

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Dosímetro Condutimétrico, à Base de Polianilina, para Detecção de H_2S em Gás Natural em uma Célula de alta Pressão

AUTORES:

Hallyson Clebyson Fonsêca Maciel, Hugo Rafael Carvalho Damascena, Robson Fernandes de Farias, Jailson Vieira de Melo e João Paulo Félix da Silva

INSTITUIÇÃO:

UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Instituto de Química
Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59072-970, Natal - RN – Brasil

DOSÍMETRO CONDUTIMÉTRICO, À BASE DE POLIANILINA, PARA DETECÇÃO DE H₂S EM GÁS NATURAL EM UMA CÉLULA DE ALTA PRESSÃO

Abstract

The hydrogen sulfide, H₂S, is a serious contaminant of natural gas because, besides being toxic, can cause serious corrosion problems in metal structures constituents of both pipeline that transports over long distances as the engines that run on fuel. We study a conductometric device constructed based on polyaniline, a conducting polymer, such as dosimeter natural gas in high pressure. The dosimeter was made by synthesizing the polyaniline on a device connected to two nylon termination of graphite. The resistance measurements were made using an apparatus connected to the dosimeter located inside a cell at a pressure of 6 atm. Results of uv-visible spectroscopy and infrared showed a good formation of polymer on the surface of nylon. Resistivity measurements showed a linear increase in conductivity of the material depending on the number of exposures to hydrogen sulfide, indicating that the device made actually behaves as a dosimeter for H₂S in the studied conditions.

Keywords:

natural gas, hydrogen sulfide, polyaniline, polymers, conductor dosimeter.

Introdução

O gás natural é um combustível fóssil e fonte de energia não-renovável composto por uma mistura de hidrocarbonetos com a predominância do metano, do etano e do propano além de outros componentes como nitrogênio, enxofre, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, ácido clorídrico, entre outros (SCANDIFFIO, 2001).

É sabido que o gás natural pode conter certos componentes indesejáveis do ponto de vista de suas aplicações, os quais se encontrando em concentrações elevadas podem provocar corrosão e, conseqüentemente, um aumento dos gastos com manutenção em gasodutos e nos motores movidos a este combustível. Dentre esses componentes indesejáveis podemos citar o H₂S (sulfeto de hidrogênio) que, além de ser tóxico, é também bastante corrosivo (RODRIGUES, 2008).

A determinação quantitativa do H₂S pode ser feita através de métodos potenciométricos quando em solução ou na forma gasosa. Porém a forma mais eficiente é através de métodos cromatográficos. O uso desta técnica analítica torna o resultado bastante eficiente preciso, porém bastante caro devido o custo elevado dos equipamentos.

A polianilina é um polímero com propriedades elétricas e ópticas bastante interessantes. Na sua forma esmeraldina básica a polianilina é um pó isolante, porém quando exposta a substâncias ácidas forma um sal cuja condutividade pode se assemelhar à de alguns metais, em condições específicas. Baseando-se nesta observação, a polianilina pode ser aplicada tanto como material potencial para remoção de gás sulfídrico do gás natural, quanto para desenvolver dispositivos para aplicações analíticas deste gás.

Baseando-se nas características exposta acima, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de desenvolver condutimétrico para determinação de H₂S em gás natural, usando-se um dispositivo à base de polianilina. Um dosímetro possui um “efeito memória”, ou seja, possui um efeito acumulativo, assumindo em muitos casos caráter de descartável, já que sem interferência externa, não volta ao estado inicial. As análises foram realizadas numa célula com pressão de 6 atm.

Metodologia

Confecção dos dosímetros

O dosímetro foi desenvolvido introduzindo-se dois tarugos de grafite com diâmetro de 1,2 mm em uma peça de *nylon* com dimensões de 0,5x1,0x2,0cm. O grafite atravessou a peça de *nylon* e a separação entre os dois tarugos foi de 1,0 cm. A deposição da polianilina consistiu em mergulhar o dispositivo numa solução mista 1 mol/L de H_2SO_4 e 0,5 mol/L de anilina e logo depois mergulhar em solução de dicromato de amônio 0,2 mol/L. Após esta etapa o material foi lavado para remoção do excesso de oxidante e monômero. O processo foi repetido por 20 vezes até a formação de um filme consistente de polianilina ligando os dois terminais de grafite. Feito isto o dosímetro foi lavado mais uma vez com água destilada seguido da lavagem com solução de hidróxido de amônio 0,5 mol/L para a completa desprotonação. Finalmente os dispositivos prontos foram secos sob vácuo para remoção completa da umidade.

Verificação da resposta dos dosímetros

Os dosímetros foram adaptados no interior de uma célula, mostrada na Figura 1, onde foram submetidos a uma pressão de 6 atm em uma mistura padrão de H_2S 94 ppm em gás natural. Os terminais do dosímetro foram adaptados a um multímetro da Minipa modelo ET 2037 para a verificação das mudanças de resistência no polímero após o contato com o gás sulfídrico.

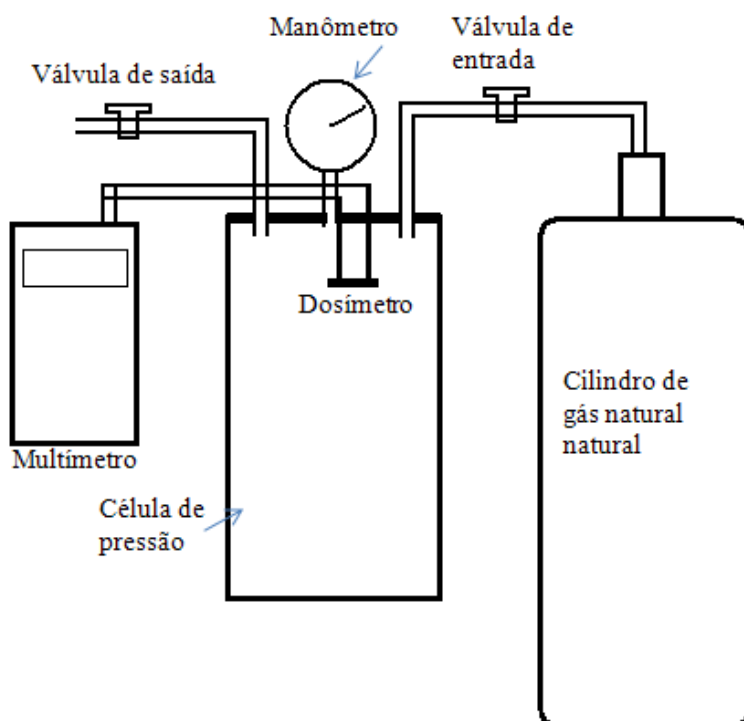


Figura 1. Sistema utilizado para as medidas da variação da resistência dos dosímetros após a exposição ao gás natural contendo H_2S .

Medidas espectrofotométricas na região do UV-visível

Para a realização das medidas espectrofotométricas na região do UV-vis removeu-se, com auxílio de uma espátula, o polímero, na sua forma básica, depositado na superfície dos dispositivos de *nylon* (dosímetros). O material removido foi dividido em duas partes, sendo a primeira dissolvida em dimetilformamida (DMF) e a outra em ácido fórmico. Após a dissolução, ambas as soluções foram analisadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-1650 PC, utilizando-se cubetas de quartzo.

Usou-se como branco o respectivo solvente utilizado para dissolução do polímero. A varredura foi realizada no intervalo entre 245 e 800 nm, com resolução de 0,5 nm.

Medidas espectrofotométricas na região do Infravermelho

Para a realização das medidas espectrofotométricas na região do infravermelho, utilizou-se a mesma amostra utilizada no item anterior. O polímero foi disperso em KBr, homogeneizado e prensado em seguida na forma de pastilha. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR da Thermo Nicolet, modelo Nexus 470 com 32 varreduras e resolução 4.

Resultados e Discussão

Caracterização da polianilina

A polianilina removida da superfície dos dosímetros foi caracterizada através das técnicas espectrofotométricas tanto na região do uv-vis quanto de infravermelho, com a finalidade de verificar as propriedades do polímero depositado. O espectro obtido pela polianilina dissolvida em dimetilformamida é bastante semelhante ao espectro gerado pela polianilina em seu estado esmeraldina básica por apresentar duas transições próximas a 325 e 280 nm. Estas bandas são atribuídas a transições $\pi - \pi^*$. A transição em torno de 325 nm é relativa ao anel benzênico e a de 280 nm refere-se ao anel quinônico característico da forma esmeraldina básica. A esmeraldina possui 25% dos seus anéis na forma oxidada, forma que possui os anéis quinônicos. O sinal presente em aproximadamente 600 nm é proveniente da transferência de carga do nível ocupado de maior energia do anel benzênico (HOMO) para o nível desocupado de mais baixa energia de um anel quinônico (LUMO).

Em relação a polianilina dissolvida em ácido fórmico, o espectro é característico do polímero na forma de esmeraldina ácida, a forma condutora, onde observamos uma diminuição na intensidade da absorção da transição $\pi - \pi^*$ e o desaparecimento do sinal de 600 nm. No entanto ocorre o surgimento de duas transições em aproximadamente 400 e 800 nm, sendo o sinal em 400 nm proveniente da presença de um cátion radical na estrutura do polímero e o sinal em 800 nm proveniente de um estado de elétron livre deslocalizado.

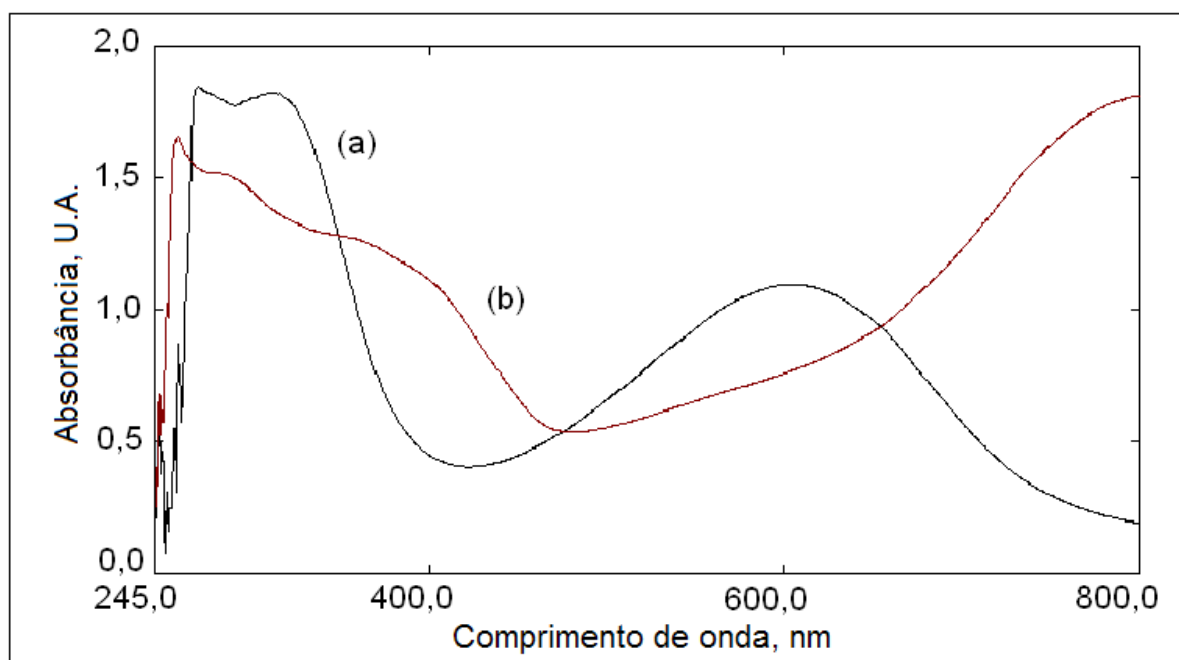


Figura 2. Espectros da polianilina em (a) dimetilformamida e em (b) ácido fórmico.

Análise espectrofotométrica na região do Infravermelho

Parte da polianilina retirada foi analisada em um espectrofotômetro de infravermelho gerando um espectro.

O espectro apresenta algumas bandas características da esmeraldina básica como o sinal em $3412,66\text{ cm}^{-1}$ referente aos estiramentos NH_2 e NH , um sinal em $3236,26\text{ cm}^{-1}$ gerado pelo estiramento NH em ligação de hidrogênio, outra banda em $1587,94\text{ cm}^{-1}$ do estiramento $\text{C}-\text{C}$ e outra em $1508,17\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento $\text{C}=\text{C}$, por último existe um sinal em $1146,37\text{ cm}^{-1}$ associado a deformações $\text{C}-\text{H}$ no plano.

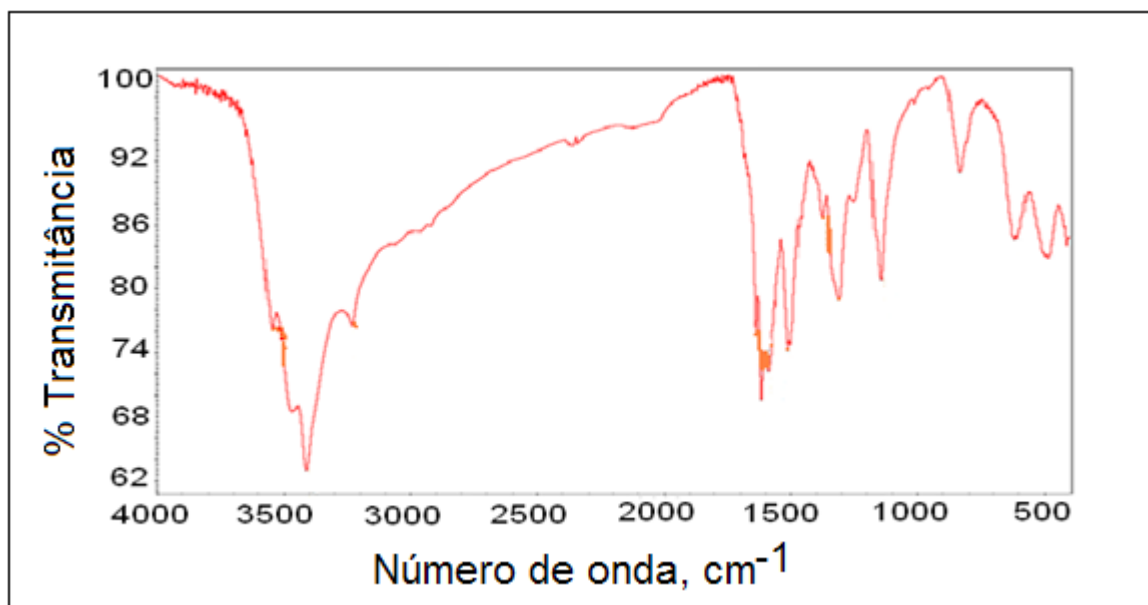
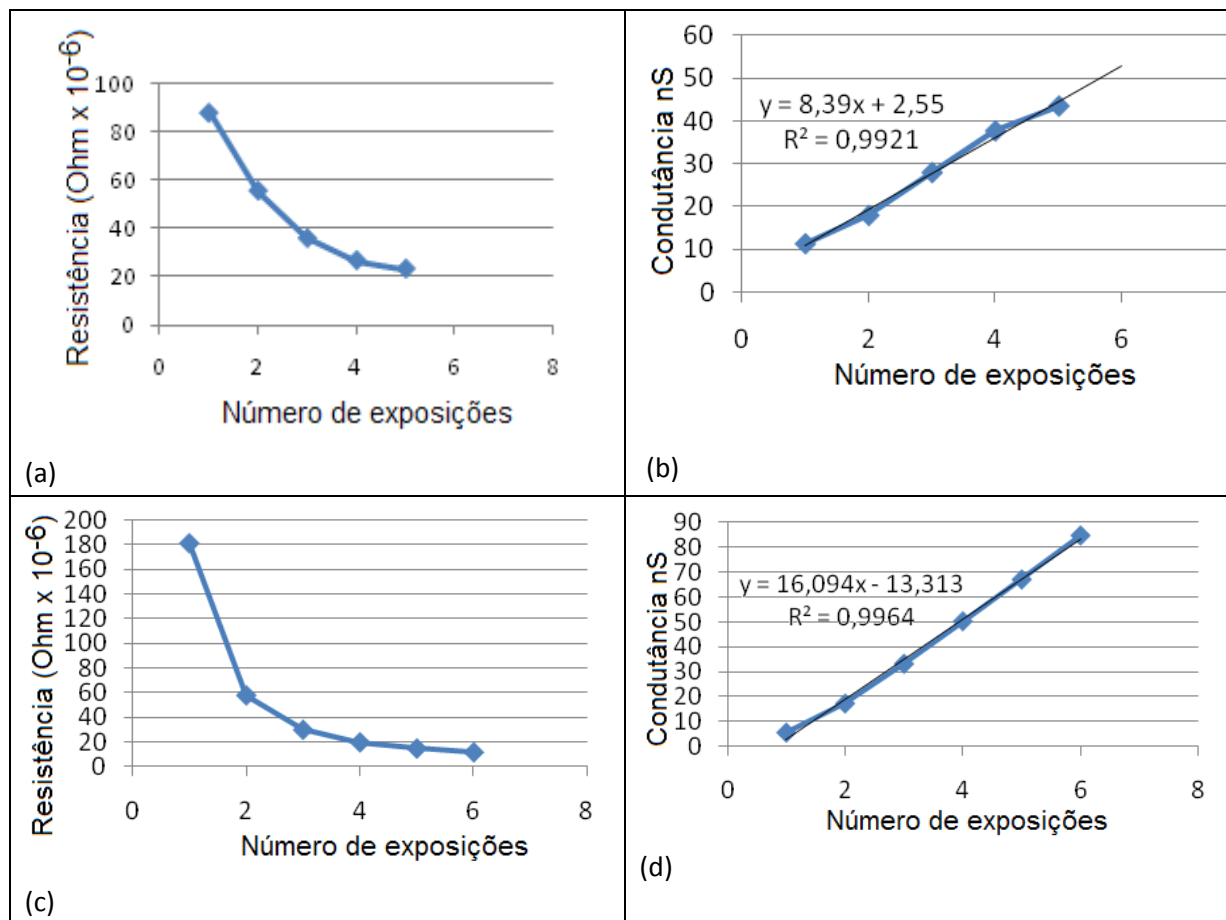


Figura 3. Espectro de infravermelho da polianilina.

Análise da resistência em função da exposição ao H_2S

Normalmente, os dosímetros obtidos, após o tratamento com NH_4OH seguido de secagem sob vácuo, apresentavam resistência acima do limite de detecção do multímetro utilizado, cerca de $200\text{ M}\Omega$. Por este motivo não foram colocados os valores de resistência do dosímetro antes da exposição ao H_2S . Os dados obtidos para dois dosímetros estão apresentados organizados na Figura 4. À esquerda estão apresentados os gráficos de resistência em função do número de exposições ao H_2S , Figura 4 (a) e (c) onde podemos ver uma diminuição da resistência em função do número de exposições. Os gráficos à direita, na figura 4 (b) e (d), representam a condutância ou o inverso da resistência em função do número de exposições. Neste caso, podemos observar uma perfeita linearidade entre a condutância e o número de exposições ao H_2S . Como entre uma exposição e outra a célula era esvaziada, os resultados indicam que o dispositivo desenvolvido realmente se comporta como um dosímetro, pois mantém a informação armazenada.



Conclusões

Após a análise dos resultados obtidos concluiu-se que a metodologia usada para depositar a polianilina na superfície do dispositivo à base de *nylon* foi eficiente, pois tanto a espectrofotometria na região do uv-visível quanto na região do infravermelho mostra as transições características da polianilina tanto em sua forma básica quanto em sua forma ácida. O dispositivo desenvolvido se comporta como um dosímetro para gás sulfídrico em pressão elevada, com boa linearidade na relação entre a condutância do polímero condutor e o número de exposições à presença deste gás.

Agradecimentos

Ao Instituto de Química da UFRN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela colaboração de nos oferecer o laboratório de ensino para a realização do trabalho.

Referências Bibliográficas

SCANDIFFIO, M.I.G A competitividade do gás natural no segmento de revestimento cerâmico brasileiro. Campinas. Dissertação de Mestrado- Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual De Campinas, 2001, 137 p.

RODRIGUES, R. R., JUL, C.C. Fuel, 2008.

BISCUOLA, J. B.; BÔAS, N. V.; DOCA, R. H. Tópicos de física 3. Editora Saraiva, (2001).

MORETO, F. Utilização de polímeros e copolímeros condutores na detecção de compostos orgânicos. São Paulo. Dissertação de Mestrado em Ciências-Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2006.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

TACLA, R.M.B. Aproveitamento de resíduos industriais para a biofiltração do sulfeto de hidrogênio. Curitiba. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Alimentos-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2004.

CALLARI, R. Produção de Óleo Diesel Limpo a Partir do Gás Natural: Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica para a Instalação de uma Planta GTL (Gás-To-Líquids) No Brasil. São Paulo. Dissertação de Mestrado em Energia-Programa de Interunidades, Universidade de São Paulo, 2007.