
DETERMINAÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO EM GÁS NATURAL VIA CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO DE QUIMILUMINESCÊNCIA

Cleber B. da Costa

Márcia Guekezian

Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)

Resumo

O petróleo é uma mistura complexa de ocorrência natural, constituído por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Para a determinação da concentração das impurezas presentes no gás natural, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa. Este trabalho avaliou a concentração do sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é um dos contaminantes do gás natural, por meio da técnica analítica de cromatografia gasosa, em que se utilizou o detector de quimiluminescência de enxofre, e verificou que a concentração desta substância atende à norma de comercialização estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Palavras-chave: Gás natural. Cromatografia. Quimiluminescência.

1 INTRODUÇÃO

Embora a composição do petróleo possa variar de um campo produtor para outro, ele é formado principalmente por hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e naftênicos, além de possuir certa quantidade de moléculas orgânicas e inorgânicas.

O gás natural é encontrado em reservatórios subterrâneos, como resultado do craqueamento do petróleo ao longo de milhares de anos. Como se trata da fase gasosa do petróleo, a composição desse gás é variada e dependente de uma série de fatores naturais ligados à sua formação.

Para determinar a concentração das impurezas presentes no gás natural, pode-se utilizar como técnica a cromatografia gasosa. Trata-se de uma técnica analítica com ampla aplicação para a separação de misturas gasosas.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar a concentração do sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é um dos contaminantes de correntes gasosas do processo de refino e do gás natural, por meio da técnica analítica de cromatografia gasosa, em que se utilizou o detector de quimiluminescência de enxofre, e verificar se a concentração dessa substância atende à norma de comercialização estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

2 ASPECTOS GERAIS DO PETRÓLEO

Petróleo é uma palavra procedente do latim e significa “óleo de pedra”, ou seja, “óleo que vem da pedra”, o que se faz perceber que a origem da palavra já era conhecida pelos antigos gregos (FARIAS, 2008).

O petróleo pode ser definido como uma complexa mistura de ocorrência natural, constituído predominantemente por hidrocarbonetos e quantidades menores de compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (MELLO, 2008).

Em geral, o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, com odor característico, densidade relativa entre 0,8 e 1,0, e coloração que pode variar desde castanho-claro até o preto, passando por verde e marrom. As propriedades termodinâmicas e físicas dessa mistura dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas e das condições em que se encontram. Dependendo da proporção majoritária de hidrocarbonetos presente na composição, o petróleo se mostra mais adequado para a produção de um ou outro derivado (MOURA, 2008).

O petróleo é encontrado em grandes quantidades e em muitos lugares da crosta terrestre, sendo seu processo de formação espontâneo e originando-se a partir da decomposição de matéria orgânica depositada no fundo dos mares e lagos, onde sofre transformações físicas e químicas pela ação da temperatura, pressão e bactérias.

Essas transformações continuam ocorrendo em maior ou menor intensidade até o momento da descoberta da jazida e extração do petróleo, por isso é praticamente impossível obter amostras de petróleo com a mesma composição química, até mesmo sendo de um mesmo campo produtor.

O petróleo tem uma composição aproximada, e os hidrocarbonetos são responsáveis por mais de 80% de sua composição.

Pode ocorrer desde o metano até compostos com mais de 60 átomos de carbono, além de complexos organometálicos, sais, compostos sulfurados, nitrogenados, enxofre elementar e gases (MELO, 2007). A composição média do petróleo bruto pode ser observada na Tabela 1.

TABELA 1

Composição média do petróleo

Elemento	% (m/m)
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	11,0 a 14,0
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,10 a 2,0
Metais (Fe, Ni, V)	Até 0,3

Fonte: Moreira (2006).

O petróleo sofre variações nas propriedades de escoamento, o que reflete na diversidade de sua origem, sendo relevantes para o processo de refino a densidade, os tipos de hidrocarboneto presentes e o teor de enxofre. Pode ser denominado leve ou pesado em relação à quantidade de constituintes e à densidade relativa (MOREIRA, 2006).

3 ASPECTOS GERAIS DO GÁS NATURAL

O gás natural pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos leves encontrada no subsolo, e o metano tem uma participação superior a 80% em volume. Entretanto,

sua composição pode variar de forma significativa, o que dependerá de vários fatores, principalmente os geológicos e os associados aos processamentos (CONFORT, 2006).

Em se tratando de um produto de origem geológica, o gás natural, assim como o petróleo, terá a composição alterada conforme a origem. Porém, é possível estabelecer uma composição aproximada. A composição aproximada do gás natural pode ser observada na Tabela 2.

TABELA 2

Composição aproximada do gás natural

Composto	Fórmula	% em volume
Metano	CH ₄	> 85
Etano	C ₂ H ₆	3 a 8
Propano	C ₃ H ₈	1 a 2
Butano	C ₄ H ₁₀	< 1
Pentano	C ₅ H ₁₂	< 1
Dióxido de carbono	CO ₂	1 a 2
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	< 1
Nitrogênio	N ₂	1 a 5

Fonte: Pantoja (2009).

Todos os depósitos de petróleo possuem gás natural, mas nem todos os depósitos de gás natural têm petróleo. Nos depósitos onde há petróleo e gás, é possível classificar o gás quanto ao seu estado de origem em “gás associado” e “não associado”, ou seja, o “gás associado” é aquele existente nos reservatórios em que há predominância do óleo, e o gás é separado durante o processo de produção como subproduto.

O “gás não associado” é aquele existente nos reservatórios em que há predominância de gás, o qual será extraído como produto principal, e o óleo será um subproduto (BISPO, 2011).

O conteúdo energético do gás é o que presume sua qualidade, a qual está associada à composição dele. Quanto maior a quantidade de hidrocarbonetos pesados, ou seja, com maior cadeia carbônica, maior o poder calorífico do gás, que, por sua vez, é medido em unidade térmica britânica (BTU). O valor do gás natural é calculado pelo teor de BTU, em que um BTU é a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma libra de água de um grau Celsius à pressão atmosférica.

Dependendo de seu conteúdo, o gás natural pode ser considerado um gás rico quando há grande quantidade de hidrocarbonetos pesados ou pobre quando há ausência de hidrocarbonetos pesados.

4 CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia é uma das ferramentas analíticas mais poderosas de que dispomos atualmente tanto no laboratório como no processo. É possível determinar vários componentes de uma amostra por meio de um cromatógrafo, desde que suas propriedades físicas e químicas sejam conhecidas previamente, destacando-se da maioria dos analisadores que são dedicados à análise quantitativa de um único componente ou parâmetro (COHN, 2006).

A cromatografia gasosa tem ampla aplicação, versatilidade e extrema sensibilidade, sendo uma técnica analítica com grande poder de resolução, o que torna possível a identificação e quantificação de várias substâncias em uma mesma amostra.

A sensibilidade da cromatografia gasosa é um dos principais motivos de sua grande utilização, e, dependendo do tipo de substância e do detector que está sendo utilizado, é possível detectar cerca de 10^{-12} g. Essa técnica deve ser utilizada para análise de substâncias voláteis e estáveis termicamente, pois, caso contrário, será necessário formar um derivado com tais características, o que nem sempre é viável (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

A cromatografia pode ser definida como um método físico de separação, em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma das quais é estacionária e de grande área, e a outra, um fluido que passa através da primeira (CIOLA, 1973). As separações fundamentam-se na distribuição seletiva dos diferentes componentes de uma amostra entre duas fases: uma móvel e a outra estacionária constituída por um sólido ou um líquido não volátil (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

4.1 Quimiluminescência de enxofre para cromatografia gasosa

A aplicação da quimiluminescência à química analítica é pequena por causa da quantidade de reações químicas que produzem tal fenômeno, limitando o método a um número relativamente pequeno de espécies. Ainda assim, os compostos que reagem são componentes importantes para serem determinados.

A quimiluminescência se baseia na liberação de energia de uma espécie excitada que é formada no decorrer de uma reação química. Essa espécie excitada é o produto de uma reação entre um reagente apropriado e o analito de interesse (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O princípio de funcionamento do detector de quimiluminescência de enxofre acontece da seguinte forma: o efluente da coluna cromatográfica reage no queimador e sofre combustão em uma chama formada por uma mistura de oxigênio (O_2) e hidro-

gênio (H_2). No queimador, o monóxido de enxofre (SO) formado por meio da reação de combustão do analito é coletado por uma sonda de cerâmica de alta pureza em linha com uma bomba de vácuo e direcionado à câmara de reação.

O gerador de O_3 produz excesso deste através da descarga de alta voltagem na corrente de O_2 . O O_3 reage com o SO na câmara de reação, e essa reação é responsável pela formação de dióxido de enxofre (SO_2) eletronicamente excitado, que retorna ao estado fundamental com emissão de luz nas regiões azul e ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético, conforme equações das reações 1 e 2.



A luz produzida na reação é detectada seletivamente com filtro UV em um comprimento de onda de 225 a 250 nm e tubo fotomultiplicador sensível ao azul. O sinal é amplificado pelo sistema de dados com produção de pico cromatográfico (AFONSO; PEREIRA, 2010; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1998).

5 PARTE EXPERIMENTAL

Os equipamentos, acessórios e reagentes utilizados para a realização desta análise são descritos a seguir.

5.1 Equipamentos e acessórios

Para a realização das medições, utilizou-se um cromatógrafo a gás Sievers, modelo 355, equipado com detector de quimiluminescência de enxofre. Como fase estacionária, utilizaram-se uma coluna cromatográfica apolar CP-SIL 5CB (60 m x $530 \cdot 10^{-6}$ m x $5 \cdot 10^{-6}$ m) da Agilent e o *software* Star para tratamento de dados.

Utilizaram-se válvula de injeção automática Valco® de seis vias e alça de amostragem de 200 μ L. Foram utilizados os seguintes gases auxiliares: He 5.0 analítico como gás de arraste, H_2 5.0 analítico e ar sintético 5.0 FID como gases de chama para o queimador.

5.2 Reagentes

Foram utilizados sulfeto de hidrogênio 99,5% e metano 99,995% de pureza e de procedência Matheson.

6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento adotado para a preparação dos padrões gasosos de referência é descrito a seguir.

6.1 Preparo dos padrões gasosos de referência

Para o preparo do padrão de referência de $60,83 \text{ mg.m}^{-3}$ de H_2S , pesou-se, na balança analítica com auxílio de uma ampola de vidro, $0,277 \text{ g}$ de H_2S , que foi transferido para um cilindro de alumínio modelo ALS. Depois, pesaram-se diretamente no cilindro, por meio da balança de solo, $3245,0 \text{ g}$ de CH_4 que, posteriormente, foram homogeneizados.

Para a preparação do padrão de referência de $1,60 \text{ mg.m}^{-3}$ de H_2S , retirou-se uma alíquota de $81,22 \text{ g}$ do padrão de $60,83 \text{ mg.m}^{-3}$ de H_2S e completou-se a massa com $3173,78 \text{ g}$ de CH_4 . Depois, o preparo foi homogeneizado. Para a preparação do padrão de referência de $3,11 \text{ mg.m}^{-3}$ de H_2S , retirou-se uma alíquota de $163,9 \text{ g}$ do padrão de $60,83 \text{ mg.m}^{-3}$ de H_2S e completou-se a massa com $3092,56 \text{ g}$ de CH_4 . Em seguida, o preparo foi homogeneizado. Para a preparação do padrão de referência de $6,14 \text{ mg.m}^{-3}$ de H_2S , retirou-se uma alíquota de $243,7 \text{ g}$ do padrão de $60,83 \text{ mg.m}^{-3}$ de H_2S e completou-se a massa com $3011,3 \text{ g}$ de CH_4 . Depois, o preparo foi homogeneizado.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o desenvolvimento do método e visando à determinação de H_2S em matriz de hidrocarbonetos, preparou-se o método mais adequado para a amostra em questão como: alça de amostragem, temperatura da válvula de injeção e tempo de análise do H_2S . Dessa forma, obtiveram-se a melhor resolução e a repetitividade entre as áreas das injeções. Essas variáveis foram consideradas e são descritas a seguir.

7.1 Alça de amostragem e temperatura da válvula de injeção

O detector de quimiluminescência de enxofre tem alta sensibilidade, e, por apresentar essa característica, foi necessário selecionar uma alça de amostragem de $200 \mu\text{L}$.

É importante escolher uma alça de amostragem adequada porque o volume de amostra que irá para o detector não deverá ser muito alto, visto que poderá saturar a coluna, prejudicando a resolução do cromatograma e provocando picos arredondados e mal definidos. Para garantir que o analito da amostra não reaja com a umidade presente no ar atmosférico ao percorrer o caminho até o detector, aqueceu-se a alça de amostragem conectada à válvula rotatória automática de seis vias a 130 °C – essa temperatura deverá ser sempre acima do ponto de ebulição da água. Adotou-se esse procedimento porque a umidade do ar poderia reagir com o H₂S da amostra e formar ácido sulfídrico (H₂S_(aq)), que, por sua vez, diminuiria a concentração do analito até sua chegada ao detector e também resultaria em variações nas áreas dos picos.

7.2 Tempo de análise do H₂S

O tempo de análise está relacionado à interação do analito com a fase estacionária, já que uma maior ou menor interação resultará em um maior ou menor tempo de análise. Além dessa interação, as variáveis temperatura do forno e velocidade linear do gás de arraste resultaram em um tempo de análise de dois minutos para esse método, o que permitiu a realização de aproximadamente 30 determinações por hora.

Injetaram-se cada um dos três padrões e a amostra para que se pudessem obter as respectivas áreas e assim verificar se os dados obtidos apresentavam tendências, ou seja, se as áreas estavam tendo acréscimos ou decréscimos no valor esperado.

As áreas não apresentaram tendências, visto que os dados obtidos eram suficientes para perceber tal fenômeno, e, por isso, decidiu-se não efetuar mais injeções, obtendo sete áreas de cada padrão de referência e da amostra e suas respectivas médias, conforme se observa na Tabela 3.

TABELA 3

Áreas obtidas dos padrões gasosos de referência e da amostra

Padrões de H ₂ S	1,60 mg.m ⁻³	3,11 mg.m ⁻³	6,14 mg.m ⁻³	Amostra
Área 1	77983	160375	320483	120833
Área 2	77394	159029	319484	119039
Área 3	78233	161946	320884	120822
Área 4	77134	160333	321710	119937
Área 5	78430	159756	319455	121983
Área 6	77304	160846	318992	120383
Área 7	78093	160844	320116	120393
Média	77796	160447	320146	120484

Fonte: Elaborada pelos autores.

Observa-se que o método apresentou grande sensibilidade, pois o coeficiente angular da reta indica um valor elevado, o que permite perceber que, por meio de pequenas variações na concentração, obtêm-se grandes variações nas áreas medidas, possibilitando a diferenciação de concentrações próximas.

O estudo da curva analítica permite verificar que o detector possui uma relação linear na faixa em que se trabalhou, porque a área é proporcional à concentração do analito, já que o coeficiente de correlação (R^2) fornece a informação relativa a esse aumento proporcional, evidenciado por apresentar o valor de 0,9999, conforme se observa no Gráfico 1.

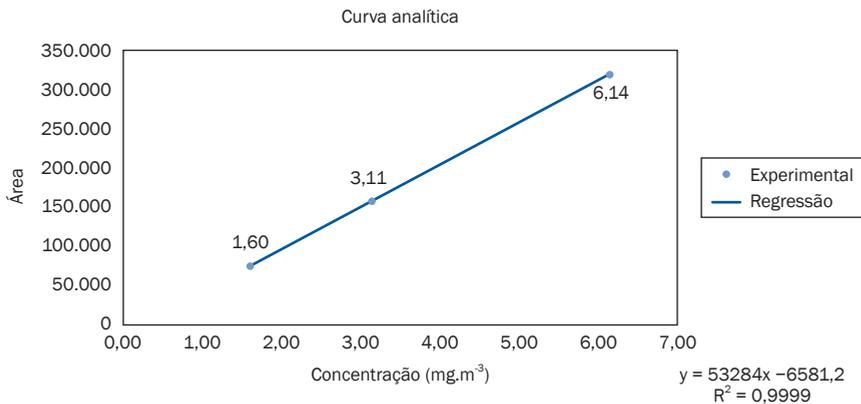


Gráfico 1 Correlação linear entre a variação das áreas e a concentração do H₂S

Fonte: Elaborado pelos autores.

Sabendo que y é a média das áreas obtidas da amostra, a concentração de H₂S na amostra de gás natural foi calculada pela equação da curva analítica que tem a seguinte expressão: $A = 53284 \cdot C_{H_2S} - 6581,2$. Substituindo os valores na equação, obtêm-se 2,38 mg.m⁻³ de H₂S na amostra de gás natural.

8 CONCLUSÃO

Neste trabalho, adotou-se a técnica analítica por cromatografia gasosa, em que se utilizou um detector de quimiluminescência de enxofre para identificar e quantificar compostos sulfurados, os quais são prejudiciais às pessoas por causa do alto grau de toxicidade e também ao meio ambiente por causa da influência na formação de chuvas ácidas.

O método por cromatografia gasosa com detector de quimiluminescência de enxofre para a determinação do H_2S em gás natural mostrou-se bastante eficiente para esta análise, permitindo identificar o composto devido à sua alta seletividade e quantificar de forma precisa e exata por causa de sua alta sensibilidade.

Dessa maneira, foi possível avaliar a concentração do H_2S presente na amostra de gás natural e confirmar que a concentração atende às normas estabelecidas para comercialização.

DETERMINATION OF HYDROGEN SULFIDE IN NATURAL GAS VIA GAS CHROMATOGRAPHY WITH QUIMILUMINESCÊNCIA DETECTION

Abstract

Oil is a complex mixture of naturally occurring, consisting of hydrocarbons and fewer of compounds containing sulfur, nitrogen, oxygen and metals. For the determination of the concentration of impurities in natural gas was used the technique of gas chromatography. This study evaluated the concentration of hydrogen sulfide (H_2S) which is a contaminant of the gas streams and refinery process gas through the analytical technique using gas chromatography with sulfur chemiluminescence detector and found that the concentration of the substance meets the marketing standard established by the National Petroleum Agency, Natural Gas and Biofuel (ANP).

Keywords: Natural gas. Chromatography. Chemiluminescence.

REFERÊNCIAS

AFONSO, J. C.; PEREIRA, K. S. Análise de compostos sulfurados em efluentes gasosos de refinaria de petróleo. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 33, n. 4, p. 957-963, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence*. Norma ASTM D 5504. West Conshohocken, PA: ASTM, 1998.

BISPO, L. H. O. *Análise composicional, poder calorífico superior e metodologia de cálculo de royalties do gás natural produzido no Campo de Rio Urucu, no Amazonas*. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências)—Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise instrumental*. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606 p.

- CIOLA, R. *Introdução à cromatografia em fase gasosa*. São Paulo: Edgar Blucher, 1973. 231 p.
- COHN, P. E. *Analísadores industriais: no processo, na área de utilidades, na supervisão da emissão de poluentes*. Rio de Janeiro: Interciência; IBP, 2006. 788 p.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 7. ed. Campinas: Editora Unicamp, 1997. 279 p.
- CONFORT, M. J. F. *Estocagem geológica de gás natural e seus aspectos técnicos e regulatórios internacionais*. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências)—Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- FARIAS R. F. *Introdução à química do petróleo*. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008. 106 p.
- MELLO, D. *Caracterização do resíduo sólido formado em motor automotivo a gasolina por meio de técnicas analíticas*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharias de Materiais)—Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.
- MELO, E. M. *Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)—Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.
- MOREIRA, F. S. *Alternativas tecnológicas para a maximização da produção de olefinas leves a partir de petróleos pesados*. 2006. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química com ênfase na área de petróleo e gás natural)—Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- MOURA, M. B. R. *Desasfaltação de resíduo de vácuo oriundo de petróleo pesado utilizando blendas de solventes*. 2008. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química com ênfase na área de petróleo e gás natural)—Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- PANTOJA, C. E. *Análise de viabilidade técnica e econômica de tecnologias de processamento de gás natural*. 2009. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais)—Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2009.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

Contato

Cleber B. da Costa
cleber@hotmail.com

Tramitação

Recebido em agosto de 2013.
Aprovado em março de 2015.