of 1,3,5-Tris(2-hydroxyethyl)hexahydro-s-triazine and Its Reaction with H<sub>2</sub>S”, Ind. Eng. Chem. Res. 40, 6051-6054, 2001.

COELHO, N. M. A. Filtro a base de nano fibras de carbono para sequestro de enxofre em efluentes gasosos ricos em H<sub>2</sub>S. 107 p. ; Dissertação (Mestrado em Meteorologia) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, Orientador : Dr. Ricardo Vieira. 2009.

CARDOSO, A. A.; PITOMBO, L. R. M.; Contribuição dos compostos reduzidos de enxofre no balanço global do estoque de enxofre ambiental. Quim. Nova, No. 15, pag. 219, 1992.

CASTILLO, M., YASMIN, A., ELENA, A. M. and ALFREDO, V. H<sub>2</sub>S Scavengers, Corrosion Inhibitors, Asphaltene Dispersants: Are They Compatible to Minimize Corrosion in Gas Treating Systems NACE, 2001, N.01322.

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

FERRO, F., TEIXEIRA, P. Os desafios do Pré-Sal – Brasília : Câmara dos Deputados, Edições Câmara, (Série cadernos de altos estudos ; n. 5) p. 78 – 2009.

FILHO, J. M. Estudo da fase térmica do processo Claus utilizando fluido dinâmico computacional. 76p; Dissertação (Mestrado) Escola politécnica da universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, 2004.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A. A. Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. Rev. Virtual Quim., v. 6, p. 293-309, 2014.

FURTADO, A. T. Pré-sal, Desenvolvimento Industrial e Inovação, Revista Paranaense de desenvolvimento, Curitiba, v.34, n.125, p.79-100, jul./dez. 2013.

GARRETT, R. L. et al. Chemical Scavengers for Sulfides in Water-Base Drilling Fluids. Society of Petroleum Engineers, SPE 7499, p.787-796. Junho 1979.

GRAHAME, N. T.; RON, M. The Laboratory Evaluation and Optimization of Hydrogen Sulphide Scavengers Using Sulphur Specific Flame Photometric GasChromatography. Society of Petroleum Engineers, SPE 140401, 13 Abril 2011.

GRAHAME T.N, PRINCE, P., MATHERLY, R., PONNAPATI, R., TOMPKINS R. and VAITHILINGAM, P. Identification of the Molecular Species Responsible for the Initiation of Amorphous Dithiazine Formation in Laboratory Studies of 1,3,5-Tris (hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine as a Hydrogen Sulfide Scavenger, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 11613–11617, 2012..

HAUMANN B.F. Tools: Hidrogenation, interesterification. Inform. 5(6): 672 – 678, 1994.

HARDT, J. F. Processo Claus modificado. Curso básico de recuperação de enxofre. PETROBRÁS/ SEREC/ CEN-SUD: Rio de Janeiro, 1991.

HYNE, J. B.; GOAR, B. G. The Claus revisited part 1. Sulphur, Londres, n, 245, p. 39 -41 julho-agosto, 1996

JONES, D. S. J. & PUJADÓ, P. R. Handbook of Petroleum Processing. Springer Science, 2ª Ed., The Netherlands, 2008.

KOHL, A. L. & NIELSEN, R. Sulfur Dioxide Removal. In: Gas Purification. Houston/ Texas, 5th ed., Gulf Publishing Company, Book Division, 1997.

LINS, E., MACIEL, F. JUCA, J., BRITO, A. & ALVES, I. AVALIAÇÃO DA INSALUBRIDADE CAUSADA PELO BIOGÁS DE UM ATEO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005.

LUCCHESI, C. F. PETRÓLEO. ESTUDOS AVANÇADOS 12 (33), 1998.

MADSEN, H. T. Investigation of Fouling Formation during H<sub>2</sub>S Scavenging with 1,3,5-tri-(2-hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine, Dissertação de mestrado – Esbjerg Institute of Technology – Aalborg University. Orientação: Erik G. Soegaard, Date of hand in: 6/6-2011.

MAGALHÃES, A. A. O. & BONFIM, A. L. C. Pré-Qualificação de Sequestrantes de H<sub>2</sub>S para injeção em Poços de Petróleo. INTERCORR. Fortaleza, Ceará: ABRACO. 2010.

MAINER, F. B., TAVARES S. S. M., SANDRES, G. C. Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial. Anais do 8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cusco, 2007.

MAINIER, F. B. & ROCHA, A. A. H<sub>2</sub>S: Novas rotas de remoção química e recuperação de enxofre. Anais: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro, Junho, 2003.

MAINIER, F. B. & MONTEIRO, E. D. O Sulfureto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o meio ambiente. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia. 2005.

MAINIER, F. B. & RODRIGUEZ, M. R. H<sub>2</sub>S: um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza. Anais: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo, Instituto Brasileiro de Petróleo, 16 a 20 de outubro, Rio de Janeiro, 12p, 1994.

MARTINS, C. R. & ANDRADE, J. B. Química atmosférica do enxofre: emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. Quim. Nova, Vol. 25, No. 2, 259-272, 2002.

MELLO, P. D. A., Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado. 2007. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria.

MMA. Resolução CONAMA 382, de 26 de dezembro de 2006. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codleg=520>, Acesso em: Julho, 2015.

NAGL, G.J. Removing H<sub>2</sub>S from Gas Streams. Hydrocarbon Engineering, 6, 35-38, 2001.

NARS-EL-DIN, H. A. KELKAR, S. K. and SAMUEL, M. Development and Field Application of a New Hydrogen Sulfide Scavenger for Acidizing Sour-Water Injectors. Society of Petroleum Engineers, SPE 106442, Fevereiro 2007. p.2-10.

OWENS, T. R. And CLARK, P. D., "Removing H<sub>2</sub>S and mercaptans", ASRL quarterly bulletin No 155 Vol. XLVII No 3, pag 1 – 21, october – december 2010.

PETROBRAS. Infraestrutura: Novas reservas estão em estágio inicial de exploração. Portal do Brasil, Brasília, 13 dez. 2011. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/pre-sal/novas-reservas>>. Acesso em: maio, 2015.

PETROBRAS. Plano de negócios e gestão 2013-2017. Rio de Janeiro: Petrobras, 2013. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/estrategia-corporativa/plano-de-negocios/>>. Acesso em: maio, 2015.

PETROBRAS. Relacionamento com investidores. Disponível em: <http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/destaques-operacionais>. Acesso em: maio, 2015.

PETROBRAS. Atuação no pré-sal. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal/>. Acesso em: maio, 2015.

POLCK, D. G. Estudo cinético da hidrodessulfurização profunda de dibenzotiofeno e 4,6-dimetil dibenzotiofeno. Orientadores: Mônica Antunes Pereira de Silva, EQ/UFRJ e José Luiz Zotin, CENPES/PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

PORTELA, N.A., Estudo de sequestrantes de H<sub>2</sub>S em petróleo do estado do Espírito Santo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2011.

REIS, M. I. P.; ROMEIRO, G. A.; DAMASCENO, R.N.; SILVA, F. C.; FERREIRA, V. F. Síntese e Aplicações de 1,3,5-Triazinanas - Rev. Virtual Quim., 5 (2), 283-299, 2013.

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

SANDRES, G.C. & MAINER, F.B. Sistema de gestão integrado interno contra vazamentos acidentais de sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) em refinarias de petróleo. V Congresso Nacional de Excelência em Gestão 2009.

SHREVE, R. N. Indústrias de Processos Químicos. 4<sup>a</sup>. Rio de Janeiro, R. J.: Guanabara, 1997.

SILVA, I.M.C.B. Metodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. Ver. Virtual Quim. - Vol. 4 - nº - 1 73-82, 2012.

SOUZA, V. M. Estudo de Sequestrantes de H<sub>2</sub>S para Sistemas de Produção de Óleo e Gás. 107p. Dissertação (Mestrado em engenharia metalúrgica e de materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE. Orientação: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes 2012.

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

SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. John Wiley & Sons, 2001.

TELLES, P. C. S. Materiais para equipamentos de processo, Rio de Janeiro: Interciências, 1992.

THOMAS, J. E. Fundamento de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência Ed. 2, Rio de Janeiro, 2001.

TUNG, N. P.; HUNG, P. V.; TIEN, H. D. Study of Corrosion Control Effect of H<sub>2</sub>S Scavengers in Multiphase Systems. Society of Petroleum Engineers, SPE 65399, Fevereiro 1-7.2001.

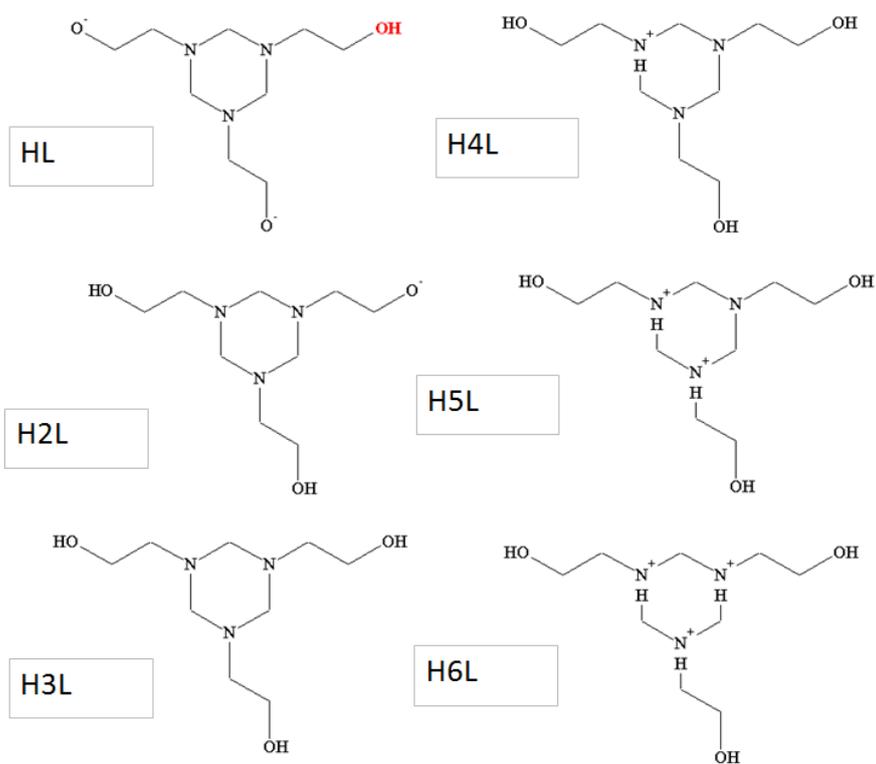
ULLER, V. C., Oportunidades e Desafios da Colocação de Óleos Brasileiros no Mercado Internacional: O Refino e o Mercado Norte-Americano de Combustíveis. 2007. Dissertacao de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

WALL B. H. Oil Industry, History.com, 2010, <http://www.history.com/topics/oil-industry>, Acesso em: Julho, 2015

## Apêndice A

Espécies presentes

Triaziana 2 C



### Triaziana 3 C

