



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

ISIS GARDÊNIA ALVES SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE SEQUESTRANTE À BASE DE UREIA
PARA DESSULFURIZAÇÃO DE PETRÓLEO**

**DEVELOPMENT OF UREA BASED SCAVENGER FOR OIL
DESULFURIZATION**





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ISIS GARDÊNIA ALVES SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE SEQUESTRANTE À BASE DE UREIA
PARA DESSULFURIZAÇÃO DE PETRÓLEO**

Exame de Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.

***DEVELOPMENT OF UREA BASED SCAVENGER FOR OIL
DESULFURIZATION***

Master dissertation presented to the Postgraduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain Master degree in Chemistry



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Santos, Isis Gardênia Alves

S237d Desenvolvimento de sequestrante à base de ureia para
dessulfurização de petróleo / Isis Gardênia Alves Santos ;
orientador Alberto Wisniewski Junior - São Cristóvão, 2022.
74 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2022.

1. Derivados do petróleo. 2. Sulfeto de hidrogênio. 3.
Dessulfuração. 4. Ureia. I. Junior, Alberto Wisniewski orient. II.
Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ

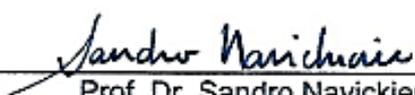


FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Isis Gardênia Alves Santos apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 21/01/2022.



Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr
Departamento de Química - UFS



Prof. Dr. Sandro Navickiene
Departamento de Química - UFS



Prof. Dr. Lúcio Cardozo-Filho
Universidade Estadual de Maringá

SÃO CRISTÓVÃO - SE
Janeiro, 2022

RESUMO

A presença de compostos sulfurados em óleos brutos é indesejável, pois, além de elevar a toxicidade e prejudicar a qualidade dos produtos refinados, gera subprodutos na combustão que impactam o ambiente e estão relacionados a problemas operacionais de corrosão. Para minimizar estes impactos, a remoção destes compostos do petróleo pode ser realizada empregando substâncias definidas como sequestrantes. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sequestrante de compostos de enxofre para dessulfurização do petróleo, utilizando ureia como espécie básica. O potencial de redução do teor total de enxofre foi realizado a partir de ensaios comparativos do óleo bruto em contato e sob agitação com solução aquosa de ureia e solução aquosa de β -D-glicosil ureia, sintetizado e caracterizado neste trabalho. Um sequestrante comercial à base de MEA Triazina foi empregado na comparação do potencial de dessulfurização em relação aos sequestrantes propostos. Os teores de enxofre foram determinados por EDX, e sugerem que a ureia em solução tem potencial de remoção de compostos de enxofre de 209,59 mg g⁻¹ de ureia. Em relação equimolar com o total de enxofre presente no óleo, a β -D-glicosil-ureia possui eficiência de 28,24 mg g⁻¹. O sequestrante MEA Triazina apresentou eficiência menor de 8,40 mg g⁻¹. Foi realizada as caracterizações moleculares por APPI(+)-FT Orbitrap MS do óleo bruto, antes e após a dessulfurização, para avaliar o efeito do tratamento sobre as classes químicas de compostos contendo enxofre. O óleo bruto dessulfurizado com ureia foi o que apresentou maior redução no percentual de moléculas das classes S₁ e O₃S₁. Estes resultados mostraram a possibilidade da reintrodução da ureia como agente sequestrante de compostos de enxofre, agregando valor a um subproduto da indústria de refino de baixo valor e apresentando uma aplicação inédita, com potencial de diminuir os custos globais do processo de dessulfurização das unidades produtoras.

Palavras-chave: Óleo bruto, Sulfeto de hidrogênio, Mercaptanas, Dessulfurização, Glucosil ureia, Ureia, Tiofenos, Dibenzotiofeno, Tiois.

ABSTRACT

The presence of sulfur compounds in crude oils is undesirable because, besides increasing the toxicity and impairing the quality of refined products, it generates combustion byproducts that impact the environment and are related to operational corrosion problems. To minimize these impacts, the removal of these compounds from crude oil can be accomplished by employing substances defined as scavengers. The objective of this work was to develop a sulfur compound scavengers for oil desulfurization, using urea as a basic species. The potential for reducing total sulfur content was performed from comparative tests of crude oil in contact and under stirring with aqueous urea solution and aqueous solution of β -D-glycosyl urea, synthesized and characterized in this work. A commercial MEA Triazine-based sequestrant was employed in comparing the desulfurization potential against the proposed sequestrants. Sulfur contents were determined by EDX, and suggest that urea in solution has sulfur compound removal potential of 209.59 mg g⁻¹ urea. In equimolar relationship with the total sulfur present in the oil, β -D-glucosylurea has efficiency of 28.24 mg g⁻¹. The scavengers MEA Triazine had a lower efficiency of 8.40 mg g⁻¹. Molecular characterizations were performed by APPI(+)-FT Orbitrap MS of the crude oil before and after desulfurization to evaluate the effect of the treatment on chemical classes of sulfur-containing compounds. The crude oil desulfurized with urea showed the greatest reduction in the percentage of S₁ and O₃S₁ class molecules. These results showed the possibility of reintroducing urea as a scavengers agent for sulfur compounds, adding value to a byproduct of the refining industry of low value and presenting an unprecedented application, with the potential to reduce the overall costs of the desulfurization process of the production units.

Keywords: *Crude oil, Hydrogen sulfide, Merpactans, Desulfurization, glycosyl urea, Urea, Thiophenes, Dibenzothiophene, Thiols.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Petróleo	2
1.1.1	Classificação e composição do petróleo	3
1.1.2	Compostos sulfurados	5
1.2	Dessulfurização	7
1.2.2	Dessulfurização por Sequestrantes de CEs.	11
1.3	Agentes Sequestrantes	12
1.3.1	Sequestrantes solúveis em água	14
1.3.2	Sequestrantes solúveis em óleo	14
1.3.3	Sequestrantes à base de metal	15
1.4	Sequestrantes Regenerativos	16
1.4.1	Sequestrantes à base de Amina	16
1.5	Sequestrantes Não Regenerativos	18
1.5.1	Sequestrantes à base de Triazina	19
1.5.2	Sequestrantes à base de aldeídos	21
1.5.3	Outros sequestrantes	22
1.6	Ureia	23
1.6.1	Aplicações na indústria petrolífera	24
1.7	β -D-glicosil ureia	24
1.8	Métodos para caracterização dos compostos de enxofre em petróleo	25
1.8.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)	25
1.8.2	Métodos Cromatográficos de Análise de Enxofre em Petróleo	26
1.8.3	Avaliação de compostos de enxofre por Petroleômica	27
1.9	Justificativa do projeto desenvolvido	28
2	OBJETIVOS	30
2.1	Objetivo Geral	30

2.2	Objetivos Específicos	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Materiais.....	31
3.1.1	Reagentes	31
3.1.2	Óleo bruto	31
3.2	Métodos.....	32
3.2.1	Síntese do β -D-glicosil ureia	32
3.2.2	Preparo das soluções dos sequestrantes propostos e comercial ..	33
3.2.3	Ensaio de dessulfurização de petróleo	36
3.2.4	Determinação do teor total de enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	37
3.2.5	Caracterização química da fase oleosa antes e após o ensaio de dessulfurização por Espectrometria de Massas de Ultra-Alta Resolução APPI(+)-FT Orbitrap MS	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	Síntese e caracterização do sequestrante proposto β -D-glicosil ureia por ESI(+)-FT Orbitrap MS	39
4.1.1	Caracterização do β -D-glicosil ureia por FT-Orbitrap MS.....	40
4.2	Avaliação da eficiência de remoção de CEs dos sequestrantes propostos e comercial a partir do ensaio de dessulfurização	41
4.2.1	Efeito da relação estequiométrica sobre o desempenho dos sequestrantes propostos	42
4.3	Caracterização molecular dos compostos contendo enxofre por APPI(+)-FT Orbitrap MS	46
4.3.1	Efeito dos sequestrantes sobre a composição química do óleo após o tratamento.....	46
4.3.2	Desempenho dos sequestrantes propostos e comercial sobre as classes S_1 , O_3S_1 e N_3S_1	49

4.3.3 Atuação dos sequestrantes propostos sobre as classes O_1S_1 e N_1S_1
55

5	CONCLUSÕES	59
6	REFERÊNCIAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema da dessulfurização oxidativa do Benzotiofeno.....	10
Figura 2: Estruturas químicas dos sequestrantes à base de triazinas, aminas e aldeídos.....	12
Figura 3: Reação da absorção de H ₂ S por uma alcanolamina.	17
Figura 4: Alcanolaminas mais comuns utilizadas como sequestrantes.....	17
Figura 5: Esquema de reação da triazina com H ₂ S presente na literatura.....	20
Figura 6: Ditiазina amorfa formada pelo uso da triazina na dessulfurização de petróleo e gás.	21
Figura 7: Etapas da síntese do β-D-glicosil ureia.	32
Figura 8: Ensaio do sequestro dos compostos de enxofre no petróleo.....	37
Figura 9: Mecanismo de reação sugerido para a síntese do β-D-glicosil ureia.	39
Figura 10: Espectro de massas do β-D-glicosil ureia sintetizado.	41
Figura 11: Avaliação das dessulfurizações do óleo utilizando diferentes relações estequiométricas dos sequestrantes propostos e comercial.	43
Figura 12: Ação dos sequestrantes nas classes sulfuradas por APPI(+)-FT Orbitrap.	47
Figura 13: Desempenho da MEA Triазina, β-D-Glicosil ureia e Ureia sobre as classes S ₁ , O ₃ S ₁ e N ₃ S ₁	50
Figura 14: Mecanismo para a reação de alquil mercaptanas com triазina (R = alquil).	52
Figura 15: Mecanismo proposto para a reação entre ureia e mercaptanas.	52
Figura 16: Figuras propostas para as classes O ₃ S ₁	54
Figura 17: Figuras propostas para as classes N ₃ S ₁	55

Figura 18: Figuras propostas para as classes O_1S_1	56
Figura 19: Desempenho da β -D-Glicosil ureia e Ureia sobre as classes O_1S_1 e N_1S_1	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do petróleo de acordo com o °API.....	4
Tabela 2: Compostos de enxofre presente nas frações do petróleo.....	5
Tabela 3: Sequestrantes de compostos de enxofre.....	13
Tabela 4: Características da amostra de óleo selecionado.....	31
Tabela 5: Massas utilizadas para produção das soluções.....	36
Tabela 6: Avaliação da eficiência dos melhores valores de dessulfurizações de cada sequestrante.....	45
Tabela 7: Valores de p para os sequestrantes em relação ao óleo bruto não- tratado.....	48

A Deus e a minha família que sempre estiveram ao meu lado me apoiando ao longo de toda a minha trajetória.

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda”
(Paulo Freire)

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus, por guiar meus passos, por me proteger, me dar forças e sempre trazer luz nos momentos de angústia e desespero e a Nossa Senhora Aparecida por sempre interceder e cuidar de mim.

Aos meus pais, Ilza Camilo e Glaudston Santos, por todo amor e atenção. Tenho profunda gratidão por todo recurso investido, pela preocupação e por sempre terem me colocado na frente até mesmo dos seus próprios objetivos. Gratidão aos meus irmãos, Ingrid e Glaudsson e demais familiares em especial a Tia Hélia, por todos os ensinamentos, amor, apoio e incentivo que me deram na busca dos meus objetivos, sempre acreditando que eu seria capaz de superar todos os obstáculos. Agradeço ao meu noivo, por toda paciência, conselhos, e abraços, que me salvaram nos momentos de dúvida e cansaço que surgiram durante esses dois anos. Obrigada por sempre estar presente e ser fonte inesgotável de amor e carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior, por confiar a mim o desenvolvimento deste trabalho, e por toda boa vontade e paciência que teve para me ensinar, do zero, tudo o que sei hoje sobre o tema. Sua orientação foi excelente, tanto profissional quanto pessoal. Gratidão pelos sábios conselhos sempre que o procurei para conversar.

A todos os alunos que fazem parte do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), pelo auxílio durante os experimentos, por toda a ajuda que recebi durante o desenvolvimento desse trabalho, pelos momentos de descontração e amizade, em especial ao Jhonattas Carregosa, que tanto me ajudou durante essa trajetória, assim como Tarcísio Martins, Wenes Ramos, Mirele Santana, Josué Alves e Rennan Oliveira.

Ao PPGQ e CLQM pela infraestrutura disponibilizada, e a Capes pelo auxílio financeiro ao projeto e concessão da bolsa de estudo.

Aos membros da banca examinadora, pelo interesse e disponibilidade.

Enfim, agradeço a todos de alguma forma contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho, em especial a Rosanne, Roberta Menezes e Antônia Regina pessoas iluminadas que apareceram em meu caminho.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AB** – Ácido Bórico
- APCI** – *Atmospheric Pressure Chemical Ionization* (Ionização Química à Pressão Atmosférica)
- API** – *American Petroleum Institute* (Instituto Americano de Petróleo)
- APPI** – *Atmospheric Pressure Photochemical Ionization* (Fotoionização Química à Pressão Atmosférica)
- BDS** – Biodessulfurização
- CEs** – Compostos de Enxofre
- DEA** – Dietanolamina
- DES** – Solventes Eutéticos Profundos
- DGA** – Diglicolamina
- EDX** – Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva
- ESI** – *Electrospray Ionization* (Ionização por Eletrospray)
- FT-MS** – Espectrometria de Massa por Transformada de Fourier
- H-ESI** – Ionização por Eletronebulização Aquecida
- HDS** – Hidrodessulfurização
- HPAs** – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- MAHs** – Hidrocarbonetos Monocíclicos Aromáticos
- MDEA** – N-metildietanolamina
- MEA** – Monoetanolamina
- NYMEX** – *New York Mercantile Exchange*
- ODS** – Dessulfurização Oxidativa
- TEA** – Trietanolamina

H-NMR – *Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance* (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio)

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa composta majoritariamente por hidrocarbonetos e por uma pequena quantidade de compostos contendo heteroátomos. O carbono e hidrogênio formam os hidrocarbonetos e representam respectivamente, 83-87% e 10-14% da massa do petróleo. Os heteroátomos representam uma menor parte do petróleo, e são representados pelo enxofre (0,04 a 8,0%), oxigênio (0,1 a 5,0%), nitrogênio (0,1 a 2,0%) e metais, principalmente vanádio e níquel, estes últimos, com concentrações na ordem de mg kg^{-1} [1–3].

De modo geral, o enxofre é o heteroátomo mais abundante no petróleo, e a presença dos compostos de enxofre (CEs) causa danos nas operações *upstream* (atividades de exploração e produção de óleo e gás), *midstream* (é a fase em que as matérias-primas são transformadas em produtos derivados) e *downstream* (é a parte logística, ou seja, o transporte, comercialização e distribuição dos derivados até o consumidor final). A alta concentração desses compostos nos combustíveis reduz a vida útil dos catalisadores e motores devido à corrosão, além de resultar na emissão de óxidos de enxofre durante a combustão [4,5]. Em decorrência desses problemas, os métodos para remoção desses compostos são essenciais para a indústria petrolífera. Dentre os processos utilizados, destaca-se a dessulfurização do petróleo a partir da utilização de substâncias sequestrantes de compostos de enxofre com o objetivo de capturar e reduzir a concentração desses compostos, tais como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e mercaptanas (R-SH) no produto final [6–8]. Os sequestrantes comerciais mais empregados são à basetriasinas [8–12] e à base de aminas, tais como, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), N-metildietanolamina (MDEA), entre outros [13–18], os quais estão associados a um alto custo operacional, formação de espuma, depósitos sólidos e corrosão [19]. No entanto, são comercializados sequestrantes à base de outros compostos como aldeído, metais, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio [12,20–22].

Portanto, devido a problemas como corrosão e desativação de catalisadores causados pela presença de átomos de enxofre ativos em

compostos presentes no petróleo [9], foi proposto neste trabalho a obtenção de sequestrantes de compostos de enxofre baseado em ureia, uma vez que esta apresenta algumas similaridades com as moléculas usadas para esta finalidade, como alta solubilidade em água e a presença de nitrogênio em sua estrutura química, que pode atuar como centro reativo para remoção química de compostos sulfurados. O uso da ureia contribui para a reintrodução de um subproduto da indústria de petróleo de baixo valor agregado, que permitirá reduzir os custos globais do processo de dessulfurização de petróleo.

1.1. Petróleo

O petróleo é uma das misturas mais complexas de ocorrência natural. O petróleo, também chamado de óleo bruto, pode ser definido como uma substância oleosa, inflamável, com cheiro característico e coloração entre negro e castanho. Contudo essas características variam de acordo com sua origem, formação geológica e presença de espécies de bactérias que degradam o óleo [23]. Essa mistura é formada majoritariamente por hidrocarbonetos e em menor quantidade por derivados orgânicos nitrogenados, oxigenados, sulfurados e organometálicos [24].

Após a descoberta do petróleo, várias teorias surgiram para explicar sua origem, entre elas destacam-se, a teoria abiogênica (inorgânica) e a teoria biogênica (orgânica). A teoria abiogênica afirma, de modo geral, que o petróleo é formado a partir da polimerização do metano proveniente do manto terrestre, no qual resulta os hidrocarbonetos que migram para níveis mais rasos da crosta terrestre [25]. Há duas teorias que sustentam a formação abiogênica do petróleo, a Teoria Russo-Ucraniana ou Teoria Soviética e a Teoria de Thomas Gold's ou Teoria do Gás Profundo. A primeira refere-se aos hidrocarbonetos como um material primordial que entrou em erupção na superfície da Terra, e, portanto, não é um combustível fóssil. A segunda está relacionada com a origem do metano natural na Terra [26,27].

A Teoria Orgânica afirma que o petróleo é um combustível fóssil, originado da matéria orgânica, principalmente algas, sedimentos lacustres ou marinhos.

De acordo com Speight (2006), há centenas de milhões de anos, os restos de plantas e animais em decomposição foram aos poucos enterrados sob espessas camadas de rochas. Acredita-se que o petróleo é formado por restos destes organismos, mas são os microscópicos restos de organismos de plâncton que são em grande parte responsáveis pelo conteúdo de carbono orgânico [23]. A conversão da matéria orgânica em hidrocarbonetos ocorre através dos processos de evolução térmica, geralmente referidos como diagênese, catagênese e metagênese. Estes três processos são uma combinação da ação microbiológica e temperaturas, que variam de 50 °C à 200 °C, e convertem o material orgânico de origem em petróleo [26,28].

Na superfície da Terra o petróleo encontra-se em um sistema que envolve: rocha geradora, caminho de migração primário e secundário, e reservatório. Conseqüentemente a composição química do petróleo depende do tipo da matéria orgânica da rocha geradora, rocha de origem, caminho da migração e alterações que ocorrem no reservatório. Portanto, os óleos originados de diferentes reservatórios de petróleo podem possuir características diferentes, variando em viscosidade, odor, densidade, acidez e outras [29,30].

1.1.1 *Classificação e composição do petróleo*

Independente da origem do petróleo, não há uma variação significativa em sua composição elementar, porém cada óleo possui uma identidade única devido às diferentes associações de matéria orgânica preservada nas rochas geradoras [31], sendo assim é necessário realizar a classificação do petróleo de acordo com suas características físico-químicas, que são reflexos de sua formação e origem geológica [32]. Destacam-se como critérios para essa classificação, o grau API - *American Petroleum Institute* (°API), a classificação de acordo com a composição química do petróleo e a partir do teor de enxofre.

O *American Petroleum Institute* desenvolveu o °API para classificar o petróleo como leve, médio, pesado ou extra-pesado [33], como apresentado na **Tabela 1**. Esse parâmetro é calculado levando em consideração a gravidade específica do petróleo bruto (densidade do petróleo bruto em relação à

densidade da água). O °API varia inversamente com a densidade, demonstrando o quão denso ou viscoso um óleo bruto é comparado a água [34]. Os óleos leves possuem baixos teores de enxofre, nitrogênio, asfalteno, aromáticos e cicloalcanos [35], já os óleos pesados são caracterizados por possuírem altos teores de enxofre, nitrogênio, oxigênio, resinas e asfaltenos [36].

Tabela 1: Classificação do petróleo de acordo com o °API.

Classificação do petróleo	Escala API (°)	Densidade (g cm⁻³)
Leve	>31,1	<0,87
Médio	22,3 – 31,1	0,92 – 0,87
Pesado	10 – 22,3	1,0 – 0,92
Extra-Pesado	<10	>1,0

Fonte: Pabón R.; Filho C. 2019 [34].

Em relação aos tipos de hidrocarbonetos presentes em sua composição, o petróleo pode ser classificado como parafínico, aromático e naftênico [32]. O petróleo do tipo parafínico é composto por frações saturadas no qual possui baixa toxicidade, baixo teor de enxofre e densidade relativamente baixa [37]. O petróleo classificado como aromático possui maior resistência à biodegradação [38] e sua composição química é formada majoritariamente por compostos com um ou mais anéis aromáticos divididos em hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (MAHs) e policíclicos aromáticos (HPAs) [39]. O óleo do tipo naftênico é formado por alcanos cíclicos que possuem cinco ou seis átomos de carbono também conhecidos como cicloalcanos. Estudos realizados por Zilio e Pinto (2002), referente a classificação dos petróleos brasileiros, constataram que a maior parte dos óleos estudados possuíam °API inferior a 29, caracterizando-os como médios ou pesados e composição de saturados abaixo de 55% [40].

Os petróleos, em geral, contêm cerca de 0,03 a 8,0% em massa de compostos de enxofre em sua composição [5]. Diante da presença desses compostos, o teor total de enxofre indica o nível de acidez do petróleo bruto [41], os quais podem ser classificados segundo a *New York Mercantile Exchange*

(NYMEX), como petróleo “doce” (*sweet petroleum*), quando o teor total de enxofre é inferior a 0,42%, ou petróleo “azedo” (*sour petroleum*), quando esse teor é superior a 0,42% [5,42]. Altas concentrações desses compostos nos combustíveis reduzem a vida útil dos catalisadores e motores devido à corrosão além de emitir óxidos de enxofre durante a combustão [4,5].

1.1.2 Compostos sulfurados

Os compostos que contêm enxofre em sua estrutura química podem ser encontrados em altas concentrações em combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo bruto [43]. A composição e as quantidades de CEs presentes no óleo variam significativamente em diferentes óleos brutos em todo o mundo, e essa variação também está relacionada a origem (marinha ou terrestre) [42]. O enxofre elementar raramente é encontrado no óleo bruto, contudo o átomo de enxofre pode estar presente no óleo em forma orgânica, em compostos tais como, mercaptanas (tióis), sulfetos (acíclicos e cíclicos), polissulfetos (dissulfetos, trissulfetos, entre outros) e na forma inorgânica, como, enxofre elementar, sulfeto de hidrogênio (H₂S), entre outros [5]. As concentrações das mercaptanas em petróleo e gás estão na faixa de 0 a 150 mg kg⁻¹. No gás as mercaptanas estão presentes como compostos de baixa massa molecular (C₁-C₄), formada principalmente por cadeias lineares, enquanto que na gasolina as mercaptanas apresentam-se em cadeias maiores e ramificadas [44]. Na **Tabela 2** estão presentes alguns CEs que estão presentes nas frações derivadas do petróleo bruto [7].

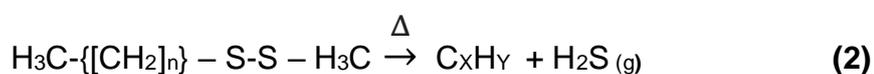
Tabela 2: Compostos de enxofre presentes nas frações do petróleo.

Composto	Fórmula Química	T. Ebulição (°C)	Fração de Petróleo
Etanotiol	C ₂ H ₆ S	34	Gasolina
2-metilpropanotiol	C ₄ H ₁₀ S	85	Gasolina
2-metilheptanotiol	C ₈ H ₁₈ S	186	Querosene

Cicloexanotiol	C ₆ H ₁₂ S	159	Gasolina
Tiofeno	C ₄ H ₄ S	84	Gasolina
Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	142	Gasolina, querosene
Benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	220	Querosene

*T. significa temperatura. **Fonte:** AGBROKO, 2017 [10].

No trabalho de Lin *et al.* (2020), no qual foram realizados estudos referentes a dessulfurização oxidativa assistida por ultrassom, foi abordado que os CEs no petróleo bruto podem ser divididos em duas categorias, de acordo com suas propriedades: enxofre ativo e enxofre inativo. O enxofre ativo inclui o sulfeto de hidrogênio (H₂S), o enxofre elementar (S) e outros, a natureza desses compostos pode reagir diretamente com as substâncias metálicas causando corrosão dos equipamentos. O enxofre inativo inclui principalmente sulfetos (R-S-R), tiofeno (C₄H₄S), dissulfetos (R-S-S-R) e outros. Normalmente, esses compostos não reagem com substâncias metálicas, porém sua estabilidade térmica é baixa, e quando aquecidos, decompõem-se facilmente produzindo sulfeto de hidrogênio, como apresentado nas **Equações (1) e (2)** [4]. Por essa razão o H₂S, gás incolor, inflamável e nocivo tanto para os equipamentos industriais quando para os seres humanos [45,46], é formado principalmente durante operações de processamento como craqueamento catalítico, hidrodessulfurização, e craqueamento térmico [10,47].



A degradação térmica de materiais orgânicos e bactérias redutoras de sulfato também podem produzir sulfeto de hidrogênio [40]. A reação está representada pela **Equação 3**.



1.1.2.1 Problemáticas ocasionadas através da presença dos compostos de enxofre em petróleo

Os CEs estão relacionados aos principais problemas na área petrolífera, além de apresentar alta toxicidade ao ser humano, mesmo em baixas concentrações ($25 \mu\text{g kg}^{-1}$ a 100mg kg^{-1}), devido aos odores gerados [45,46]. Ainda estabilizam emulsões, causam contaminação e desativação dos catalisadores durante o refino e corrosão, sendo este último um fator preocupante, pois sua corrosividade pode causar a destruição de ferramentas, cabos e oleodutos, comprometendo as operações *upstream*, *midstream* e *downstream* [9]. Esses compostos também são indesejáveis na composição dos derivados de petróleo, como diesel, gasolina, nafta e outros, pois durante o transporte e a combustão destes, são produzidos subprodutos altamente tóxicos, tais como dióxido de enxofre (SO_2), que afeta a qualidade do ar e reage com água produzindo a chuva ácida, causando corrosão de edifícios históricos, destruição de florestas e além disso ocasiona prejuízo a ecologia marinha [5,48,49]. O acúmulo de óxidos de enxofre pode formar aerossol com íons sulfato, com diâmetro de partícula de $2,5 \mu\text{m}$, que, caso sejam transportadas para o pulmão, podem ocasionar sérias doenças respiratórias [50].

Durante as operações com o petróleo, o H_2S e mercaptanas podem estar presentes como componentes dos gases de formação, dissolvidos em água e em hidrocarbonetos, no entanto, altos teores dessas substâncias na composição do petróleo impacta também o preço do óleo bruto [9,10,51].

1.2 Dessulfurização

Diante dos efeitos negativos provenientes da presença dos CEs no petróleo, é necessário dispor métodos para remoção desses compostos, e efetuar a determinação da quantidade máxima destes compostos no óleo. Como exemplo, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) reduziu o teor permitido de enxofre na gasolina para 10mg kg^{-1} a partir de 2017.

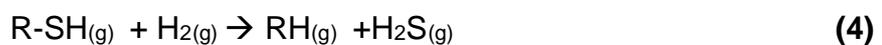
Na China a redução foi de 10 mg kg⁻¹ em 2016. Na União Europeia, o limite legal é de 10 mg kg⁻¹ para o enxofre na gasolina desde 2008 [42]. No Brasil, em conformidade com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 40/2013), a gasolina deve ter no máximo 50 mg kg⁻¹ [52].

A dessulfurização é realizada com a finalidade de remover os CEs ativos presentes no petróleo. O local da injeção de sequestrante mais utilizado é próximo da cabeça do poço, pois neste caso os sequestrantes são injetados diretamente nos dutos de produção do petróleo. Este método possui vantagens por ser mais simples, econômico, além de aumentar o valor do petróleo bruto produzido [6,10]. A quantidade de sequestrante necessária irá variar dependendo de uma variedade de fatores, incluindo a qualidade do aditivo, a quantidade de espécies de enxofre no óleo, limites permitidos desses compostos e a taxa de fluxo do poço [53].

Diante do exposto, várias tecnologias são usadas para obter a remoção significativa de enxofre do petróleo bruto, entre elas destacam-se, hidrodessulfurização (HDS), dessulfurização oxidativa (ODS, derivado do inglês *oxidative desulfurization*), dessulfurização adsortiva e biodessulfurização (BDS) [49].

1.2.1.1 Hidrodessulfurização (HDS)

O processo de hidrodessulfurização é amplamente utilizado com o objetivo de remover os compostos sulfurados de várias frações de petróleo, como gasolina, querosene, diesel e resíduos pesados [54,55]. O processo ocorre através de reações que envolvem o processamento catalítico com o hidrogênio, no qual os compostos de enxofre são convertidos em compostos orgânicos sem enxofre e em sulfeto de hidrogênio, como apresentado na **Equação (4)** [49].



Geralmente o processo é realizado em um reator utilizando catalisadores sob temperaturas superiores a 300 °C e pressões entre 20 a 100 atm [56]. Ocasionalmente catalisadores à base de alumina são utilizados como suporte de molibdênio e cobalto (chamado de catalisador MoCo) e níquel e molibdênio (MoNi) [57,58]. Atualmente materiais como óxido de magnésio (MgO), dióxido de zircônio (ZrO₂), dióxido de titânio (TiO₂), dióxido de silício (SiO₂), carbono (C) e zeólita têm sido utilizados como co-suportes para o catalisador de HDS [58]. Contudo, moléculas que possuem alto impedimento estérico, bem como asfaltenos, podem desativar o catalisador e diminuir a atividade de dessulfurização [55].

No entanto, este processo possui alto custo devido a necessidade de elevadas temperaturas, pressão e hidrogênio de alto grau de pureza para realizar a quebra da ligação enxofre-carbono [49,50]. Outra desvantagem do processo é a dificuldade na remoção de enxofre aromático como o tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno, embora o processo permita a eliminação eficaz de compostos de enxofre como mercaptanas, tióis, sulfetos, dissulfetos do óleo diesel [56].

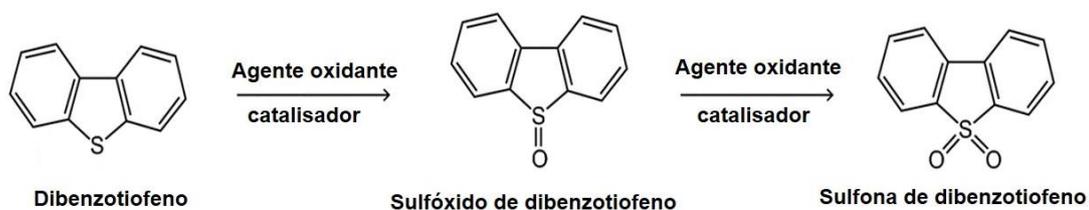
1.2.1.2 Dessulfurização Oxidativa (ODS)

A dessulfurização oxidativa é tipicamente um processo de dois estágios que inclui a oxidação seguida da extração. Nesse processo, os compostos orgânicos de enxofre, tais como o tiofeno e seus derivados são oxidados cataliticamente em sulfonas e sulfóxidos correspondentes [59,60], como apresentado na **Figura 1**. A adição do átomo de oxigênio na estrutura dos compostos de enxofre confere uma maior polaridade a essas espécies, e facilita a separação por solventes orgânicos polares, e resulta em uma dessulfurização efetiva. Os solventes mais usados são metanol, etanol, acetona e acetonitrila [61]. A microemulsão formada entre a mistura da fase oleosa e aquosa, gerada sob alta pressão e temperatura, melhora o contato entre as moléculas do óleo e

do oxidante [4]. Vários oxidantes têm sido estudados, e o peróxido de hidrogênio é o mais utilizado, devido ao seu alto teor de oxigênio [62].

A dessulfurização oxidativa é um método promissor para dessulfurização do petróleo devido suas condições operacionais (<100 °C, pressão ambiente) [62]. Nos últimos anos houve um desenvolvimento desse processo por ser econômico e eficiente na remoção de compostos de enxofre aromáticos do petróleo bruto e combustíveis derivados [63]. A desvantagem desse método é a necessidade de grande quantidade de solventes orgânicos voláteis, os quais apresentam custo elevado, além de serem prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente [56].

Figura 1: Esquema da dessulfurização oxidativa do Benzotiofeno.



Fonte: Adaptado de Betiha *et al.* (2018) [64].

1.2.1.3 Biodessulfurização (BDS)

O processo de BDS é realizado com biocatalisadores baseados em proteínas [49]. Esses biocatalisadores são estirpes bacterianas que possuem alta digestibilidade por compostos organossulfurados, ou seja, possuem capacidade de dessulfurização. No petróleo, os organossulfurados são convertidos em substâncias solúveis em água (SO_4^{2-}) por bactérias ou enzimas, que posteriormente são eluídas do petróleo bruto. Desta forma, o ponto chave da BDS é a seleção da estirpe. Dentre as bactérias utilizadas internacionalmente para o processo de biodessulfurização, destaca-se a *Rhodococcus rhodochrous*, a qual é utilizada no processo de biodessulfurização de petróleo e carvão [4].

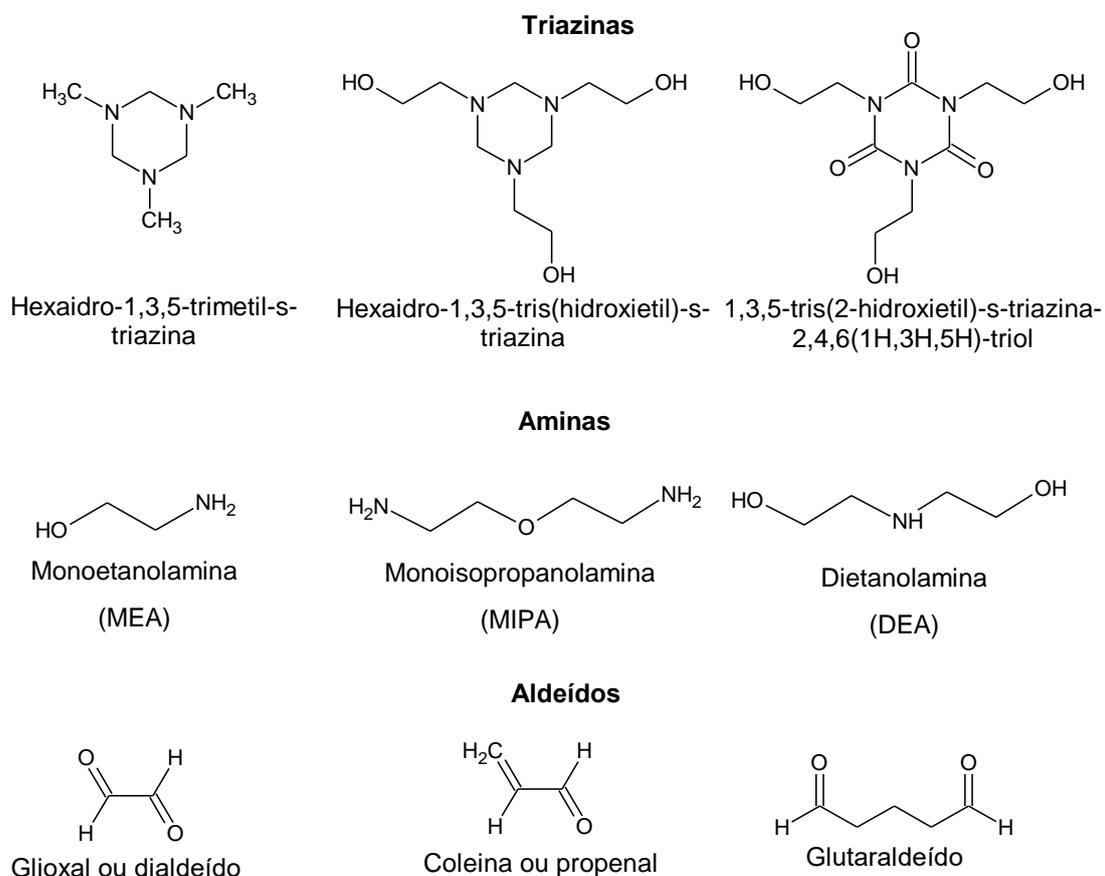
Contudo, alguns subprodutos da refinaria podem comprometer a vida da bactérias devido sua natureza sensível [50].

Nos últimos anos, a BDS vem se desenvolvendo rapidamente por ser mais econômico que o HDS, pois requer menos hidrogênio e energia, uma vez que o reator utilizado no BDS é operado sob temperatura e pressão ambiente [49]. Outra vantagem do processo de BDS é a não utilização de produtos químicos tóxicos e caros tornando um processo econômico e ambientalmente seguro [4,65].

1.2.2 Dessulfurização por Sequestrantes de CEs

A dessulfurização por sequestrantes de CEs baseia-se na redução do teor de enxofre presente no óleo pela adição de agentes químicos em locais adequados no processo de produção, transporte e processamento do petróleo bruto. Os agentes químicos conhecidos como sequestrantes são compostos que a partir de reações químicas removem ou convertem, do gás e do óleo bruto, as espécies ativas de enxofre em compostos inertes ou menos tóxicos e menos corrosivos. Os sequestrantes mais empregados são à base de triazinas, etanolaminas e aldeídos [6], alguns destes estão apresentados na **Figura 2**.

Figura 2: Estruturas químicas dos sequestrantes à base de triazinas, aminas e aldeídos.



Fonte: SAJI, 2019 [6].

1.3 Agentes Sequestrantes

Para Garret *et al.* (1979) um sequestrante de sulfetos é definido como "qualquer produto químico, tipicamente um aditivo comercial, que ao reagir com uma ou mais espécies de sulfeto, converte-os em uma forma mais inerte" [7]. Os sequestrantes destacam-se como uma alternativa para evitar o aparecimento de corrosão e riscos à segurança a partir da utilização de espécies químicas que ao reagir com os CEs os convertam em espécies inertes ou menos tóxicas [8]. Atualmente diferentes espécies químicas são desenvolvidas e comercializadas para aplicação no sistema de produção de petróleo. Desta forma, produtos à

base de triazina, alcanolaminas e aldeídos são frequentemente utilizados [66], destacando-se os sequestrantes à base de triazinas, os quais possuem a desvantagem de formar subprodutos indesejáveis [9]

Saji (2019) afirmou que deve ser levado em consideração a opinião de especialista para a injeção dos sequestrantes, pois a taxa ideal de sequestrante injetado varia de acordo com o comprimento e diâmetro dos dutos [6]. Elmawgoud *et al.* (2019) avaliaram por meio de um software o tempo de residência, ou seja, tempo necessário que o sequestrante deve permanecer em contato com o óleo para reduzir a quantidade de H₂S a um valor mínimo igual ou inferior a 10 ppmv (partes por milhão de volume). Nesse estudo foi concluído que as condições, tais como, velocidade do petróleo bruto, pressão e dose de injeção do sequestrante são inversamente proporcionais ao tempo de residência do sequestrante, assim como o diâmetro do duto e o aumento da concentração inicial de H₂S são proporcionais ao tempo de retenção do sequestrante [6].

Os sequestrantes podem ser classificados como à base de metal, solúveis em água e solúveis em óleo. Contudo, a classificação padrão dos sequestrantes é regenerativos e não regenerativos [10,67]. A **Tabela 3** apresenta mais alguns sequestrantes de CEs de diferentes espécies com base na literatura.

Tabela 3: Sequestrantes de compostos de enxofre.

Sequestrantes	Classificação	Composição	Referência
À base de Triazina	Não regenerativos	Triazina + glioxal	[68]
		Triazina + oxazol	[69]
À base de Aminas	Regenerativos	MEA + Piperazina	[17]
		Aminas + aldeídos	[70]
		MEA + álcool (metanol, etanol ou isopropanol)	[13]

À base de Metais	Não regenerativos	ZnO	[71]
		Compostos de Cu/Zn/Fe	[72]
À base de Aldeídos	Não regenerativos	Etileno glicol + glicerol	[67]
		Aminas + aldeídos	[73]
Outros		Sílica + aminas	[74]
		Material porosos de Zn-Cu	[75]
		Carbono poroso dopado com nitrogênio (NPC)	[76]

1.3.1 Sequestrantes solúveis em água

Os sequestrantes solúveis em água são utilizados em temperaturas abaixo de 93 °C e são os mais empregados, pois além do valor econômico, apresentam uma separação mais efetiva após o processo de sequestro, devido a diferença de solubilidade entre a fase aquosa e a oleosa [77]. A maioria dos sequestrantes à base de triazina, aldeído e nitrogênio, assim como à base de espécies não nitrogenadas, são solúveis em água. Essas classes de sequestrantes destacam-se pela facilidade de remoção do H₂S [10]. Os sequestrantes solúveis em água reagem com as espécies que contêm enxofre formando produtos solúveis em água, que podem ser removidos por lavagem ou decantação [6].

1.3.2 Sequestrantes solúveis em óleo

São aditivos principalmente à base de triazinas e aminas de maior massa molecular, como a metoxipropilamina (MOPA). Os sequestrantes solúveis em óleo são mais empregados em poços de óleo pesado e viscoso, os quais possuem tolerância mínima à água, e são operados em temperaturas

moderadas [77]. Devido a solubilidade do sequestrante em óleo, pode-se aumentar a concentração de nitrogenados nos hidrocarbonetos, conforme a quantidade de sequestrante nitrogenado injetado [10]. Os sequestrantes solúveis em óleo reagem irreversivelmente com o H₂S e formam alquilsulfeto estável e solúvel em óleo [6,49].

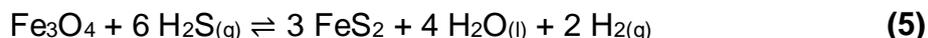
1.3.3 Sequestrantes à base de metal

Compostos à base de Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Ferro (Fe) são utilizados na eliminação de compostos de enxofre no qual se espera que formem sulfetos insolúveis. Os sequestrantes à base de metal não regenerativo são empregados quando é necessário temperaturas superiores a 177 °C e sob altas concentrações de H₂S. Esses sequestrantes se misturam mais facilmente em fluxos de hidrocarboneto, e também são empegados para remoção de H₂S em linhas de gás. As desvantagens para utilização desses sequestrantes estão relacionadas ao alto custo do processo e ao grande potencial para deposição de sulfetos metálicos devido a presença de Zn, Pb e Fe no fluido, que podem gerar incrustações nas tubulações e equipamentos [6,10].

Informações patenteadas referente aos sequestrantes baseados em metais estão disponíveis desde 1975 (Browning e Young 1975), no qual foram utilizados fluidos de compostos metálicos de zinco para injeção em poço de petróleo com a finalidade de melhorar a eliminação de sulfetos [78]. Os sequestrantes à base de zinco tornaram-se mais empregados na década de 1970, após o abandono dos sequestrantes à base de cobre, devido à corrosão de tubos de perfuração causada por reações de íons cobre com ferro. Garrett *et al.* (1979) afirmaram em seu trabalho que aditivos à base de zinco são eficientes, os quais proporcionam reações rápidas e irreversíveis com sulfetos e formam ZnS. Nesse trabalho foram utilizados compostos com zinco, como óxido de zinco (ZnO), carbonato de zinco (ZnCO₃) e carbonato básico de zinco [Zn₅(OH)₆(CO₃)₂] para dessulfurização de petróleo e gás [7].

Sequestrantes à base de ferro são empregados em linhas de gás que contêm baixas concentrações de H₂S e operam sob pressões baixas a

moderadas. Sequestrantes de óxidos de ferro produzem disulfeto de ferro II (FeS) [6] como apresentado na **Equação (5)**.



1.4 Sequestrantes Regenerativos

Sequestrantes regenerativos reagem com o H₂S de forma reversível, ou seja, após o processo, o sequestrante e o H₂S são regenerados quimicamente ou termicamente [79], uma vez que o aumento do calor diminui a estabilidade dos complexos das alcanolaminas. O enxofre elementar, dióxido de enxofre ou ácido sulfúrico podem ser regenerados pelo processo de Claus com uma eficiência de recuperação de 99,5%, este é o processo padrão para eliminação e recuperação do enxofre na indústria petrolífera [49]. O enxofre é armazenado em forma de bloco quando produzido em excesso e é utilizado como uma matéria-prima para indústria de fertilizantes e produtos químicos em geral [10].

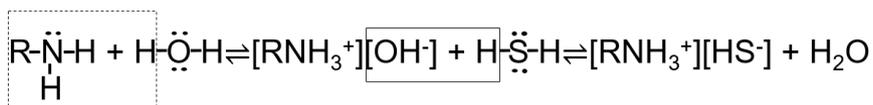
Esses sequestrantes são empregados principalmente em grandes sistemas de produção, pois é a alternativa mais econômica para tratamento em fluxos de gás. As alcanolaminas (**Figura 2**) são os sequestrantes regenerativos mais utilizados na produção de gás natural [10]. A classe de sequestrantes regenerativos incluem também os peróxidos e produtos químicos cáusticos como NaOH e KOH [80].

1.4.1 Sequestrantes à base de Amina

Soluções de alcanolaminas ou aminas são utilizadas para a remoção de gases ácidos em fluxos de gás natural e petróleo [13–17]. Os sequestrantes à base de amina são amplamente utilizados devido à sua alta capacidade de absorção de sulfeto de hidrogênio. Os principais absorventes de amina são as alcanolaminas ou seus derivados, que devido a presença dos grupos hidroxila na estrutura, a solubilidade em água é aumentada. O par de elétrons livres no

grupo amino permite que a alcanolamina funcione como base, que aumenta o pH da solução e permite que os gases ácidos sejam dissolvidos na solução [10,81], como apresentado na **Figura 3**.

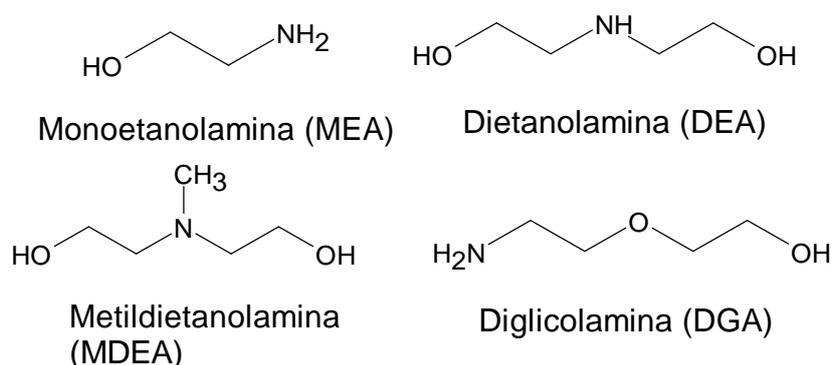
Figura 3: Reação da absorção de H₂S por uma alcanolamina.



Fonte: Adaptado de AGBROKO *et al.* (2017) [10].

A **Figura 4** apresenta as aminas alcoólicas mais utilizadas na dessulfurização de petróleo e gás. A MEA é uma das aminas mais antigas e altamente reativas na dessulfurização de gás ácido. A DEA é utilizada na dessulfurização de gás natural e petróleo, porém não possui eficiência significativa para a remoção de mercaptanas [13,18,69]. A MDEA é uma amina utilizada nos processos modernos de adoçamento de gases. E a diglicolamina (DGA) é capaz de remover H₂S, CO₂, mercaptanas e outros CEs [9].

Figura 4: Alcanolaminas mais comuns utilizadas como sequestrantes.



Sabe-se que os compostos à base de amina aumentam o pH (10 a 12) em solução. Uma vez que altos valores de pH favorecem a formação de incrustações, é necessário o uso de coaditivos como inibidores de incrustações e corrosão. Outro problema é a baixa estabilidade térmica das aminas que

resultam na degradação durante a circulação prolongada sob altas temperaturas (> 150 °C), neste caso pode ocorrer a reação reversa com liberação de H₂S. A **Equação (6)** representa a reação geral de uma amina terciária com H₂S [4,6].



Comumente é adicionado à solução aquosa de alcanolaminas, a piperazina, um aditivo que apresenta alta taxa de reação e alta resistência à degradação térmica e oxidativa. Yunhai *et al.* (2016) investigaram a eficiência de uma solução aquosa mista de alcanolamina com adição da piperazina na remoção de H₂S, e concluíram que, a junção de MEA e piperazina melhorou a capacidade de dessulfurização do MDEA [17].

1.5 Sequestrantes Não Regenerativos

O processo não regenerativo consome totalmente os sequestrantes no qual a reação é irreversível e remove completamente as espécies de sulfeto em solução. Os produtos finais não são corrosivos e são solúveis em água. A injeção desses sequestrantes é a alternativa mais econômica para injeção em poços de petróleo com menores concentrações de H₂S [80], no entanto, esse tipo de processo é específico para eliminação de H₂S, ou seja, não elimina CO₂ e mercaptanas. Destacam-se os sequestrantes à base de triazina como os não regenerativos mais utilizados. Sequestrantes à base de formaldeído, glioxal e gluteraldeído também são não regenerativos, no qual sua reação com H₂S é extremamente rápida e produz substâncias inibidoras a corrosão e solúvel em água [6,10]. Sequestrantes baseados em 1,3,5-triazinas são os produtos regenerativos mais utilizados [9]. Geralmente sequestrantes solúveis em óleo reagem irreversivelmente e produzem alquilsulfetos solúveis em óleo [49].

1.5.1 Sequestrantes à base de Triazina

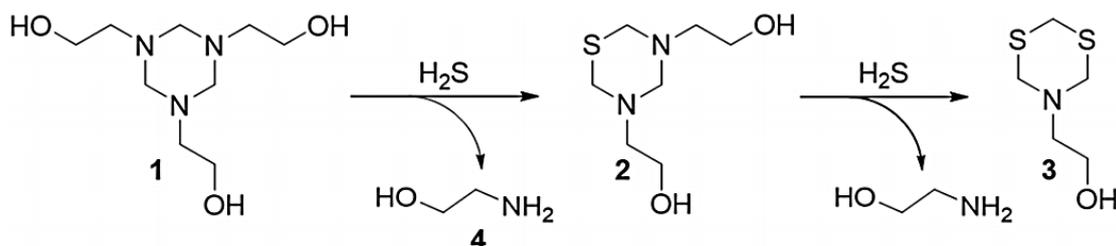
Sequestrantes à base de triazina, tais como o 1,3,5-tris(2-hidroxietil)hexa-hidro-s-triazina (conhecido como MEA-triazina ou triazina) e 1,3,5-tris(trimetil)hexa-hidro-s-triazina (conhecido como MMA-triazina) são não regenerativos e os mais utilizados para a eliminação de H₂S devido à sua alta solubilidade em água, baixa toxicidade e biodegradabilidade [8,9,12]. As triazinas reagem rapidamente, atingindo concentrações de 5 mg kg⁻¹ quando a concentração inicial do fluxo de H₂S é inferior a 100 mg kg⁻¹. A reatividade da triazina no processo de sequestro depende principalmente da temperatura, tempo de contato, pH e composição do petróleo e gás natural [19]. Em relação ao pH, esses sequestrantes apresentam maior eficiência em valores mais altos, porém o pH não pode ser alto suficiente para a ocorrência de etanolamina e formação de sólidos poliméricos, isto representa uma desvantagem na utilização das triazinas [9,12]. O aumento do tempo de contato entre as triazinas e o H₂S mesmo em baixo pH melhora significativamente o processo de remoção de H₂S [49].

As triazinas que apresentam grupo hidroxila em sua estrutura possuem maior poder sequestrante em água, com isso, é evitado que o sequestrante e o produto se misturem com o óleo, devido a ligação de hidrogênio que é formada. As triazinas também podem ser solúveis em óleo, a partir da reação de alquilaminas bastante hidrofóbicas com formaldeído, como 1,3,5-tri-hexa-hidro-1,3,5-terc-butiltriazina, tornando-se também uma alternativa viável, pois a maior parte de H₂S apresenta-se na fase oleosa [10]. No entanto algumas triazinas têm solubilidade em ambas as fases [6].

A **Figura 5** apresenta o esquema presente na literatura referente a reação entre uma triazina e o H₂S, no qual 1 mol de 1,3,5-tris(2-hidroxietil)hexa-hidro-s-triazina (triazina) (1) reage com 2 mol de H₂S produzindo 5-(2-hidroxietil)hexa-hidro-1,3,5-ditiazina (ditiazina) (3) e libera 2 mol monoetanolamina (MEA) (4). O intermediário da reação é a 3,5-bis(2-hidroxietil)hexa-hidro-1,3,5-tiadiazina (tiadiazina) (2). As duas aminas (MEA) geradas também podem reagir com o H₂S dependendo das condições da reação [6,10,19,82–84], contudo alta

concentração de CO₂ na corrente de gás pode impedir que a reação entre a MEA e o H₂S seja realizada [12].

Figura 5: Esquema de reação da triazina com H₂S presente na literatura.



Fonte: Adaptado de TAYLOR, 2018 [12].

Fiorot e José (2020) por meio de simulação mecanística afirmaram que o mecanismo de reação entre a triazina e o H₂S ocorre por reação de Substituição Nucleofílica Unimolecular (S_N1) e Reação de Substituição Nucleofílica Bimolecular (S_N2) em que a eliminação de H₂S depende da substituição no carbono eletrofílico. A captura do 1° H₂S ocorre por reação S_N1, pois essa reação é menos energética que uma reação de S_N2, no sequestro do 2° H₂S há uma competição entre reações S_N1 e S_N2 pois neste caso há uma semelhança energética entre os mecanismos. Contudo, para a remoção do terceiro H₂S há uma barreira energética elevada relacionada com a baixa eletrofilicidade do átomo do carbono ligado simultaneamente ao átomo de enxofre e nitrogênio [9].

Embora a triazina apresente vantagens já citadas em relação a outros sequestrantes, a formação de sólidos poliméricos ou incrustações é o problema mais comum ao usar triazina, devido à formação de etanolaminas como subproduto da reação da triazina e H₂S, ocasionando um aumento no pH que em contato com íons de cálcio e dióxido de carbono dissolvidos, causam precipitação na forma de carbonato de cálcio, que, dependendo da concentração, pode levar à formação de incrustações [86,87]. Taylor *et al.* (2018) apresentaram a imagem da ditiazina amorfa (**Figura 6**) e afirmaram a dificuldade

em entender a estrutura química desses materiais. Mais detalhes sobre as triazinas podem ser encontrados em outros trabalhos [7,9,11,43].

Figura 6: Ditiазina amorfa formada pelo uso da triазina na dessulfurização de petróleo e gás.



Fonte: Taylor *et al.* 2018 [12].

Subramaniam *et al.* (2018) simularam em seu trabalho o processo de sequestro de H_2S com a 1,3,5-tri-(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina, e determinaram a quantidade de triазina necessária para remoção do H_2S em diferentes profundidades do poço. Neste estudo, realizaram a constatação da profundidade ideal para a máxima remoção de H_2S com a mínima quantidade de triазina, e foi concluído que a quantidade de triазina necessária diminui com a profundidade do poço, sendo que a profundidade ideal para máxima remoção de H_2S , com mínima quantidade de triазina pode ser de 7500 pés (2.286 km) [19].

1.5.2 Sequestrantes à base de aldeídos

Os aldeídos mais utilizados na dessulfurização de petróleo e gás incluem o formaldeído, acroleína, glioxal e glutaraldeído (**Figura 2**) [6]. As reações entre o aldeído e H_2S são extremamente rápidas, e a concentração ideal desses sequestrantes depende da concentração de H_2S no meio [10]. O glioxal (etanodial) é o dialdeído mais simples e mais importante comercialmente [12,20,21]. As vantagens do glioxal estão relacionadas a alta biodegradabilidade

e alta estabilidade térmica, sem decomposição até 150 °C. O glioxal não produz formaldeído em baixos valores de pH, contudo pode ser corrosivo nessas condições. Com isso, o glioxal pode ser combinado com o formaldeído e gluteraldeído para não formar sólidos que dificultarão os processos [6,10]. Contudo, o regulamento da Agência Europeia de Produtos Químicos (ECHA), que entrou em vigor em janeiro de 2016, classificou o formaldeído como um composto cancerígeno da categoria 1B, sendo assim, o formaldeído tem uso limitado em campo [20].

Como alternativa aos sequestrantes à base de triazina, produtos à base de hemiacetais vêm sendo desenvolvidos. Os hemiacetais são obtidos a partir da reação entre álcool e aldeído. Wylde *et al.* (2020) realizaram a síntese de hemiacetais à base de etileno glicol e glicerol para utilização como sequestrantes de H₂S, e comprovaram o sequestro do sulfeto de hidrogênio pelos hemiacetais [67].

1.5.3 Outros sequestrantes

Devido as desvantagens na utilização de sequestrantes à base de triazina, tem-se desenvolvido sequestrantes alternativos conhecidos como sequestrante não baseado em triazina (NTBS). Taylor *et al.* (2018) projetaram e desenvolveram sequestrantes NTBS denominados NTBS-1, NTBS-2 e NTBS-3. O NTBS-2 tem um preço competitivo em relação a triazina, e um menor valor de pH 8,7 (comparado com a triazina, 10,7), além da eficiência na injeção em determinados poços sem ocorrer perda de desempenho na remoção de H₂S na presença de CO₂, ao contrário do que acontece quando é utilizado a triazina MEA [12].

Lehrer *et al.* (2015) desenvolveram um sequestrante baseado em complexo de metal com ácido orgânico, o qual foi eficiente para injeção de fluxo multifásico na cabeça ou no fundo do poço. Ao contrário de sequestrantes à base de glioxal e triazina, que são comumente injetados na cabeça do poço, o sequestrante desenvolvido apresentou uma cinética mais rápida e estabilidade em altas temperaturas [68].

Hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) são espécies utilizadas na dessulfurização no setor petrolífero. Askari *et al.* (2019) investigaram a dessulfurização de coque de petróleo com KOH sólido (dessulfurização por lixiviação cáustica fundida) em que realizaram experimentos de dessulfurização e aplicaram o método o *Taguchi* L9, uma ferramenta estatística para estudar os efeitos da relação de temperatura, massa alcalina, tempo e malha, e foi obtida a dessulfurização máxima a 600 °C com uma relação de massa alcalina para duração de 2 horas e tamanho de malha de 200 µm [22].

Materiais porosos também estão sendo desenvolvidos e utilizados na dessulfurização do petróleo e gás natural, pois apresentam características propícias para remoção de H₂S como tamanho de poros específicos e elevada área superficial [85]. Khabazipour e Anbia (2019) apresentaram uma revisão referente a utilização de materiais porosos, como zeólitas, materiais de carbono, carvão ativado, óxidos de metais porosos, sílica mesoporosa e estruturas metal-orgânicas como adsorventes eficazes para eliminação de H₂S em gás [86].

1.6 Ureia

A diaminometanal conhecida como ureia (NH₂CONH₂) é um composto contendo um grupo carbonila ligado a dois grupos aminas, o qual se apresenta na forma de cristais brancos inodoros e não inflamáveis. O gás natural é uma matéria-prima essencial para a produção de ureia, o qual fornece hidrogênio a partir do metano (CH₄ 97,47%), que juntamente com o N₂ proveniente da queima do ar atmosférico (N₂ 78%), produz amônia, que é um reagente, assim como o CO₂, para síntese da ureia, usada principalmente na produção de fertilizantes. Para produção da ureia em escala industrial é utilizada pressão aproximada a 200 kgf cm⁻² e temperatura 150-220 °C. Nas seguintes equações estão apresentadas as reações para a produção de ureia [87].





(10)

1.6.1 Aplicação na indústria petrolífera

Speight (1999) destacou em seu livro *The Chemistry and Technology of Petroleum* a utilização da ureia na separação de alcanos lineares de outras moléculas presentes no petróleo. Esse método baseia-se na remoção de n-alcanos de cadeias longas a partir da formação de aduto de ureia com os hidrocarbonetos e posterior recuperação pela destruição do aduto formado [3]. Outra utilização na área petroquímica está relacionada a utilização da ureia para a injeção de vapor em poços para recuperação de recursos não convencionais, como óleo pesado e betume, uma vez que sua reação de decomposição pode aumentar a pressão do sistema pela geração do dióxido de carbono aumentando a recuperação desses recursos [88].

1.7 β -D-glicosil ureia

β -D-glicosil ureia é o produto de condensação entre aldoses e ureia obtida a partir de reações catalisadas por solução aquosa de ácido ou catalisadores heterogêneos. Os reagentes utilizados para produção da β -D-glicosil ureia possuem baixo custo e são comercializados a granel, por este motivo o produto β -D-glicosil ureia é atrativo para a indústria química. [89].

Glicosil ureias são utilizadas em mistura com fenol e água como adesivos com ótima propriedade de resistência. Esse produto é importante para a indústria de produtos florestais, a qual tem interesse em reduzir o teor de fenol nos adesivos utilizados em materiais de construção e móveis devido à toxicidade do fenol [90]. Outra aplicação importante das glicosil ureias é como estabilizadores de liofilização para enzimas e como adsorvente de lectina com alta capacidade de adsorção [89]. A molécula glicosil ureia também é de interesse para a química medicinal devido à sua atividade biológica, sua resistência à degradação enzimática, e sua maior expectativa de meia-vida em sistemas biológicos [91].

A síntese do β -D-glicosil ureia foi descrita na literatura há mais de um século antes da síntese da espécie α . Em 1903 School realizou a primeira

síntese do β -D-glicosil ureia através da condensação catalítica com ácido, glicose e ureia, este trabalho foi à base para o avanço na síntese da molécula, porém, mais tarde o método foi caracterizado como problemático e inadequado para alcançar valores de rendimento maiores que 8 – 9%. Em 1920 Hynd descobriu que ao aquecer a glicose a 50 °C, com excesso de ureia em ácido sulfúrico diluído, seria produzido glicosil ureia com rendimento entre 60 a 70%. Em 1960 Benn e Jones descobriram que elevando a temperatura para 70 °C e reduzindo a concentração do ácido o tempo da reação poderia ser reduzido em vários dias. Um ano após, Sano (1961) relatou que o uso do Amberlyst IR-120 seria eficaz para catalisar a condensação com rendimento de 53% após quatro dias de reação. Somente em 2011, König e colaboradores conseguiram 81% de rendimento no produto da síntese do β -D-glicosil ureia, a partir da fusão dos reagentes, glicose e ureia, durante 2 h de reação na presença do Amberlyst-15 a 80 °C, eliminando a necessidade de solvente [89,92].

1.8 Métodos para caracterização dos compostos de enxofre em petróleo

1.8.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDX)

EDX é uma técnica instrumental analítica usada para identificar a composição elementar de uma amostra, a partir da irradiação de raios-X provenientes de uma fonte na substância. A amostra é composta por átomos que geram raios-X característicos com comprimentos de onda específicos que são quantificados, permitindo a geração de um espectro formado por um conjunto único de picos [93,94].

O método ASTM D 4294 é utilizado como teste padrão, o qual faz uso da técnica EDX para determinação do enxofre total em petróleo bruto, derivados monofásicos e/ou líquido em condições ambientais, ou produtos solúveis em solventes à base de hidrocarbonetos. Baseando-se nos princípios da espectrometria de fluorescência de raios-X, este é um método direto para análise do teor de enxofre no óleo na faixa de 150–500 mg kg⁻¹ (ppm), sem a

necessidade de preparação da amostra antes da determinação do analito [5,42,95].

Diversos autores aplicaram essa técnica para a caracterização de petróleo bruto [62,61,63,64]. Askari *et al.* (2019) investigaram a dessulfurização de coque de petróleo com KOH sólido (dessulfurização por lixiviação cáustica fundida) e utilizaram análise por EDX para determinar o teor de elementos no coque de petróleo bruto e no coque dessulfurizado [22]. Li *et al.* (2020) também utilizaram EDX para caracterização de amostras de coque de petróleo [99]. Entre as vantagens dessa técnica, a mínima ou nenhuma preparação de amostra antes da análise e a não destruição da amostra após análise são os destaques. Contudo, uma desvantagem está relacionada a interferência nas análises por efeito matriz. Na determinação de enxofre em petróleo esse efeito matriz pode ser decorrente da diferença entre as razões carbono/hidrogênio (C/H) dos padrões e das amostras ou pela presença de outros heteroátomos [100].

1.8.2 Métodos Cromatográficos de Análise de Enxofre em Petróleo

A caracterização dos CEs, isto é, o conhecimento molecular das estruturas ou tipos CEs presentes no petróleo é de suma importância não apenas para o processo de refino, como também para estudos geoquímicos, para exploração e produção de petróleo. Porém não é possível caracterizar esses compostos com apenas uma técnica analítica, assim primeiramente deve ser realizado uma separação do óleo em frações para que sejam caracterizadas por diferentes métodos analíticos. Atualmente a cromatografia e a espectrometria de massas desempenham papéis importantes na análise desses compostos. Pode-se afirmar que para análise das frações voláteis do petróleo com CEs, a Cromatografia Gasosa (GC) e a Cromatografia Gasosa Bidimensional (GCxGC) com detectores seletivos de enxofre, assim como o detector de quimiluminescência ou espectrometria de massas (GC/MS) são técnicas analíticas predominantes [42].

Para caracterização molecular das frações não voláteis, destaca-se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), porém neste caso não há um detector seletivo para enxofre, desta forma pode-se afirmar que a espectrometria

de massas é a ferramenta analítica mais completa para a caracterização molecular do eluato do cromatógrafo líquido (LC). Por esse motivo destaca-se a utilização da cromatografia líquida com a espectrometria de massas (LC-MS), especialmente a espectrometria de massas de ultra-alta resolução, como a Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR/MS) e Orbitrap MS, associada a várias técnicas de ionização em pressão atmosférica [42]. Embora Han *et al.* (2018) estudaram a utilização das fontes de ionização para essa finalidade, foram Corilo *et al.* (2016) que desenvolveram um método para determinar o teor de enxofre presente no petróleo, com a Fotoionização à Pressão Atmosférica (APPI+) combinada com a análise de componentes principais (PCA). Estes afirmaram que embora a Ionização por Eletronebulização (ESI) seja eficaz, a APPI ionizou efetivamente hidrocarbonetos não polares, bem como compostos contendo enxofre, o que permitiu a determinação da relação entre as espécies HC e S_x [101].

1.8.3 Avaliação de compostos de enxofre por Petroleômica

A petroleômica é uma caracterização detalhada do petróleo e de suas frações em nível molecular, em que são identificados milhares de compostos tais como, polares e hidrocarbonetos por espectrometria de massas de ultra-alta resolução. Essa caracterização auxilia os estudos desde a produção até o refino do petróleo [31]. Contudo, a caracterização da composição do petróleo é uma tarefa desafiadora diante da complexidade da matriz. Diante disso, é crescente o número de estudos referente a caracterização molecular do petróleo, uma vez que os óleos leves e doces estão sendo gradualmente esgotados. O mercado global atual de petróleo passa por uma mudança para óleos mais pesados e ricos em enxofre [102,103].

A Espectrometria de Massas de alta resolução com Transformada de Fourier (FT-MS) revolucionou a análise por espectrometria de massas, fornecendo a possibilidade de determinar a composição de componentes em misturas complexas, como o petróleo, a partir de medições precisas de massa [104,105]. O analisador por Ressonância Ciclotrônica de Íons com transformada

de Fourier (FT-ICR/MS) e o Orbitrap fazem parte do FT-MS. A combinação de FT-ICR/MS e Orbitrap, com diversos métodos de ionização, como ionização por Eletronebulização (ESI), Ionização Química à Pressão Atmosférica (APCI), Fotoionização Química à Pressão Atmosférica (APPI), e outras fontes de ionização permitiu que uma infinidade de compostos polares e não polares presentes em misturas de alta complexidade possa ser rotineiramente identificados e atribuídos com alta resolução e precisão de massas [104].

Embora alguns trabalhos da literatura utilizem a fonte de ionização ESI para a análise de compostos de enxofre em petróleo, auxiliada por uma reação de metilação para promover a ionização desses compostos, a fonte de ionização por APPI é mais utilizada, devido a eficiência na ionização de espécies de enxofre apolares sem necessidade de derivatização química [106–109]. A partir da comparação da caracterização de espécies de enxofre em petróleo por ESI e APPI com um espectrômetro de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR), foi observado que mesmo após a reação de metilação, a ionização por ESI não foi eficiente para espécies com DBE superior que 20, diferentemente da ionização por APPI que se mostrou eficiente em ampla faixa de DBE [109]. Kondyli e Schrader (2021) utilizaram o ionização por APPI (+) para investigar o comportamento das espécies de enxofre antes e depois de reações de incrustação, demonstrando as mudanças dessas espécies sob várias temperaturas de reação em um ambiente oxigenado ou inerte. [108]. Vetere *et al.* (2021) usaram APPI-FT Orbitrap MS para caracterizar espécies de enxofre em frações pesadas de petróleo bruto [107].

1.9 Justificativa do projeto desenvolvido

O uso de ureia ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) como matéria-prima para produção de sequestrantes de sulfeto de hidrogênio é encontrada na forma da produção de membranas do tipo poliéster (uretano-co-ureia) (PEUU), a qual é aplicada na separação de H_2S do CH_4 [110]. Ademais, Khoma *et al.* (2003) apresentaram uma proposta de interação entre ureia e enxofre inorgânico, em que a ureia atuava como complexante [111]. Bashkova *et al.* (2003) modificaram carvão ativado com espécies contendo nitrogênio por tratamento com ureia resultando

em um aumento de 1,4 a 10 vezes da adsorção do metil mercaptana em comparação aos carvões não modificados [112]. Contudo estudos relacionados ao objetivo geral do presente trabalho são escassos na literatura, ou seja, há falta de trabalhos referente as reações entre ureia e espécies orgânicas de enxofre, assim como, estudos sistemáticos sobre a remoção de compostos de enxofre orgânico. As espécies contendo enxofre que estão presentes no petróleo, gás e derivados são muito mais variadas que apenas o sulfeto de hidrogênio, e essas espécies incluem, alquil mercaptanas (alcãtiois), sulfetos de dialquila (tais como sulfeto de dimetil), dissulfetos de dialquila, dissulfeto de carbono, carbono oxissulfeto e muitos outros. Porém, a indústria e os estudos descritos na literatura fazem referência apenas a remoção de H₂S, no entanto a remoção de mercaptanas também é importante uma vez que, além de possuírem alta toxicidade mesmo em baixas concentrações (25 µg kg⁻¹ a 100 mg kg⁻¹) [45,46], também, quando presentes no petróleo influenciam no valor comercial do óleo bruto [9,10,51].

OS estudos sobre o mecanismo de reação entre a triazina e o H₂S demonstraram que o sequestro de H₂S por triazina ocorre por reações de Substituição Nucleofílica Uni- e Bimolecular, e a eliminação de H₂S depende da substituição no carbono eletrofílico [9]. Portela *et al.* (2018) relataram que os sequestrantes nitrogenados possuem maior eficiência no processo em relação aos demais tipos de sequestrantes [66]. Assim, diante do exposto e das características similares da ureia e β-D-glicosil ureia com sequestrantes comerciais, que apresentam alta solubilidade em água e presença de nitrogênio em sua estrutura química, sugere-se que estes compostos podem atuar como centro reativo para dessulfurização química de petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um sequestrante de compostos de enxofre à base de ureia para aplicação em petróleo.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o produto β -D-glicosil ureia com o objetivo de avaliar sua eficiência como sequestrante de CEs;
- Determinar a eficiência de ureia e β -D-glicosil ureia na remoção de espécies de enxofre presentes no petróleo;
- Efetuar ensaios de dessulfurização com os sequestrantes propostos e comercial para comparar a eficiência de remoção de CEs do petróleo;
- Determinar a eficiência dos sequestrantes propostos e comercial através de análise por EDX da fração oleosa, após os ensaios de dessulfurização;
- Caracterizar quimicamente a fração oleosa após o ensaio de dessulfurização por APPI(+)-FT-Orbitrap MS.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

Os reagentes de grau analítico (P.A) utilizados para realização do presente trabalho foram ureia (NH_2CONH_2) 99,5%, D-(+)-Glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) Anidra 99,6%, cloreto de amônio (NH_4Cl) 98,88%, os quais da marca NEON. O metanol (CH_3OH) grau HPLC (99,97%), Amberlist-15, sulfeto de dibutila ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$), 98,0%, foram adquiridos na Sigma Aldrich e Hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triol.

3.1.2 Óleo bruto

Para os ensaios de sequestro de enxofre foi necessário utilizar um óleo que apresentasse natureza azeda ($\%S > 0,42$) de modo a facilitar a avaliação da eficiência do sequestrante na etapa de quantificação deste elemento. Nesse sentido, dentre o conjunto de óleos disponíveis no grupo de pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), foi selecionado o óleo que apresentou teor de enxofre (determinado por EDX, metodologia descrita no item 3.2.5) e grau API (determinado pelo densímetro portátil da Anton Paar modelo DMA 35) conforme descrito na **Tabela 4**.

Tabela 4: Características da amostra de óleo selecionado.

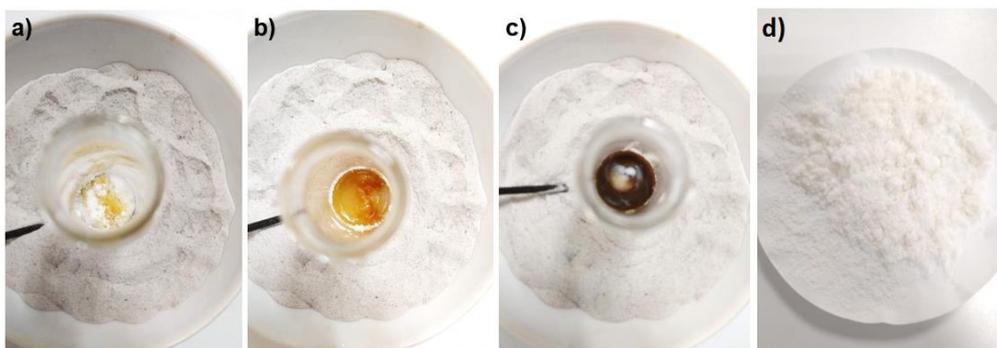
% S Total	°API
0,783	23,5

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese do β -D-glicosil ureia

A síntese do β -D-glicosil ureia foi realizada seguindo a metodologia proposta por Rub *et al.* (2011). Inicialmente, em um frasco de vidro com capacidade de 250 mL foram adicionados glicose (6,02 g), ureia (14,17 g) e cloreto de amônio (2,05 g) (**Figura 7a**). Posteriormente, o sistema foi aquecido a 80 °C, em banho de areia, com o auxílio de uma placa aquecedora até a formação de uma mistura castanho claro, como observado na **Figura 7b**. Em seguida, foi adicionado o catalisador Amberlyst-15 (2,10 g). A mistura foi agitada com o auxílio de uma barra de agitação magnética por duas horas à mesma temperatura, como mostrado na **Figura 7c**. Após o término da reação, foi realizado uma filtração à vácuo utilizando água como solvente; o catalisador, insolúvel neste solvente, foi separado, e o filtrado submetido à posterior purificação. Com a finalidade de remover a água residual, a mistura foi deixada em uma estufa a 70 °C, por 72 h. O produto foi purificado por recristalização, para isso foram adicionados 40 mL de MeOH e o sistema foi aquecido a 60 °C até a dissolução total do sólido. A mistura aquecida foi mantida em temperatura ambiente para recristalização. Posteriormente, o MeOH foi removido e o produto foi lavado duas vezes com o mesmo solvente da recristalização para formação dos cristais brancos (β -D-glicosil ureia), conforme descrito na literatura e observado na **Figura 7d** [89].

Figura 7: Etapas da síntese do β -D-glicosil ureia.



3.2.1.1 Caracterização química do β -D-glicosil ureia por Espectrometria de Massas de Ultra-Alta Resolução (FT-Orbitrap MS)

Um espectrômetro de massas da ThermoFisher Scientific modelo Exactive Plus Orbitrap, equipado com uma fonte de ionização H-ESI, foi usado no modo de íons positivos para determinação inequívoca da(s) massa(s) molecular(es) do(s) produto(s) da reação da síntese de β -D-glicosil ureia. A amostra (β -D-glicosil ureia) foi dissolvida em água ultrapura e posteriormente foi produzida uma solução de $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ em MeOH para injeção por infusão direta. Os dados foram coletados utilizando as seguintes condições: voltagem do capilar a 3,0 kV, gás de bainha a 7,0 u.a., gás de contra fluxo a 2,0 u.a., RF da S-Lens a 50 V, temperatura da fonte a 30 °C e temperatura do capilar a 250 °C. O nitrogênio foi utilizado como gás nebulizador. A aquisição do espectro de massas foi operada no modo *full scan* com resolução de 140.000 FWHM (do inglês, *Full width at half maximum* – cálculo da resolução a partir da largura do pico à metade de sua altura) a m/z 200, em um intervalo de massa de 150-500 Da, sendo o espectro de massas resultante de um acúmulo de 100 μ scans. O espectro de massas final, foi obtido a partir da subtração do branco. As atribuições de fórmulas moleculares para os íons foram realizadas com o software Xcalibur 3.0, considerando um erro máximo de 3 ppm entre os valores experimentais e teóricos de m/z .

3.2.2 *Preparo das soluções dos sequestrantes propostos e comercial*

Para avaliação da eficiência dos sequestrantes propostos neste trabalho (β -D-glicosil ureia $\text{MM} = 222,08 \text{ g mol}^{-1}$; e ureia $\text{MM} = 60,06 \text{ g mol}^{-1}$) foram avaliados seus desempenhos de forma isolada, entre si e em relação à um sequestrante comercial. O sequestrante comercial é um aditivo utilizado na indústria petrolífera para remoção de sulfeto de hidrogênio à base de triazina que possui uma concentração de 78,5% de 2,2', 2'' - (Hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triol, $\text{MM} = 219,28 \text{ g mol}^{-1}$) em sua composição.

As soluções foram preparadas considerando as diferentes relações estequiométricas entre o composto utilizado e o enxofre presente na amostra de

óleo bruto. Para a determinação do número de mols de enxofre no óleo selecionado, foi calculada a massa de enxofre presente em 800 mg do óleo bruto (0,783% de S). Com o objetivo de determinar a massa ideal do sequestrante, proposto e comercial, para remover maior massa de compostos de enxofre, foram preparadas as soluções a partir das seguintes relações estequiométricas: 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; e 1:5 (mol de enxofre no óleo: mol do sequestrante). Os cálculos para determinar a massa de sequestrantes propostos e comercial para reagir em relação equimolar com enxofre presente na amostra de petróleo estão apresentados a seguir.

Onde:

- mg de óleo bruto é a massa de petróleo no ensaio de dessulfurização.
- massa de enxofre é a massa de enxofre, determinada por EDX, presente na quantidade do óleo bruto.

$$100 \text{ mg (Óleo bruto)} \text{ ----- } 0,783\text{mg (Massa de enxofre)}$$

$$800 \text{ mg (Óleo bruto)} \text{ ----- } X \text{ (Massa de enxofre)}$$

$$X \text{ (Massa de enxofre)} = \mathbf{6,26 \text{ mg}}$$

$$X \text{ (Massa de enxofre)} = \mathbf{6,26 \times 10^{-3} \text{ g}}$$

Relação equimolar para ureia:

$$n_1 \text{ de Enxofre} \text{ ----- } n_2 \text{ Ureia}$$

$$\frac{6,26 \times 10^{-3} \text{ g}}{32,06 \text{ g.mol}^{-1}} \text{ ----- } n_2 \text{ Ureia}$$

$$X \text{ (} n_2 \text{ Ureia)} = \mathbf{1,95 \times 10^{-4} \text{ mol}}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{MM_2}$$

$$1,95 \times 10^{-4} \text{ mol} = \frac{m}{60,06 \text{ g.mol}^{-1}}$$

$$m = 11,72 \times 10^{-3} g$$

$$\mathbf{m = 11,7 mg}$$

Relação equimolar para β -D-glicosil ureia:

n_1 de Enxofre ----- n_2 β -D-glicosil ureia

$$\frac{6,26 \times 10^{-3} g}{32,06 g.mol^{-1}} \text{ ----- } n_2 \beta\text{-D-glicosil ureia}$$

$$\mathbf{X (n_2 \beta\text{-D-glicosil ureia) = 1,95 \times 10^{-4} mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{MM_2}$$

$$1,95 \times 10^{-4} mol = \frac{m}{222,19 g.mol^{-1}}$$

$$m = 43,38 \times 10^{-3} g$$

$$\mathbf{m = 43,4 mg}$$

Relação equimolar para Hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triol:

n_1 de Enxofre ----- n_2 Hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triol

$$\frac{6,26 \times 10^{-3} g}{32,06 g.mol^{-1}} \text{ ----- } n_2 \text{ Hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triol}$$

$$\mathbf{X (n_2 U Hexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-triol) = 1,95 \times 10^{-4} mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{MM_2}$$

$$1,95 \times 10^{-4} mol = \frac{m}{219,19 g.mol^{-1}}$$

$$m = 42,79 \times 10^{-3} g$$

$$\mathbf{m = 42,8 mg}$$

Com o objetivo de diminuir os eventuais custos de preparação das soluções dos sequestrantes propostos, as soluções foram feitas em água potável. As massas utilizadas no preparo das soluções para cada relação estequiométrica estabelecida estão indicadas na **Tabela 5**.

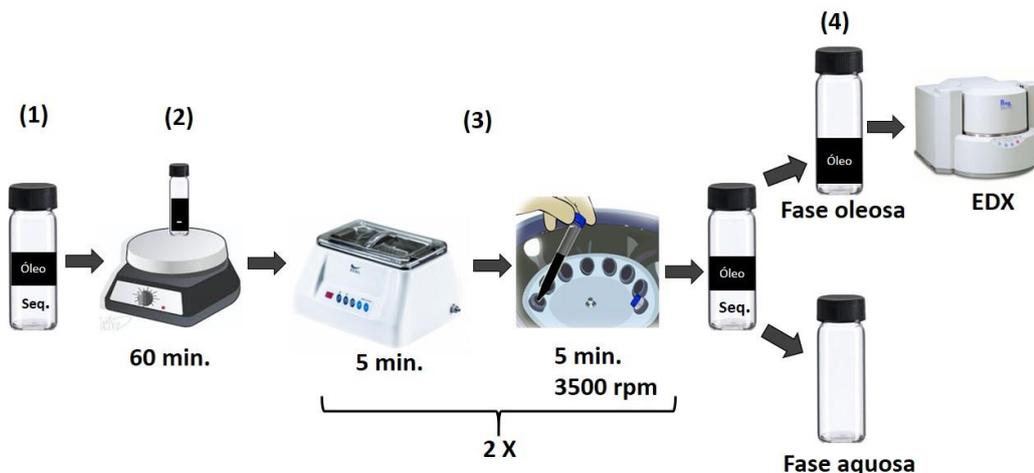
Tabela 5: Massas utilizadas para o preparo das soluções.

Relação estequiométrica	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5
Ureia (mg)	11,7	23,4	35,1	46,8	58,5
β-D-glicosil ureia (mg)	43,4	86,8	130,2	173,6	217,0
SEQ comercial (mg)	42,8	85,6	128,4	171,2	214,0

3.2.3 Ensaio de dessulfurização de petróleo

A eficiência dos sequestrantes propostos e comercial foi avaliada em ensaios em triplicata como mostrado na **Figura 8**. Para isso, em um frasco de vidro com capacidade de 5 mL, foram adicionados 800 mg da solução aquosa do sequestrante, a esta quantidade ou massa foram acrescentados 800 mg do petróleo bruto (1). O sistema foi submetido a agitação com auxílio de um agitador magnético da marca KASVI, durante 60 min (2). Após o contato entre as fases seq./óleo, foi realizado o processo de separação das fases. A mistura seq./óleo foi levada para um banho ultrassônico Alpha Plus – Ecel, durante 5 min, em seguida, o sistema foi centrifugado a 3500 rpm por 5 min. Para uma melhor separação das fases a mistura foi novamente levada ao banho ultrassônico e centrifugada nas mesmas condições descritas na etapa anterior (3). Após a separação, a fase oleosa foi retirada do recipiente com o auxílio de uma seringa descartável. A massa de óleo separada foi medida em um porta amostra para análise por EDX (4).

Figura 8: Ensaio do sequestro dos compostos de enxofre no petróleo.



3.2.4 Determinação do teor total de enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

O teor de enxofre no óleo bruto foi determinado em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS. A determinação do teor de enxofre por EDX dá-se a partir da incidência de um feixe de raios-X que excita os elétrons de valência do átomo de enxofre, esses ao retornarem ao seu estado fundamental e emitem radiação de fluorescência de raios-X, que são receptadas em um detector para o comprimento de onda. A faixa de trabalho do equipamento foi entre os átomos S-K (15kV) com tempo de análise total de 100 s, operando na forma quantitativa. A eficiência do equipamento foi testada a partir da comparação dos resultados da análise de uma amostra referencial composta por Cr=18,395%, Mn=1,709%, Fe=70,718%, Ni=8,655%, Cu=0,278% e Mo=0,245%.

Em concordância com a norma ASTM D4294, foi construída uma curva de calibração. Para a obtenção da curva, foram utilizadas 9 soluções de sulfeto de dibutil em óleo mineral com as seguintes concentrações: 0,01, 0,03, 0,05, 0,07, 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 e 1%. Para as análises, foi utilizado um filme de polipropileno (0,05 mm) para adaptação na parte inferior do porta-amostra e sua selagem, uma pequena quantidade da amostra oleosa foi adicionada ao porta-amostra, de modo a formar um filme uniforme. Os resultados das análises foram

as médias das triplicatas dos valores fornecidos automaticamente pelo equipamento. Após os ensaios, a fim de verificar a redução do teor de enxofre total no petróleo, foi efetuada a determinação da eficiência do processo de dessulfurização, o cálculo da eficiência de dessulfurização dos sequestrantes propostos e comercial foram realizados com a **Equação 11** [22]:

$$\text{Dessulfurização (\%)} = \frac{S(OB) - S(OT)}{S(OB)} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

- S (OB) é o teor de enxofre total no óleo bruto antes da dessulfurização;
- S (OT) é o teor de enxofre total do óleo após a dessulfurização.

3.2.5 Caracterização química da fase oleosa antes e após o ensaio de dessulfurização por Espectrometria de Massas de Ultra-Alta Resolução APPI(+)-FT Orbitrap MS

A análise de caracterização da composição molecular das amostras foi realizada em um espectrômetro de massas Exactive Plus HCD, da Thermo Scientific (Bremen, Alemanha), equipado com interface Thermo Scientific Ion Max APCI/APPI (Thermo Fisher Scientific). Os espectros de massas foram registrados no modo de íon positivo. As amostras foram diluídas em tolueno uma concentração de 750 µg mL⁻¹, e posteriormente foram analisadas por infusão direta a um fluxo de 80 µL min⁻¹. Os dados de APPI(+)-FT-Orbitrap MS foram coletados utilizando as seguintes condições: RF da S-Lens a 80 V, temperatura do capilar a 300 °C, *sheath gas* (gás de bainha) 7 u.a. (unidade arbitraria) com o nitrogênio sendo utilizado como gás nebulizador. A aquisição do espectro de massas foi operada no modo *full scan* com resolução de 140.000 FWHM a *m/z* 200 numa faixa de 180-1000 Da, e um total de 100 µscan foi acumulado em cada análise. O espectro de massas final, foi obtido pela da subtração do branco. Cada amostra foi analisada em duplicata. A atribuição de fórmulas moleculares

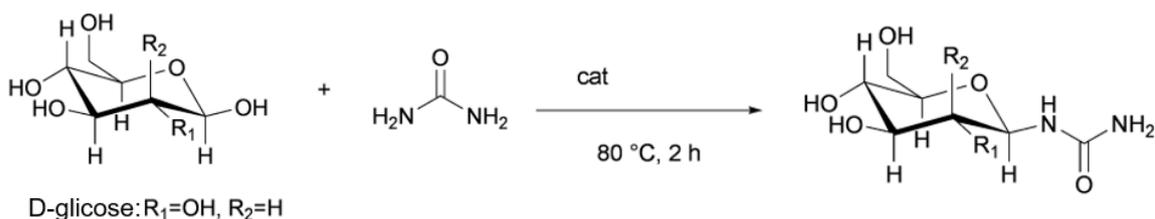
para os íons foi realizada com o software PetroMS considerando um erro máximo de 3 ppm entre os valores experimentais e teóricos de m/z .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterização do sequestrante proposto β -D-glicosil ureia por ESI(+)-FT Orbitrap MS

Um sequestrante aquoso eficiente, após o processo de sequestro das espécies, deve migrar totalmente da fase oleosa para a fase aquosa [66]. Nesse sentido, a síntese do β -D-glicosil ureia foi proposta com o objetivo de produzir um sequestrante mais hidrossolúvel que a ureia pura, tendo em vista os grupos hidroxila na estrutura do β -D-glicosil ureia, que confere maior solubilidade a espécie. A **Figura 9** apresenta a reação proposta para a síntese do β -D-glicosil ureia [89].

Figura 9: Reação de reação sugerido para a síntese do β -D-glicosil ureia.



Fonte: Rub *et al.* (2011) [89].

A estereoquímica β no centro anomérico da molécula ocorre mais facilmente que a orientação α , essa orientação foi determinada por Helm *et al.* (1989) através das constantes de acoplamento que foram obtidas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio [90]. A preferência para a configuração β pode ser explicado pelo efeito anomérico e o impedimento estérico. O efeito anomérico é a tendência do substituinte no carbono anomérico

preferir a orientação axial embora a posição equatorial seja mais estável devido ao impedimento estérico [113]. Normalmente, esse efeito favorece a configuração α em açúcares com substituintes eletronegativos na posição C-1, contudo na β -D-glicosil ureia o nitrogênio possui menor eletronegatividade em comparação ao oxigênio e halogênios e, portanto, contribui menos para a estabilização anomérica além disso a ureia pode ser um grupo volumoso a substituição na posição equatorial contribui para a estabilidade da molécula pois diminui o efeito estérico [89].

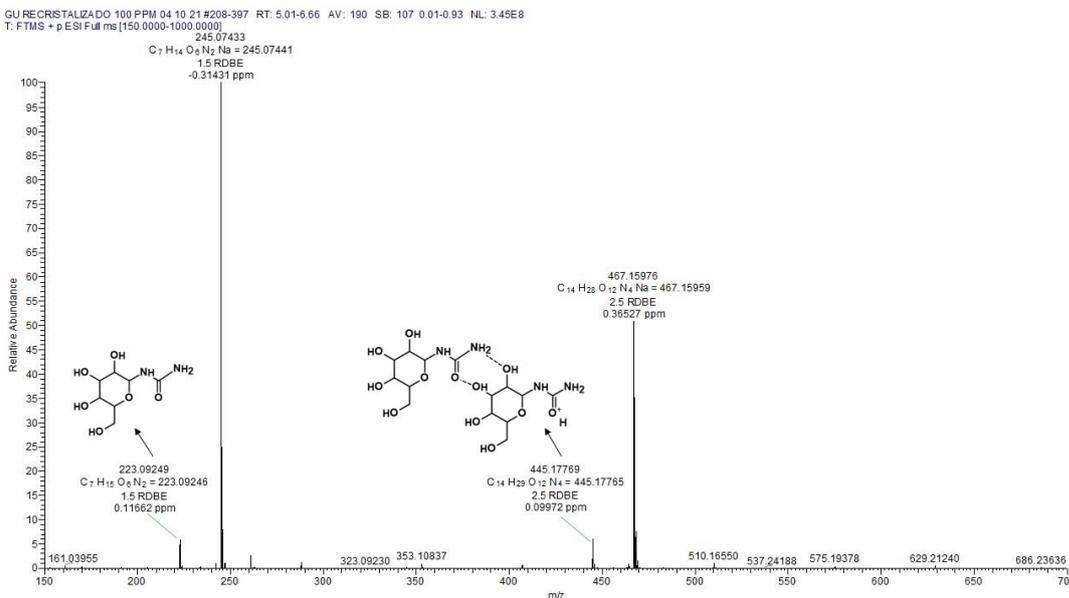
Matthew *et al.* (2014) reportaram que a síntese do glicosil ureia pode ser desafiadora, considerando o rendimento da reação e o tempo necessário para sua confecção [92]. Outros autores, utilizando rotas sintéticas diferentes, ou seja, com diferentes catalisadores, obtiveram menores rendimentos, por exemplo, utilizando *p*-TsOH (ácido *p*-toluenossulfônico), FeCl₃ (Cloreto de ferro(III)), ZnCl₂ (Cloreto de zinco), montmorilonita foram relatados rendimentos de 37, 27, 14 e 14%, respectivamente. O maior rendimento do produto, a partir das sínteses descritas na literatura, foi de 81% utilizando como catalisador Amberlyst-15 após 2 h de reação a 80 °C. O rendimento obtido para o referido composto neste trabalho foi de 50,85%, valor próximo ao reportado por Rub *et al.* (2011), os quais obtiveram 64% de rendimento utilizando a mesma rota sintética [89,92]. A formação de cristais brancos (**Figura 7d**) após a recristalização é um indicativo de obtenção do produto β -D-glicosil ureia formado.

4.1.1 Caracterização do β -D-glicosil ureia por FT-Orbitrap MS

A partir do espectro de massas, apresentado na **Figura 10**, foi possível confirmar a presença da molécula de β -D-glicosil ureia (MM = 222,08 g mol⁻¹) em sua forma protonada [M+H]⁺ de *m/z* 223,09249 e na forma com aduto de sódio [M+Na]⁺ de *m/z* 245,07433. Observou-se também íons moleculares que correspondem ao dímero protonado [2M+H]⁺ de *m/z* 445,1769 e com aduto de sódio [2M+Na]⁺ de *m/z* 467,109765. Helm e Karchesy (1989) e Rub *et al.* (2011) realizaram a síntese do β -D-glicosil ureia, caracterizaram por ESI(+)-MS e

confirmaram a presença dos íons m/z 223,0924 como produto β -D-glicosil ureia $[M+H]^+$ e m/z 445,176 dímero $[2M+H]^+$ [89,90].

Figura 10: Espectro de massas do β -D-glicosil ureia sintetizado.



Embora sejam observados dois hidrogênios ácidos, que estão ligados aos átomos de nitrogênio na estrutura na molécula de β -D-glicosil ureia, a amostra não se ionizou no modo negativo.

4.2 Avaliação da eficiência de remoção de CEs dos sequestrantes propostos e comercial a partir do ensaio de dessulfurização

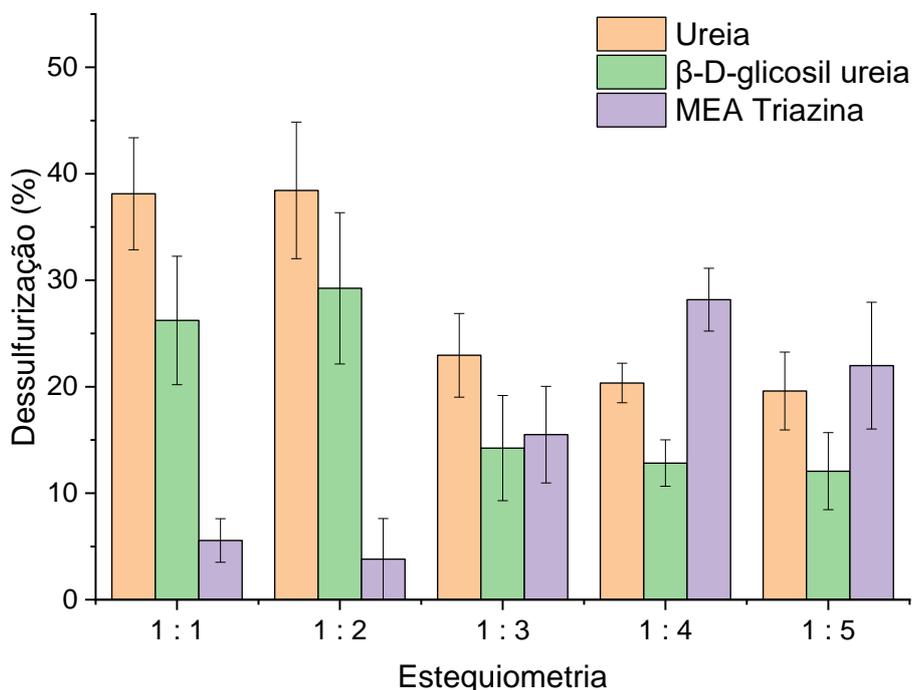
Foram realizados os ensaios de dessulfurização seguindo a metodologia do item 3.2.3. Após os ensaios e análises do teor de enxofre por EDX, os dados de dessulfurização estão apresentados nos próximos subtópicos. Ao analisar os resultados foi observado que os compostos sulfurados foram removidos em quantidades diferentes e essa remoção está relacionada com a concentração do aditivo em contato com os compostos de enxofre.

4.2.1 Efeito da relação estequiométrica sobre o desempenho dos sequestrantes propostos

Após o ensaio de dessulfurização com a solução aquosa de ureia, e considerando o desvio padrão para cada relação estequiométrica (**Figura 11**), foram verificados percentuais de dessulfurização equiparáveis nas relações estequiométricas 1:1 e 1:2, sendo observados 38,12 e 38,44% de remoção de enxofre, respectivamente. Contudo, ao aumentar a relação estequiométrica do sequestrante proposto, foi observado uma diminuição da dessulfurização de 15,49 a 18,64 pontos percentuais, quando comparado com a relação 1:2 (a que apresentou melhor resultado em média). Similarmente, para o sequestrante proposto β -D-glicosil ureia, nas relações estequiométricas 1:1 e 1:2, houve uma diminuição dos compostos de enxofre no óleo de 26,22 e 29,25%, respectivamente. Contudo à medida que a concentração de β -D-glicosil ureia aumentou, foi observada a diminuição na dessulfurização de 12,07 a 14,24%, quando comparado com a relação 1:2 (a que apresentou melhor resultado em média).

Com o uso da MEA Triazina houve um aumento na dessulfurização do óleo a medida que se elevou a concentração de sequestrante no sistema. De acordo com a **Figura 11** considerando as relações estequiométricas 1:4 e 1:5 foram obtidos 28,18 e 21,99% respectivamente. As demais relações estequiométricas resultaram em uma menor remoção das espécies de enxofre no óleo em 1:1 (5,56%), 1:2 (3,82%) e 1:3 (15,50%).

Figura 11: Percentuais de dessulfurização do óleo utilizando diferentes relações estequiométricas dos sequestrantes propostos e comercial.



Comparando a atuação dos dois sequestrantes propostos, foi verificado que o efeito da relação estequiométrica foi bastante semelhante. Ambos os reagentes apresentaram um máximo de dessulfurização na relação 1:2 e alcançaram um platô nas relações acima de 1:3. Esse resultado confirmou que o mecanismo de dessulfurização do β-D-glicosil ureia foi o mesmo da ureia. Ademais, a inclusão do grupo β-D-glicosil como modificante da ureia, diferentemente do que era esperado, resultou numa diminuição de 9,19 pontos percentuais na ação do sequestrante quando comparada a ação da ureia pura (considerando as relações 1:2 de cada um). Essa observação pode ser explicada levando-se em consideração que uma das reações atuantes na dessulfurização com a β-D-glicosil ureia ou ureia seja similar ao mecanismo proposto na literatura para remoção de sulfeto de hidrogênio e mercaptanas utilizando a triazina, isto é, Substituição Nucleofílica Uni-Bimolecular [114]. Assim, uma das hipóteses para a menor dessulfurização quando usado β-D-glicosil ureia é em decorrência do efeito estérico, [115] devido a presença do grupo volumoso β-D-glicosil que pode impedir o ataque do nucleófilo ao carbono carbonílico da molécula β-D-glicosil ureia.

O aumento na dessulfurização com a MEA Triazina, pode estar de acordo com o mecanismo de reação entre a triazina e algumas espécies de enxofre, no qual um átomo de nitrogênio da estrutura da triazina é substituído por um átomo de enxofre [9,12]. Assim, as relações estequiométricas 1:4 e 1:5 que resultaram em maiores valores de dessulfurização podem ser explicadas em relação a maior quantidade de nitrogênios disponíveis suscetíveis a substituição pelos átomos de enxofre, e conseqüentemente, a diminuição na dessulfurização com as menores relações estequiométricas pode ser devido a menor quantidade de átomos de nitrogênio disponíveis.

Ao comparar os resultados dos processos de dessulfurização dos sequestrantes propostos e comercial, pode-se afirmar que embora as três moléculas sejam nitrogenadas, elas possuem diferentes tendências de dessulfurização. O mecanismo entre uma triazina e espécies de enxofre já é descrito na literatura, porém a literatura é escassa de mecanismos entre uma β -D-glicosil ureia ou ureia com sulfurados. Deste modo uma das hipóteses é que a ureia ou β -D-glicosil ureia pode reagir pelo mesmo mecanismo proposto para uma triazina, porém, não se limita a esse. De acordo com a literatura em relação a mecanismos descritos entre ureia e compostos contendo enxofre, a associação ou complexação é uma das mais citadas, quando considerada temperaturas abaixo de 40 °C [121,127]. Akhmetova *et al.* (2011) em um experimento similar ao executado neste trabalho mostraram um mecanismo associativo da ureia com H₂S em um ensaio a 20 °C. Outros autores aumentaram a eficiência de remoção de mercaptanas em gases em aproximadamente 10 vezes, após a utilização de carvão ativado modificado com ureia [121,127]. Embora o mecanismo de dessulfurização ocorra via oxidação por reações na superfície do carvão ativado, os resultados indicaram que a introdução de ureia modificou quimicamente a superfície dos carvões ativados, aumentando a alcalinidade da superfície e auxiliando a atração desses compostos por mecanismo associativo [112,116,117]. Outra proposta é que o pH levemente alcalino da solução (~8,0) tenha propiciado a migração de compostos de enxofre ionizáveis nesta região de pH por um mecanismo ácido-base, como é visto na literatura para o sequestrante MEA, por exemplo [118].

Os resultados podem ser mais bem observados a partir da eficiência do processo de dessulfurização utilizando os produtos, Ureia, β -D-glicosil ureia e MEA Triazina, que estão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6: Valores de dessulfurização que resultaram em maior eficiência dos sequestrantes.

Sequestrante	Relação Estequiométrica	Dessulfurização (%)	Eficiência (mg g ⁻¹)
Ureia	1:1	38,12 ± 5,26	209,59
β -D-glicosil ureia	1:1	26,22 ± 6,04	39,75
MEA Triazina	1:4	28,18 ± 2,95	8,40

A **Tabela 6** apresenta as relações estequiométricas de cada aditivo que resultaram nas melhores dessulfurizações do óleo e suas respectivas eficiências em massa (mg) de compostos de enxofre removidos por massa (g) de sequestrantes propostos e comercial em contato com o óleo. Diante dos resultados, foi observado que existe uma diferença de remoção das espécies de enxofre ao modificar a relação estequiométrica e a substância utilizada. Pode-se afirmar que a ureia possui maior eficiência em comparação as outras substâncias, ou seja, maior massa de compostos de enxofre foi removida da fase oleosa com menor massa de sequestrante. A β -D-glicosil ureia possui eficiência de 39,75 mg g⁻¹, menor que a ureia, no entanto maior em comparação a MEA Triazina, que apresentou uma eficiência de apenas 8,40 mg g⁻¹, valor significativamente menor quando comparado a ureia. As hipóteses para explicar essas observações foram embasadas em resultados obtidos por APPI(+)-FT Orbitrap MS, ionização mais eficiente para espécies de enxofre em petróleo [106–109].

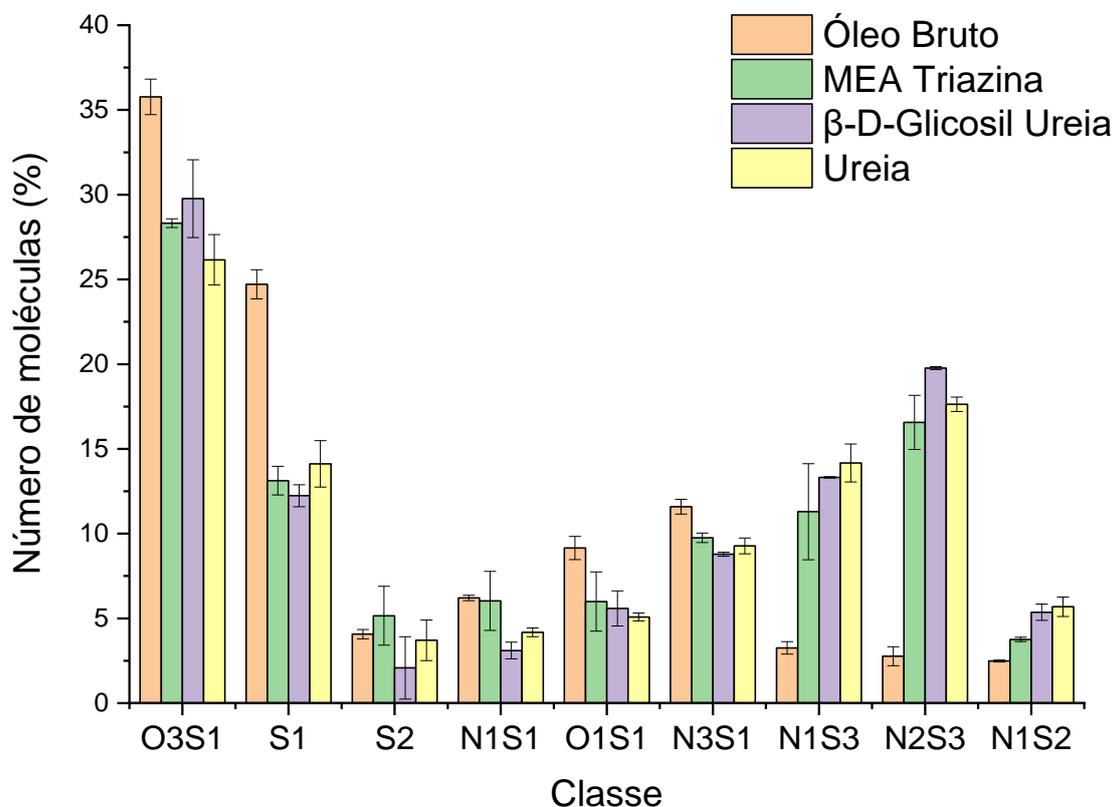
4.3 Caracterização molecular dos compostos contendo enxofre por APPI(+)-FT Orbitrap MS

4.3.1 Efeito dos sequestrantes sobre a composição química do óleo após o tratamento

A fotoionização a pressão atmosférica (APPI) permite a detecção de espécies de enxofre através da formação íons moleculares e de radicais ($M^{\bullet+}$), contudo, o uso de um dopante também pode influenciar a formação de íons radicais ou protonados, como, por exemplo, o tolueno (utilizado como dopante neste trabalho), o qual foi adicionado à amostra para melhorar o primeiro evento de ionização e transferir uma carga para o analito para formar íons através de uma reação em fase gasosa ($[M+H]^+$) [119,120]. Assim, APPI(+)-FT Orbitrap MS foi utilizado para avaliar o impacto dos sequestrantes propostos nas classes químicas de compostos contendo enxofre.

A maioria dos artigos de petroleômica faz uso dos histogramas de intensidade para discriminar os processos em estudo [121–123], no entanto, neste trabalho, dar-se-á ênfase ao histograma de classes por número percentual de moléculas [108], por considerar que este gráfico é mais representativo para elucidação do processo estudado. O processamento dos espectros de massas foi executado apenas para compostos contendo enxofre, ou seja: S_x , S_xO_y , S_xN_z e $S_xO_yN_z$ ($x = 0-3$, $y=0-5$ e $z =0-3$). As classes detectadas para o óleo estudado, antes e após o tratamento com os sequestrantes, bem como seus respectivos desvios-padrão encontram-se apresentados na **Figura 12**.

Figura 12: Ação dos sequestrantes nas classes sulfuradas por APPI(+)-FT Orbitrap MS.



Ao avaliar o efeito do tratamento com os sequestrantes sobre as classes químicas de compostos contendo enxofre, foi observado que, em média, as classes que apresentaram redução no percentual de moléculas foram: O₃S₁, S₁, N₃S₁, O₁S₁, N₁S₁ e S₂ (exceto para o sequestrante MEA Triazina, o qual apresentou aumento de S₂). Considerando o número total de moléculas para essas classes no óleo bruto e comparando-o com o total de moléculas para as mesmas classes nos óleos tratados, foi verificada uma diminuição de 35, 34 e 45% quando utilizados os sequestrantes MEA Triazina, β-D-glicosil ureia e ureia, respectivamente. Desta forma, tanto os dados qualitativos obtidos por APPI(+)-FT Orbitrap MS quanto os dados quantitativos obtidos pelo EDX, mostraram que a ureia foi o sequestrante que apresentou melhor eficiência de dessulfurização.

Contudo, ao avaliar os desvios-padrão foi observado que a atuação sobre as classes poderia não ter sido significativa. Portanto, foi aplicado um teste-t para confirmar se a alteração foi estatisticamente significativa. Assim, considerando t_{95%} um, para qualquer valor de *p-valor* maior que 0,05, considerou-se nula a

hipótese de que a alteração foi significativa [124]. Na **Tabela 7** estão apresentados os valores de p para os sequestrantes em relação ao óleo bruto não-tratado.

Tabela 7: Valores de p para os sequestrantes em relação ao óleo bruto não-tratado.

Grupo	OB – MEA¹ (p-valor)	OB – GU² (p-valor)	OB – U³ (p-valor)
O3S1	0,039	0,046	0,010
S1	0,000	0,027	0,047
S2	0,243	0,205	0,392
N1S1	0,459	0,047	0,046
O1S1	0,159	0,022	0,050
N3S1	0,019	0,045	0,003
N1S3	0,087	0,009	0,015
N2S3	0,035	0,009	0,002
N1S2	0,012	0,042	0,044

¹Óleo bruto – MEA Triazina; ²Óleo bruto – β -D-Glicosil ureia; ³Óleo bruto – Ureia

Ao avaliar a atuação dos sequestrantes propostos, foi observado um comportamento similar em relação ao efeito sobre as classes contendo enxofre, apenas a classe S₂ não apresentou alteração estatisticamente significativa. Comparando o desempenho dos sequestrantes propostos com o MEA Triazina, foi verificado que a sua atuação foi diferente da observada para os sequestrantes propostos, uma vez que as classes N₁S₁, O₁S₁ e N₁S₃ não apresentaram alterações significativas quando aplicado o teste-t. Esse resultado corrobora os dados obtidos por EDX, uma vez que os perfis de dessulfurização dos sequestrantes propostos foram semelhantes entre si (1:1, em ambos) e diferentes do perfil de dessulfurização do sequestrante comercial MEA Triazina (1:4).

Além da não-alteração da classe S₂, e do decréscimo nas classes já mencionadas, também foram observados aumentos relativos para as seguintes classes: N₁S₂, N₁S₃ e N₂S₃. Entretanto, os dados quantitativos não sustentam esse aumento observado para essas classes, contrariamente ao observado para

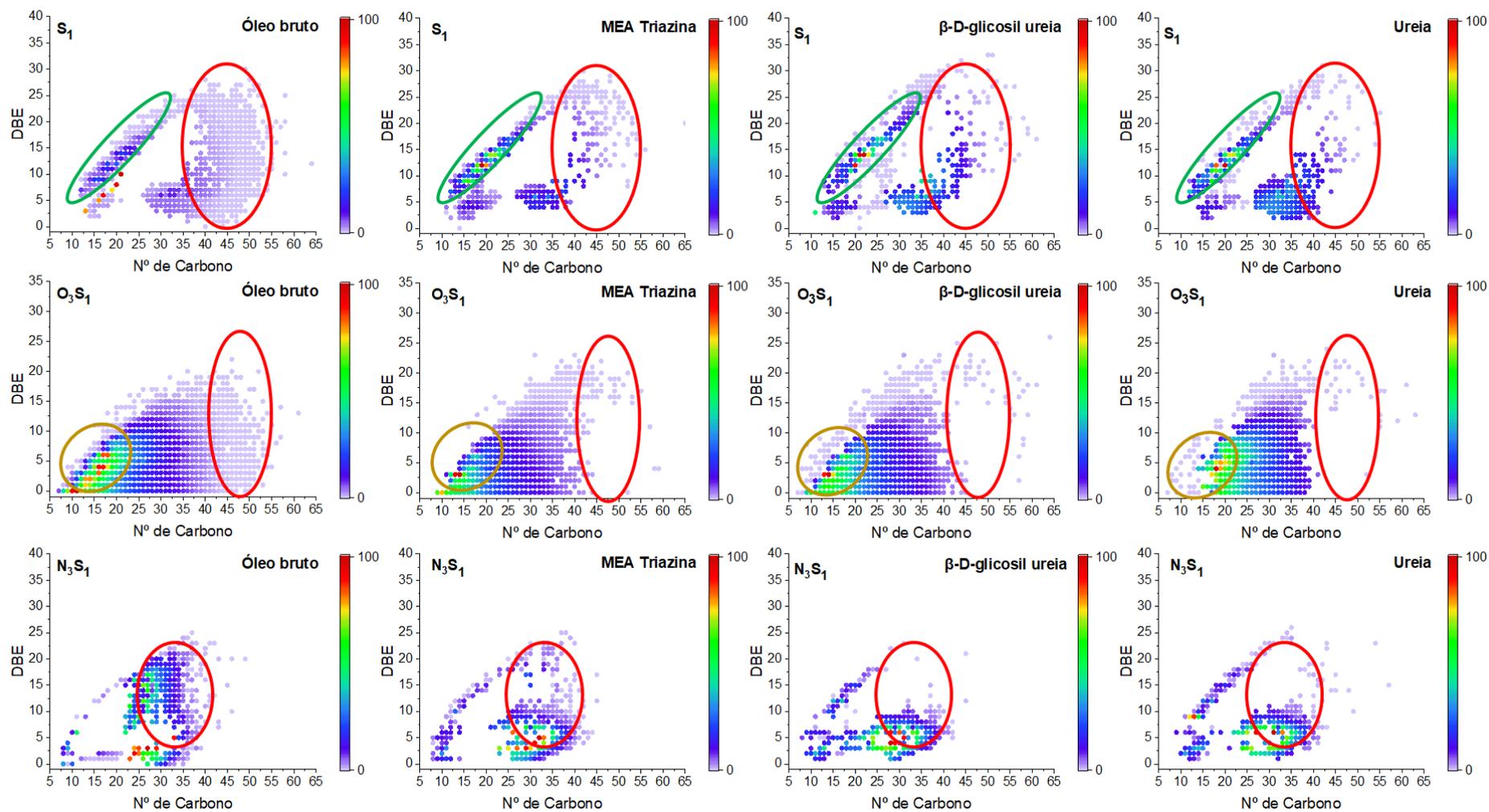
as classes que tiveram redução em média (que corroboram os dados obtidos por EDX). Wolfgang e Kondyli (2019) mostraram que a ionização por eletrospray tende a priorizar a ionização de compostos nitrogenados básicos, enquanto que o APPI favorece a ionização de hidrocarbonetos, bem como de compostos contendo oxigênio [125]. Nesse sentido, o aumento observado para as classes N_1S_2 , N_1S_3 e N_2S_3 nos óleos tratados pode ser associado à diminuição da supressão iônica ocasionada pela redução dos compostos contendo oxigênio e enxofre. Ou seja, esses compostos, N_1S_2 , N_1S_3 e N_2S_3 , já existiam no óleo bruto, contudo, com a diminuição de O_3S_1 e O_1S_1 , a ionização deles foi favorecida.

De modo geral, apenas as classes contendo 1 átomo de enxofre tiveram redução após o tratamento de dessulfurização. Nesse sentido, para avaliar o efeito da adição dos sequestrantes sobre cada classe, foram construídos os gráficos de distribuição molecular ($DBE \times$ Número de Carbono), em que uma molécula com fórmula $C_cH_hN_n$ apresenta $DBE = C - h/2 + n/2 + 1$ [126,127].

4.3.2 Desempenho dos sequestrantes propostos e comercial sobre as classes S_1 , O_3S_1 e N_3S_1

O desempenho dos sequestrantes propostos e comercial sobre as classes S_1 , O_3S_1 e N_3S_1 foi avaliado a partir dos gráficos de distribuição molecular (**Figura 13**). Foi observado que para essas classes os perfis de remoção da β -D-glicosil ureia e ureia foram semelhantes ao da MEA Triazina, visto que o mecanismo de ação das triazinas é conhecido, foi sugerido que o mecanismo entre os sequestrantes propostos seja o mesmo da MEA-Triazina para as classes de enxofre que possuem comportamento semelhante para os três sequestrantes.

Figura 13: Desempenho da MEA Triazina, β -D-Glicosil ureia e Ureia sobre as classes S_1 , O_3S_1 e N_3S_1 .



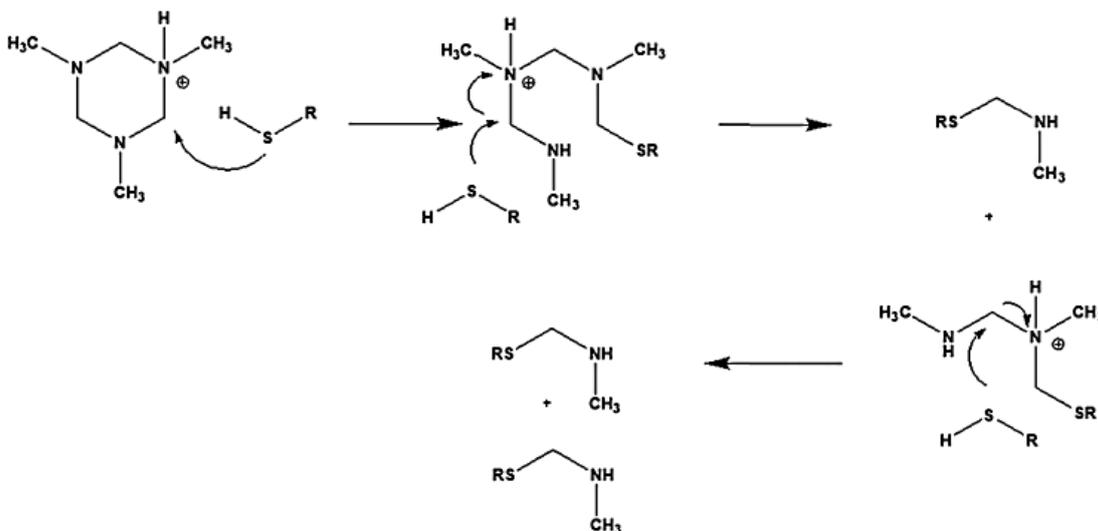
Ao avaliar a classe S₁, foi observada uma distribuição molecular no óleo bruto de C₁₀ a C₅₅ distribuídos numa faixa de DBE entre 0 e 30. Com região mais intensa na faixa de carbono entre C₁₀ a C₂₂ e DBE entre 3 e 15. Após aplicação do MEA Triazina foi visualizada a remoção parcial dos compostos entre C₃₅ e C₅₅ na faixa de DBE entre 0 e 20 (elipse vermelha). Além de um aumento na intensidade dos compostos entre C₁₂ e C₂₂ e DBE de 9 a 15 (elipse verde). Após aplicação da β-D-glicosil ureia e ureia foi observada a remoção das espécies da mesma faixa de carbono em comparação com a MEA Triazina (C₃₅ e C₅₅) porém em maior faixa de DBE (0 e 30), sendo para a ureia uma remoção mais intensa das espécies S₁.

De modo geral, os compostos pertencentes à classe S₁ apresentam uma estrutura esquelética de natureza tiofênica ou de tiol. Dalmaschio *et al.* (2014) classificaram os compostos da classe S₁ de acordo com a sua DBE da seguinte forma: valores de DBE >6 são provavelmente compostos tiofênicos, enquanto que aqueles com valores de DBE <6 são sulfetos. Assim, compostos de DBEs iguais a 1 e 2 são sulfetos de um e dois anéis, DBE igual a 3 são provavelmente sulfetos com anel tricíclico e DBEs maior ou igual a 4 são provavelmente sulfetos de anel cíclico ou aromáticos [128]. As espécies da classe S₁ com DBE maior, ou igual, a 6 estão presentes apenas nos resíduos da destilação e correspondem aos compostos do tipo benzotiofeno (DBE = 6), dibenzotiofeno (DBE = 9), e benzonaftotiofenos (DBE = 12), e seus derivados com cadeias laterais alquílicas que podem ser a espécie mais abundante de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contendo enxofre. A presença de grandes valores de DBE (> 20) indicam a presença de tetra e penta aromáticos [124].

Devido à presença de uma ligação entre carbono e enxofre, as alquím- mercaptanas (R-SH) não poderiam sofrer a mesma reação dupla do tipo S_N2 que é observado para a moléculas de H₂S, ou seja, elas estão confinadas a uma única reação S_N2. Esta restrição exclui imediatamente a possibilidade de subprodutos cíclicos, comumente observados no sequestro de sulfeto de hidrogênio [114]. A proposta mecanística que se tem na literatura indica que a nucleofilicidade da mercaptana abre o anel da Triazina e se dá de acordo com o mecanismo da **Figura 15**, gerando ao final dois subprodutos [114]. Diante da similaridade dos perfis de remoção da classe S₁ por MEA Triazina, β-D-Glicosil

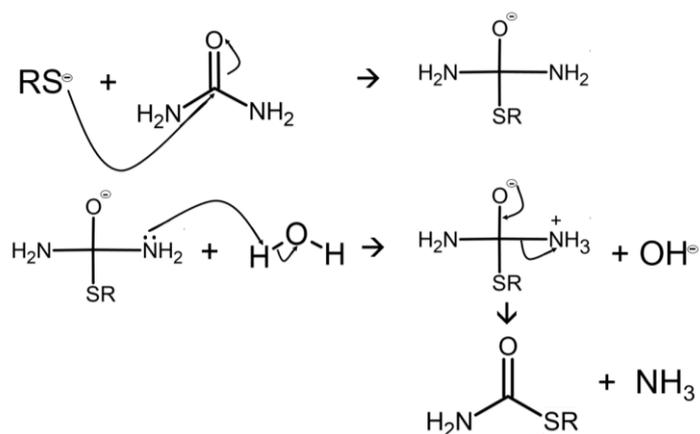
ureia propõe que os sequestrantes propostos possam reagir com as espécies da classe apresentada, também, por Substituição Nucleofílica como apresentado na **Figura 14**.

Figura 15: Mecanismo para a reação de alquil mercaptanas com triazina (R = alquil).



Fonte: Wylde *et al.* (2020).

Figura 16: Mecanismo proposto para a reação entre ureia e mercaptanas.



Fonte: Autoria própria.

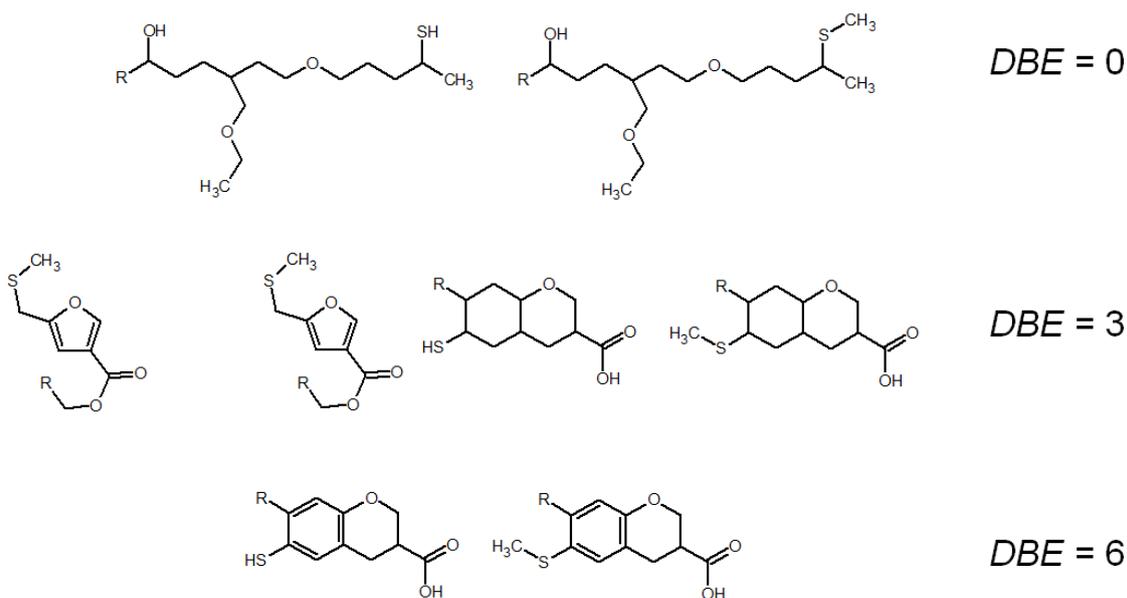
Nesse sentido, considerando a remoção parcial dos compostos da classe S_1 entre C_{35} e C_{55} na faixa de DBE entre 0 e 20, foi sugerido a redução, ou

remoção, dos compostos dessa classe após o tratamento com os sequestrantes tenha ocorrido em moléculas pertencente a classe dos metil-sulfetos [129] ou mercaptanas derivadas de compostos cíclicos ou policíclicos aromáticos.

Com relação à classe O_3S_1 , foi observada uma distribuição molecular no óleo bruto de C_6 a C_{60} distribuídos numa faixa de *DBE* entre 0 e 22. Com região mais intensa na faixa de carbono entre C_8 a C_{20} e *DBE* entre 0 e 8. Após aplicação do sequestrante MEA Triazina, foi verificada a remoção dos compostos entre C_{38} e C_{55} na faixa de *DBE* entre 0 e 20 (elipse vermelha). Além de uma diminuição na intensidade dos compostos entre C_{18} e C_{23} e *DBE* de 3 a 8 (elipse mostarda). Para a β -D-glicosil ureia e ureia também foram observadas a remoção C_{38} e C_{55} na faixa de *DBE* entre 0 e 20, No entanto foi observado que para esses sequestrantes houve remoção das espécies de menor massa molecular, sendo que essa diminuição foi ainda mais intensa para a ureia. Esse resultado pode ser devido as reações de associação ou complexação que podem ocorrer entre a ureia, β -D-Glicosil ureia e espécies de menores massas moleculares [121,127], a menor remoção dessas espécies pela β -D-Glicosil ureia pode ser devido ao efeito estérico resultante da presença do grupo volumoso β -D-Glicosil na estrutura. As espécies da classe O_3S_1 são comumente encontradas em algumas substâncias ativas interfaciais e são geralmente consideradas como aditivos artificiais na indústria de petróleo, sendo as espécies com *DBE* > 6 associadas a derivados de ácidos benzenosulfônicos [130]. Contudo, não há um consenso na literatura sobre a existência de compostos sulfonatos ou sulfatos (SO_4^{2-}) no petróleo bruto natural [131].

O mecanismo de ação dos compostos à base de Triazina, como a MEA Triazina, é bem conhecido, e ocorre basicamente por reações do tipo S_N2 . Contudo, o mecanismo é estabelecido para os compostos do tipo mercaptanas (S-H) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) [114], ou possui eficiência demonstrada para outros sulfetos, como metil-sufetos (R-S-R) [129]. Nesse sentido, e considerando que não há mecanismo, ou eficiência de remoção descrito na literatura para sequestro de enxofre em compostos derivados de ácido sulfônico, foi sugerido que a redução, ou remoção, dos compostos dessa classe após o tratamento com os sequestrantes tenha ocorrido em moléculas contendo mais de uma função orgânica. Na **Figura 17** estão apresentadas algumas estruturas propostas.

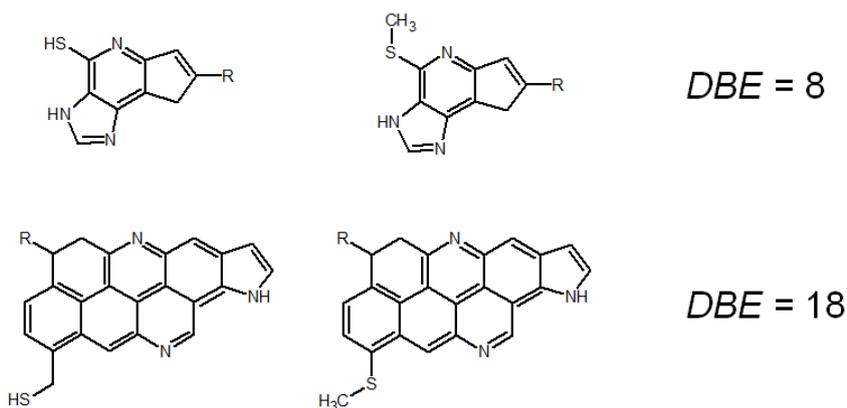
Figura 17: Figuras propostas para as classes O₃S₁.



Fonte: Autoria própria.

A última classe que sofreu redução ao utilizar os sequestrantes foi a N₃S₁. No óleo bruto não tratado foi observado uma distribuição de número de carbono entre 7 e 42 distribuídos numa faixa de *DBE* entre 0 e 25. Após o tratamento com MEA Triazina foi observado redução de compostos entre C₂₅ e C₄₂ contidos numa faixa de *DBE* entre 5 e 20 (elipse vermelha), já após aplicação de β-D-glicosil ureia e ureia essa a remoção na mesma faixa de carbono foi ainda mais intensa, no qual foi observado a remoção completa de algumas espécies nessa faixa de número de carbono e BDE. Jiang *et al.* (2018), embora tenha utilizado ESI como fonte de ionização, foram os primeiros a associar os compostos da classe N₃S₁ às estruturas condensadas de piridinas, pirrois e quinolinas [132]. Sabendo-se que essas estruturas são possivelmente aromáticas (*DBE* > 4), então o mecanismo de ionização também é possível por APPI. Desse modo, foi sugerido que os compostos removidos, ou parcialmente removidos, da classe N₃S₁, de igual modo para a classe O₃S₁, sejam estruturas contendo mais de uma função orgânica, como mostrado na **Figura 18**.

Figura 18: Estruturas moleculares propostas para as classes N_3S_1 .



Fonte: Autoria própria.

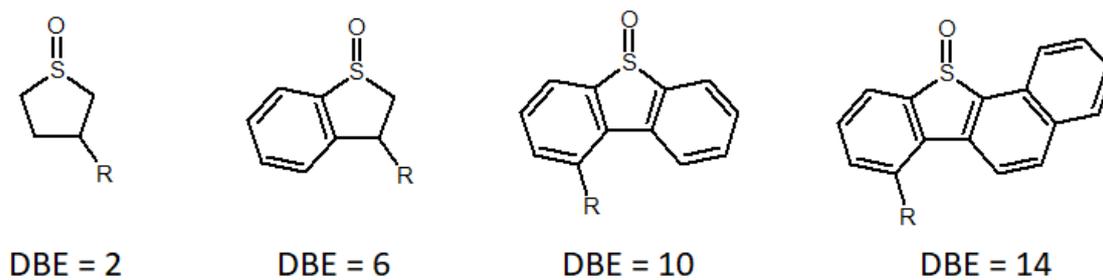
4.3.3 Atuação dos sequestrantes propostos sobre as classes O_1S_1 e N_1S_1

Ao avaliar a classe O_1S_1 , foi observada uma distribuição molecular no óleo bruto de C_{10} a C_{45} distribuídos numa faixa de DBE entre 0 e 25. Com região mais intensa na faixa de carbono entre C_{20} a C_{35} e DBE entre 3 e 9. Após aplicação do β -D-glicosil ureia, foram visualizadas duas regiões de diminuição, ou remoção parcial de compostos, a primeira entre C_{10} e C_{38} na faixa de DBE entre 3 e 25 (elipse mostarda), e a segunda entre C_{35} e C_{45} na faixa de DBE entre 3 e 20 (elipse vermelha). Após aplicação da ureia, foi observado uma remoção, ou redução, mais intensa para os compostos nessas mesmas regiões. As espécies da classe O_1S_1 são comumente relacionadas à presença do grupo sulfóxido que geralmente estão associadas a um esqueleto furânico ($DBE = 2$), benzofurano ($DBE = 6$), dibenzofurano ($DBE = 10$) e benzo-homologos ($DBE > 13$).

Como não foram observadas alterações significativas para a classe O_1S_1 após o tratamento com o sequestrante comercial MEA Triazina, acredita-se que o mecanismo de ação da ureia e β -D-glicosil ureia para a remoção dessa classe tenha se dado majoritariamente por um mecanismo diferente da S_N2 , a qual é associada às triazinas. Markarian *et al.* (2004), ao estudar as interações entre Ureia-DMSO e Ureia-DESO, informaram que diferentes complexos intermoleculares associados foram formados, incluindo uma ligação de hidrogênio DMSO(DESO)/ complexo de ureia do tipo $SO\cdots HN$ [133]. À luz desse

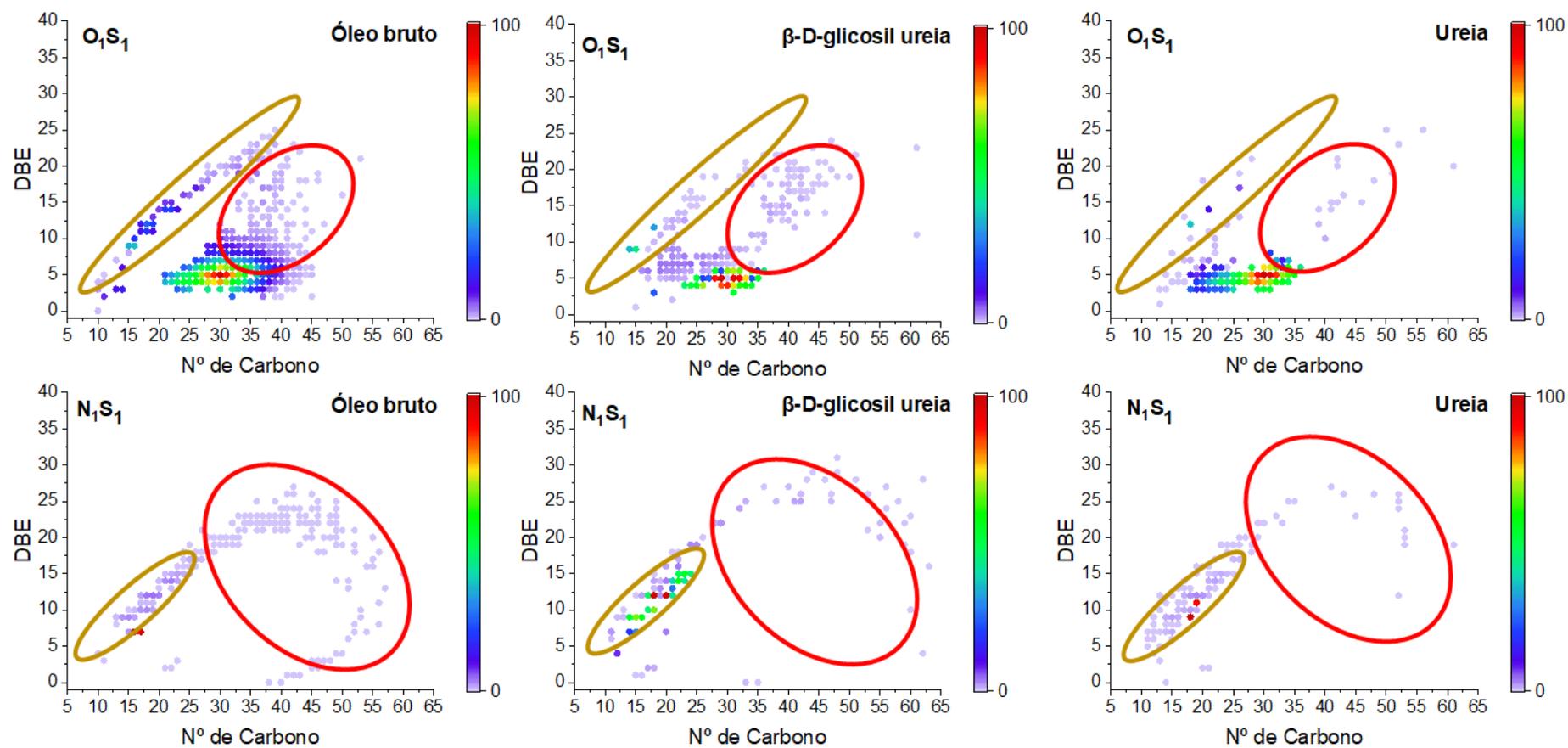
mecanismo, e tendo em vista que os compostos da classe O_1S_1 são reportados como sulfóxidos, foi sugerido que a atuação da ureia e β -D-glicosil ureia nesta classe seja por um mecanismo associativo, resultando em complexos de ureia. A **Figura 19** apresenta algumas estruturas propostas para essa classe.

Figura 19: Estruturas moleculares propostas para as classes O_1S_1 .



Fonte: Autoria própria.

Figura 20: Desempenho da β -D-Glicosil ureia e Ureia sobre as classes O_1S_1 e N_1S_1 .



Com relação a classe N_1S_1 , foi observada uma distribuição molecular no óleo bruto de C_{10} a C_{58} distribuídos numa faixa de *DBE* entre 0 e 28. Com pequena região intensa na faixa de carbono entre C_{15} a C_{17} e *DBE* 7. Após aplicação do β -D-glicosil ureia foi visualizada a remoção, ou redução, de compostos entre C_{30} e C_{58} contido na faixa de *DBE* entre 3 e 25 (elipse vermelha). Para essa região, o comportamento observado quando utilizado a ureia foi o mesmo. Além disso, quando tratado com β -D-glicosil ureia, foi observado uma pequena remoção de moléculas na faixa de número de carbono entre 10 e 25 e *DBE* entre 6 e 18 (elipse mostarda). Embora, na mesma faixa para o referido sequestrante, também tenha sido observado aumento da intensidade de alguns compostos, como $C_{20}H_{19}N_1S_1$, $C_{18}H_{15}N_1S_1$, $C_{15}H_{15}N_1S_1$, $C_{18}H_{19}N_1S_1$, $C_{16}H_{17}N_1S_1$ e $C_{22}H_{19}N_1S_1$ e $C_{23}H_{19}N_1S_1$. Considerando essa mesma faixa ($C_{10} - C_{25}$; *DBE* entre 6 e 18) para o óleo tratado com ureia, não foram observadas alterações. As espécies da classe N_1S_1 são descritas como derivados tiofênicos, ou sulfetos cíclicos, de pirróis, piridina, indóis e carbazóis [134,135].

Como não foi observada redução da classe N_1S_1 ao empregar a MEA Triazina como sequestrante, foi descartada a possibilidade da presença de estruturas do tipo mercaptanas ou metil-sulfetos, pois, se houvesse a remoção desses compostos teria ocorrido por mecanismos substituição nucleofílica. Além disso, não são reportados na literatura mecanismos de que sustentem a interação da ureia, ou sequestrantes de enxofre, com derivados de tiofenos ou sulfetos cíclicos. Sugere-se que a ureia atue sobre os compostos da classe N_1S_1 (derivados de tiofeno ou sulfeto cíclico) por um mecanismo associativo ($R-S\cdots NH_2CONH_2$), contudo, até o momento, não há base na literatura, nem nos dados apresentados, que possam sustentar essa hipótese. Portanto, não é conclusivo por qual mecanismo a ureia atua sobre essa classe de compostos.

5 CONCLUSÕES

Embora seja reconhecido que alguns dados possam apresentar desafios para uma explicação completa devido a escassez da literatura sobre o assunto, pode-se confirmar que, a ureia apresentou alta eficiência na remoção dos compostos de enxofre do petróleo com valor de 209,59 mg de compostos de enxofre removidos por g de ureia, em relação equimolar 1:1. O produto sintetizado β -D-glicosil ureia possui eficiência de 28,24 mg g⁻¹ (1:1), ainda que menor em relação com a ureia, o valor é maior que o sequestrante comercial a base de MEA triazina (8,40 mg g⁻¹ em 1:4), amplamente utilizado na indústria petroquímica. Essas informações foram comprovadas em ensaios de dessulfurização com um óleo bruto ácido, no qual o teor de enxofre foi quantificado antes e após os ensaios por EDX seguindo a norma ASTM D4294 e as espécies de enxofre presentes no óleo foram caracterizadas molecularmente por APPI(+)-FT Orbitrap MS.

Diante da semelhança entre os perfis de dessulfurização e as classes removidas observadas por APPI(+)-FT Orbitrap MS entre a ureia e β -D-glicosil ureia, para os quais foram observadas diminuição das classes, S₁, O₃S₁, N₃S₁, O₁S₁ e N₁S₁, após o tratamento do óleo com ureia e β -D-glicosil ureia, foi proposto que ambos seguem o mesmo mecanismo para reagir com as espécies de enxofre, no entanto menores valores de dessulfurização observados para o β -D-glicosil ureia pode ser devido ao efeito estérico resultante da presença do grupo β -D-glicosil, que pode estar impedindo a aproximação das espécies de enxofre para reagir. Conhecendo o mecanismo atuante na remoção de mercaptanas e H₂S por triazinas, foi proposto que a capacidade de remoção de CEs por ureia e β -D-glicosil ureia também pode ser devido ao mesmo mecanismo que ocorre com as triazinas, devido a semelhança nas classes removidas (S₁, O₃S₁, N₃S₁) após o tratamento com os três sequestrantes, porém, as reações entre β -D-glicosil ureia, ureia e espécies de enxofre não se limitam ao mecanismo apresentado na literatura para triazina, ou seja, outros mecanismos estão atuando na remoção de compostos de enxofre por ureia e β -D-glicosil ureia, tais como reação de associação e complexação, como descrito na literatura.

Portanto, devido aos problemas causados pela presença de enxofre ativo no óleo, considerando que os óleos leves e doces estão sendo gradualmente esgotados e o mercado global atual de petróleo passa por uma mudança para óleos mais pesados e ricos em enxofre, a utilização da ureia para auxiliar no tratamento do óleo bruto contribui com a reintrodução de um subproduto da indústria de petróleo, de baixo valor agregado, na obtenção de um produto que diminuirá os custos globais do processo de dessulfurização de petróleo. Sendo assim, é notória a importância do presente trabalho cuja perspectiva é realizar ensaios de dessulfurização em campo para certificar a ação dos sequestrantes obtidos no presente trabalho em escala industrial.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Gutiérrez Sama, S.; Barrère-Mangote, C.; Bouyssière, B.; Giusti, P.; Lobinski, R., Recent Trends in Element Speciation Analysis of Crude Oils and Heavy Petroleum Fractions. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2018**, *104*, p 69–76.
- [2] Tissot, B.P. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*; 1985, Vol. 66.
- [3] Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum: Third Edition, Revised and Expanded*; 1999.
- [4] Lin, Y.; Feng, L.; Li, X.; Chen, Y.; Yin, G.; Zhou, W., Study on Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization for Crude Oil. *Ultrason. Sonochem.* **2020**, *63* (December 2019), p 104946.
- [5] Saleh, T. A., Characterization, Determination and Elimination Technologies for Sulfur from Petroleum: Toward Cleaner Fuel and a Safe Environment. *Trends Environ. Anal. Chem.* **2020**, *25*.
- [6] Saji, V. S., Research Advancements in Sulfide Scavengers for Oil and Gas Sectors. *Rev. Chem. Eng.* **2019**, p 2020.
- [7] Garrett, R. L.; Clark, R. K.; Carney, L. L.; Grantham, C. K., Chemical Scavengers for Sulfides in Water-Base Drilling Fluids. *JPT, J. Pet. Technol.* **1979**, *31* (6), p 787–796.
- [8] Schneider, F.; Produkte, C.; Taylor, G. N.; Wylde, J. J., Fresh Insight into the H₂S Scavenging Mechanism of MEA-Triazine vs. MMA-Triazine. **2017**, p 1–10.
- [9] Fiorot, R. G.; José, J. W., The Mechanism for H₂S Scavenging by 1,3,5-Hexahydrotriazines Explored by DFT. *Tetrahedron* **2020**, *76* (16), p 1–7.
- [10] Agbroko, O. W.; Piler, K.; Benson, T. J., A Comprehensive Review of H₂S Scavenger Technologies from Oil and Gas Streams. *ChemBioEng Rev.* **2017**, *4* (6), p 339–359.
- [11] Taylor, G. N.; Matherly, R., Gas Chromatography Mass Spectrometric Analysis of Chemically Derivatized Hexahydrotriazine-Based Hydrogen

- Sulfide Scavengers: 1. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (13), p 5977–5980.
- [12] Taylor, G.; Wylde, J.; Oliveiro, A. P.; Smith-Gonzalez, M., Progress Towards an Oil and Gas Industry Alternative to Mea Triazine in Hydrogen Sulfide Mitigation. In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*; Society of Petroleum Engineers, 2018.
- [13] Abroodi, M.; Bagheri, A.; Razavizadeh, B. M., Surface Tension of Binary and Ternary Systems Containing Monoethanolamine (MEA), Water and Alcohols (Methanol, Ethanol, and Isopropanol) at 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2020**, *65* (6), p 3173–3182.
- [14] Horton, D.; Bakuska, D.; Soderberg, J., Analysis and Optimization of H₂S Scavenger Systems Using X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *Proc. - SPE Int. Symp. Oilf. Chem.* **2017**, *2017-April*, p 8–27.
- [15] Fu, D.; Xie, J.; Wang, F.; Wang, S., Investigation of Surface Tension and Viscosity for Aqueous Solutions of MEA-MeOH and DEA-MeOH. *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *116*, p 197–205.
- [16] Fu, D.; Wang, L.; Tian, X., Experiments and Model for the Surface Tension of DEAE-PZ and DEAE-MEA Aqueous Solutions. *J. Chem. Thermodyn.* **2017**, *105*, p 71–75.
- [17] Yunhai, S.; Shan, L.; Wei, L.; Dong, L.; Remy, G.; JianPeng, D., Influence of MEA and Piperazine Additives on the Desulfurization Ability of MDEA Aqueous for Natural Gas Purification. *Int. J. Ind. Chem.* **2016**, *7* (3), p 297–307.
- [18] Antón, V.; Giner, B.; Artigas, H.; Gascón, I.; Lafuente, C., Comparative Study of the Thermophysical Properties of 2-Ethylthiophene and 2-Ethylfuran. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63* (9), p 3274–3284.
- [19] Subramaniam, R.; Yasa, S.; Bertrand, T.; Fontenot, B.; Dupuis, T. F.; Hernandez, R., Advanced Simulation of H₂S Scavenging Process with Triazine at Different Depths of Gas Well. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2018**, *49* (November 2017), p 417–427.
- [20] Solt, P.; Konnerth, J.; Gindl-Altmutter, W.; Kantner, W.; Moser, J.; Mitter,

- R.; van Herwijnen, H. W. G., Technological Performance of Formaldehyde-Free Adhesive Alternatives for Particleboard Industry. *Int. J. Adhes.* **2019**, *94*, p 99–131.
- [21] Wu, Y.; Zheng, Z.; Wen, J.; Li, H.; Sun, S.; Xu, Y., Imaging of Formaldehyde in Live Cells and Plants Utilizing Small Molecular Probes with Large Stokes Shifts. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *260*, p 937–944.
- [22] Askari, H.; Khorasheh, F.; Soltanali, S.; Tayyebi, S., Desulfurization of High Sulfur Petroleum Coke by Molten Caustic Leaching. *Egypt. J. Pet.* **2019**, *28* (2), p 225–231.
- [23] Speight, J. G., *The Chemistry and Technology of Petroleum*; 2006.
- [24] França, D.; Pereira, V. B.; Coutinho, D. M.; Ainstein, L. M.; Azevedo, D. A., Speciation and Quantification of High Molecular Weight Paraffins in Brazilian Whole Crude Oils Using High-Temperature Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Fuel* **2018**, *234* (July), p 1154–1164.
- [25] Höök, M.; Bardi, U.; Feng, L.; Pang, X., Development of Oil Formation Theories and Their Importance for Peak Oil. *Mar. Pet. Geol.* **2010**.
- [26] Killops, S.; Killops, V., *Introduction to Organic Geochemistry*; **2004**.
- [27] Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Product Analysis*; **2002**.
- [28] C. C. Walters, *Springer Handbook of Petroleum Technology*; **2017**.
- [29] Nascimento, P. T. H.; Santos, A. F.; Yamamoto, C. I.; Tose, L. V.; Barros, E. V.; Gonçalves, G. R.; Freitas, J. C. C.; Vaz, B. G.; Romão, W.; Scheer, A. P., Fractionation of Asphaltene by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Fourier Transform Infrared Spectroscopy Coupled to Attenuated Total Re. *Energy and Fuels* **2016**.
- [30] Glasby, G. P., *Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview*; 2006,; Vol. 56.
- [31] Rocha, Y. dos S.; Pereira, R. C. L.; Filho, J. G. M., *Petrolômica*:

- Fundamentos e Aplicações Na Caracterização Geoquímica de Petróleos e Rochas Geradoras. *Anuário do Inst. Geociências - UFRJ* **2019**, 42 (March), p 135–145.
- [32] Bagheri Garmarudi, A.; Khanmohammadi, M.; Ghafoori Fard, H.; de la Guardia, M., Origin Based Classification of Crude Oils by Infrared Spectrometry and Chemometrics. *Fuel* **2019**, 236 (November 2016), p 1093–1099.
- [33] Mohammadi, M.; Khanmohammadi Khorrami, M.; Vatani, A.; Ghasemzadeh, H.; Vatanparast, H.; Bahramian, A.; Fallah, A., Rapid Determination and Classification of Crude Oils by ATR-FTIR Spectroscopy and Chemometric Methods. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, 232, p 118157.
- [34] Correa Pabón, R. E.; Souza Filho, C. R. de, Crude Oil Spectral Signatures and Empirical Models to Derive API Gravity. *Fuel* **2019**, 237 (October 2018), p 1119–1131.
- [35] Chai, Z.; Chen, Z.; Liu, H.; Cao, Z.; Cheng, B.; Wu, Z.; Qu, J., Light Hydrocarbons and Diamondoids of Light Oils in Deep Reservoirs of Shuntuoguole Low Uplift, Tarim Basin: Implication for the Evaluation on Thermal Maturity, Secondary Alteration and Source Characteristics. *Mar. Pet. Geol.* **2020**, p 104388.
- [36] Ye, H.; Liu, B.; Wang, Q.; How, Z. T.; Zhan, Y.; Chelme-Ayala, P.; Guo, S.; El-Din, M. G.; Chen, C., Comprehensive Chemical Analysis and Characterization of Heavy Oil Electric Desalting Wastewaters in Petroleum Refineries. *Sci. Total Environ.* **2020**, 724, p 138117.
- [37] Jia, F. R.; Jing, W. T.; Liu, G. X.; Yue, Q.; Wang, H. M.; Shi, L., Paraffin-Based Crude Oil Refining Process Unit-Level Energy Consumption and CO₂ Emissions in China. *J. Clean. Prod.* **2020**, 255, p 120347.
- [38] Pevneva, G. S.; Fursenko, E. A.; Voronetskaya, N. G.; Mozhayskaya, M. V.; Golovko, A. K.; Nesterov, I. I.; Kashirtsev, V. A.; Shevchenko, N. P., Hydrocarbon Composition and Structural Parameters of Resins and Asphaltenes of Naphthenic Oils of Northern West Siberia. *Russ. Geol.*

- Geophys.* **2017**, *58* (3–4), p 425–433.
- [39] Varjani, S. J., Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons. *Bioresour. Technol.* **2017**, *223*, p 277–286.
- [40] Zílio, E. L.; Pinto, U. B., Identification and Distribution of the Main Groups of Components Present in Brazilian Crude Oils. *Bolelim. Técnico da PETROBRAS* **2002**, *45* (1), p 21–25.
- [41] Panda, S. K.; Alawani, N. A.; Lajami, A. R.; Al-Qunaysi, T. A.; Muller, H., Characterization of Aromatic Hydrocarbons and Sulfur Heterocycles in Saudi Arabian Heavy Crude Oil by Gel Permeation Chromatography and Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *Fuel* **2019**, *235* (July 2018), p 1420–1426.
- [42] Han, Y.; Zhang, Y.; Xu, C.; Hsu, C. S., Molecular Characterization of Sulfur-Containing Compounds in Petroleum. *Fuel* **2018**, *221* (February), p 144–158.
- [43] Cadorim, H. R.; Pereira, É. R.; Carasek, E.; Welz, B.; De Andrade, J. B., Determination of Sulfur in Crude Oil Using High-Resolution Continuum Source Molecular Absorption Spectrometry of the SnS Molecule in a Graphite Furnace. *Talanta* **2016**, *146*, p 203–208.
- [44] Raj, A.; Ibrahim, S.; Jagannath, A., Combustion Kinetics of H₂S and Other Sulfurous Species with Relevance to Industrial Processes. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2020**, *80*, p 100848.
- [45] Dumanoglu, Y., Monitoring of Hydrogen Sulfide Concentration in the Atmosphere near Two Geothermal Power Plants of Turkey. *Atmos. Pollut. Res.* **2020**, *11* (12), p 2317–2326.
- [46] Bates, M. N.; Bailey, I. L.; DiMartino, R. B.; Pope, K.; Crane, J.; Garrett, N., Lens Opacity and Hydrogen Sulfide in a New Zealand Geothermal Area. *Optom. Vis. Sci.* **2017**, *94* (4), p 487–495.
- [47] Cong, T. Y.; Raj, A.; Chanaphet, J.; Mohammed, S.; Ibrahim, S.; Al Shoaibi, A., A Detailed Reaction Mechanism for Hydrogen Production via Hydrogen Sulphide (H₂S) Thermolysis and Oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**,

41 (16), p 6662–6675.

- [48] Cappelli Fontanive, F.; Souza-Silva, É. A.; Macedo da Silva, J.; Bastos Caramão, E.; Alcaraz Zini, C., Characterization of Sulfur and Nitrogen Compounds in Brazilian Petroleum Derivatives Using Ionic Liquid Capillary Columns in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometric Detection. *J. Chromatogr. A* **2016**, *1461*, p 131–143.
- [49] Gupta, A. K.; Ibrahim, S.; Al Shoaibi, A., Advances in Sulfur Chemistry for Treatment of Acid Gases. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *54*, p 65–92.
- [50] Majid, M. F.; Mohd Zaid, H. F.; Kait, C. F.; Jumbri, K.; Yuan, L. C.; Rajasuriyan, S., Futuristic Advance and Perspective of Deep Eutectic Solvent for Extractive Desulfurization of Fuel Oil: A Review. *J. Mol. Liq.* **2020**, *306*, p 112870.
- [51] Elmawgoud, H. A.; Elshiekh, T. M.; Abdelkreem, M.; Khalil, S. A.; Alsabagh, A. M., Optimization of Petroleum Crude Oil Treatment Using Hydrogen Sulfide Scavenger. *Egypt. J. Pet.* **2019**, *28* (2), p 161–164.
- [52] ANP, Ranp 40 - 2013. **2013**, p 12.
- [53] Bagaria, H. G.; Kaplan, G., Oil Soluble Sulfide Scavengers with Low Salt Corrosion and Methods of Making and Using These Scavengers. WO/2018/106221, 2018.
- [54] Hosseini, A.; Faghihian, H.; Sanati, A. M., Elimination of Dibenzothiophene from Transportation Fuel by Combined Photocatalytic and Adsorptive Method. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, *87*, p 110–118.
- [55] Sun, K.; Ma, X.; Yang, Q.; Qiu, R.; Hou, R., Upgrading Siberian (Russia) Crude Oil by Hydrodesulfurization in a Slurry Reactor: A Kinetic Study. *Chinese J. Chem. Eng.* **2020**, *28* (12), p 3027–3034.
- [56] Zhao, X.; Yang, C.; Lu, M.; Shi, Y.; Qian, G.; Zhou, X.; Duan, X., Coupling Non-Isothermal Trickle-Bed Reactor with Catalyst Pellet Models to Understand the Reaction and Diffusion in Gas Oil Hydrodesulfurization. *Chinese J. Chem. Eng.* **2020**, *28* (4), p 1095–1106.

- [57] Al Sasi, B. O.; Demirbas, A., Removal of Sulfur from Sulfur-Bearing Natural Gas to Produce Clean Jet Fuel. *Pet. Sci. Technol.* **2016**, *34* (17–18), p 1550–1555.
- [58] Ali, I.; Al-Shafei, E. N.; Al-Arfaj, A. A.; Saleh, T. A., Influence of Titanium Oxide on the Performance of Molybdenum Catalysts Loaded on Zeolite toward Hydrodesulfurization Reactions. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *303* (November 2019), p 110188.
- [59] Zhang, P.; Kang, L.; Tong, Y.; Deng, C.; Zhu, M.; Dai, B., An Ionic Liquid Supported on Zirconia-Modified Silica as a Catalyst for Oxidative Desulfurization. *J. Pet. Sci. Eng.* **2020**, *193* (June 2019), p 107386.
- [60] Tavan, Y.; Shahrokhi, M.; Farhadi, F., Electrochemical Oxidative Desulfurization for High Sulfur Content Crude Gas-Oil. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *248* (March), p 117117.
- [61] Ja'fari, M.; Ebrahimi, S. L.; Khosravi-Nikou, M. R., Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of Liquid Hydrocarbon Fuels: A Critical Review. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *40*, p 955–968.
- [62] Gao, X.; Fei, J.; Shang, Y.; Fu, F., Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels via Cu₂O Catalyzed Photo-Oxidation Coupled with Liquid–Liquid Extraction. *Chinese J. Chem. Eng.* **2018**, *26* (7), p 1508–1512.
- [63] Afzalnia, A.; Mirzaie, A.; Nikseresht, A.; Musabeygi, T., Ultrasound-Assisted Oxidative Desulfurization Process of Liquid Fuel by Phosphotungstic Acid Encapsulated in a Interpenetrating Amine-Functionalized Zn(II)-Based MOF as Catalyst. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *34*, p 713–720.
- [64] Betiha, M. A.; Rabie, A. M.; Ahmed, H. S.; Abdelrahman, A. A.; El-Shahat, M. F., Oxidative Desulfurization Using Graphene and Its Composites for Fuel Containing Thiophene and Its Derivatives: An Update Review. *Egypt. J. Pet.* **2018**, *27* (4), p 715–730.
- [65] de Rink, R.; Klok, J. B. M.; van Heeringen, G. J.; Keesman, K. J.; Janssen, A. J. H.; ter Heijne, A.; Buisman, C. J. N., Biologically Enhanced Hydrogen Sulfide Absorption from Sour Gas under Haloalkaline Conditions. *J.*

Hazard. Mater. **2020**, 383 (118), p 121104.

- [66] Portela, N. A.; Silva, S. R. C.; de Jesus, L. F. R.; Dalmaschio, G. P.; Sad, C. M. S.; Castro, E. V. R.; Morigaki, M. K.; Silva Filho, E. A.; Filgueiras, P. R., Spectroscopic Evaluation of Commercial H₂S Scavengers. *Fuel* **2018**, 216 (January), p 681–685.
- [67] Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N., Synthesis and Reaction Byproduct Characterization and Mechanistic Understanding of Hemiformal Based Hydrogen Sulfide Scavengers. *Energy and Fuels* **2020**, 34 (4), p 4808–4821.
- [68] Lehrer, S.; Jovancicevic, V.; Braman, S. C.; Soos, L.; Macleod, J.; Kurrasch, J., New Hydrogen Sulfide Scavenger Development for Downhole Mixed Production Applications - Lab and Field Data. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*; Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [69] Yantai GEM CHEMICALS CO., L., Oxazole compound containing triazine structure and application thereof. 201911128565.7, 2020.
- [70] Ekoue-Kovi K, J. I., Heavy Amines as Hydrogen Sulfide and Mercaptan Scavengers. WO 2017201393A1, 2017.
- [71] Frilund, C.; Simell, P.; Kurkela, E.; Eskelinen, P., Experimental Bench-Scale Study of Residual Biomass Syngas Desulfurization Using ZnO-Based Adsorbents. *Energy & Fuels* **2020**, 34 (3), p 3326–3335.
- [72] Subramaniyam M, Amine Based Hydrogen Sulfide Scavenging Additive Compositions of Copper Salts, and Medium Comprising the Same. WO 2018122680 A1, 2018.
- [73] Anantaneni PR, Harrington RM, Tarverdi D, Karas LJ, M.; R., Preparation of New Stable Hydrogen Sulfide Scavengers Useful in Both Water as Well as Oil Medium Applications. WO 2018064147 A, 2018.
- [74] Okonkwo, C. N.; Fang, H.; Sholl, D. S.; Leisen, J. E.; Jones, C. W., Effect of Humidity on the Sorption of H₂S from Multicomponent Acid Gas Streams on Silica-Supported Sterically Hindered and Unhindered Amines. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8 (27), p 10102–10114.

- [75] Liang, S.; Peng, B.; Liu, S.; Zhang, W.; Guo, M.; Cheng, F.; Zhang, M., Low-Temperature Highly Efficient and Selective Removal of H₂S over Three-Dimensional Zn–Cu-Based Materials in an Anaerobic Environment. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54* (10), p 5964–5972.
- [76] Chen, W.; Zhang, G.; Li, D.; Ma, S.; Wang, B.; Jiang, X., Preparation of Nitrogen-Doped Porous Carbon from Waste Polyurethane Foam by Hydrothermal Carbonization for H₂S Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (16), p 7447–7456.
- [77] HERNANDEZ, Camilo, H.; La, R., Composição de Sequestrante Para Aplicação Na Eliminação e/Ou Redução de Sulfeto de Hidrogênio e/Ou Mercaptanas Em Fluido. WO 2017/079817 A1, 2017.
- [78] Browning, W. C.; Young, H. F., Process for Scavenging Hydrogen Sulfide in Aqueous Drilling Fluids and Method of Preventing Metallic Corrosion of Subterranean Well Drilling Apparatuses. **1975**, No. 19, p 11.
- [79] Groysman, A., Corrosion Problems and Solutions in Oil, Gas, Refining and Petrochemical Industry. *Koroze Ochr. Mater.* **2017**, *61* (3), p 100–117.
- [80] M. Kelland, *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, 2nd ed.; CRC Press, Boca Raton, F., Eds.; 2014,.
- [81] Prosochkina, T. R.; Nikitina, A. P.; Kantor, E. A., Hydrogen Sulfide Removal from Hydrocarbon Gas Mixtures by Diethanolamine (Computer Simulation). *Pet. Chem.* **2016**, *56* (7), p 616–622.
- [82] Brown, B. A., The Application of Benchtop NMR for Investigating the Performance of H₂S Scavengers. *Magn. Reson. Chem.* **2020**, No. January, p 1–7.
- [83] Madsen, H. T.; Søgaaard, E. G., Fouling Formation During Hydrogen Sulfide Scavenging With 1,3,5-Tri-(Hydroxyethyl)-Hexahydro-s-Triazine. *Pet. Sci. Technol.* **2014**, *32* (18), p 2230–2238.
- [84] Taylor, G. N.; Prince, P.; Matherly, R.; Ponnappati, R.; Tompkins, R.; 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.* **2012**, *51* (36), p 11613–11617.
- [85] Khabazipour, M.; Anbia, M., Removal of Hydrogen Sulfide from Gas Streams Using Porous Materials: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (49), p 22133–22164.
- [86] Shah, M. S.; Tsapatsis, M.; Siepmann, J. I., Hydrogen Sulfide Capture: From Absorption in Polar Liquids to Oxide, Zeolite, and Metal–Organic Framework Adsorbents and Membranes. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (14), p 9755–9803.
- [87] Jeenchay, J.; Siemanond, K., *Ammonia/Urea Production Process Simulation/Optimization with Techno-Economic Analysis*; Elsevier Masson SAS, 2018, Vol. 43.
- [88] Li, Y. B.; Zhang, Y. Q.; Luo, C.; Gao, H.; Li, K.; Xiao, Z. R.; Wang, Z. Q.; Pu, W. F.; Bai, B., *The Experimental and Numerical Investigation of in Situ Re-Energization Mechanism of Urea-Assisted Steam Drive in Superficial Heavy Oil Reservoir*; 2019, Vol. 249.
- [89] Ruß, C.; Ilgen, F.; Reil, C.; Luff, C.; Haji Begli, A.; König, B., Efficient Preparation of β -D-Glucosyl and β -D-Mannosyl Ureas and Other N-Glucosides in Carbohydrate Melts. *Green Chem.* **2011**, *13* (1), p 156–161.
- [90] Helm, R. F.; Karchesy, J. J.; Barofsky, D. F., Carbohydrate-Urea-Phenol-Based Adhesives: Transient Formation of Mono- and Di-d-Glucosylurea. *Carbohydr. Res.* **1989**, *189*, p 103–112.
- [91] Cheetham, N. W. H.; Tran, T. D., Direct Formation and Isolation of Unprotected α - and β -d-Ribopyranosyl Urea, α - and β -d-Ribofuranosyl Urea, and a Ribosyl-1,2-Cyclic Carbamate in Carbohydrate Melts. *Carbohydr. Res.* **2020**, *492*, p 108021.
- [92] McKay, M. J.; Nguyen, H. M., Recent Developments in Glycosyl Urea Synthesis. *Carbohydr. Res.* **2014**, *385*, p 18–44.
- [93] Attallah, M. F.; Abdelbary, H. M.; Elsofany, E. A.; Mohamed, Y. T.; Abo-Aly, M. M., Radiation Safety and Environmental Impact Assessment of Sludge

- TENORM Waste Produced from Petroleum Industry in Egypt. *Process Saf. Environ. Prot.* **2020**, *142*, p 308–316.
- [94] Okonda, J. J.; Angeyo, K. H.; Mangala, J. M.; Kisia, S. M., A Nested Multivariate Chemometrics Based Calibration Strategy for Direct Trace Biometal Analysis in Soft Tissue Utilizing Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) and Scattering Spectrometry. *Appl. Radiat. Isot.* **2017**, *129*, p 49–56.
- [95] ASTM International: West Conshohocken, ASTM D4294-16 - Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Annu. B. ASTM Stand.* **2016**.
- [96] Singh, B.; Kumar, P., Physicochemical Characteristics of Hazardous Sludge from Effluent Treatment Plant of Petroleum Refinery as Feedstock for Thermochemical Processes. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (4), p 103817.
- [97] Ruhland, D.; Nwoko, K.; Perez, M.; Feldmann, J.; Krupp, E. M., AF4-UV-MALS-ICP-MS/MS, SpICP-MS, and STEM-EDX for the Characterization of Metal-Containing Nanoparticles in Gas Condensates from Petroleum Hydrocarbon Samples. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (1), p 1164–1170.
- [98] Pourabdollah, K.; Zakaria, M. S.; Najafizadeh, S. M. M., Optimization of Operating Conditions in Desulfurization of Petroleum Coke Using Induction Heating. *Asia-Pacific J. Chem. Eng.* **2020**, *15* (1).
- [99] Li, J.; Wang, Y.; Zhu, L.; Zhang, Z.; Xiao, H., Experimental Study on Co-Pyrolysis of Petroleum Coke and Coals: Synergy Effects and Co-Gasification Reactivity. *Fuel* **2020**, *279*, p 118368.
- [100] Douglas A. Skoog, F. James Holler, S. R. C., *No Title Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed.; Cengage Learning, 2016.
- [101] Corilo, Y. E.; Rowland, S. M.; Rodgers, R. P., Calculation of the Total Sulfur Content in Crude Oils by Positive-Ion Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy and Fuels* **2016**, *30* (5), p 3962–3966.

- [102] Niyonsaba, E.; Manheim, J. M.; Yerabolu, R.; Kenttämä, H. I., Recent Advances in Petroleum Analysis by Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2019**, *91* (1), p 156–177.
- [103] Pollo, B. J.; Alexandrino, G. L.; Augusto, F.; Hantao, L. W., The Impact of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography on Oil & Gas Analysis: Recent Advances and Applications in Petroleum Industry. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2018**, *105*, p 202–217.
- [104] Pereira, I.; de Aguiar, D. V. A.; Vasconcelos, G.; Vaz, B. G., Fourier Transform Mass Spectrometry Applied to Petroleomics. *Fundam. Appl. Fourier Transform Mass Spectrom.* **2019**, p 509–528.
- [105] Gavard, R.; Rossell, D.; Spencer, S. E. F.; Barrow, M. P., THEMIS: Batch Preprocessing for Ultrahigh-Resolution Mass Spectra of Complex Mixtures. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (21), p 11383–11390.
- [106] Han, Y.; Zhang, Y.; Xu, C.; Hsu, C. S., Molecular Characterization of Sulfur-Containing Compounds in Petroleum. *Fuel* **2018**, *221* (November 2017), p 144–158.
- [107] Vetere, A.; Pröfrock, D.; Schrader, W., Qualitative and Quantitative Evaluation of Sulfur-Containing Compound Types in Heavy Crude Oil and Its Fractions. *Energy & Fuels* **2021**, *35* (10), p 8723–8732.
- [108] Kondyli, A.; Schrader, W., Study of Crude Oil Fouling from Sulfur-Containing Compounds Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2021**, *35* (16), p 13022–13029.
- [109] Purcell, J. M.; Juyal, P.; Kim, D.-G.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G., Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2007**, *21* (5), p 2869–2874.
- [110] Niknejad, S. M. S.; Savoji, H.; Pourafshari Chenar, M.; Soltanieh, M., Separation of H₂S from CH₄ by Polymeric Membranes at Different H₂S Concentrations. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2017**, *14* (2), p 375–384.

- [111] R. E. Khoma, V. I. Nikitin, and M. I. G., On Reaction of Sulfur Dioxide with Aqueous Solutions of Carbamide. *Ann. Oper. Res.* **2003**, *76*, p 533–537.
- [112] Bashkova, S.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J., Adsorption/Oxidation of CH₃SH on Activated Carbons Containing Nitrogen. *Langmuir* **2003**, *19* (15), p 6115–6121.
- [113] Moss, G. P., Basic Terminology of Stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (12), p 2193–2222.
- [114] Wylde, J. J.; Taylor, G. N.; Sorbie, K. S.; Samaniego, W. N., Scavenging Alkyl Mercaptans: Elucidation of Reaction Mechanisms and Byproduct Characterization. *Energy & Fuels* **2020**, *34* (11), p 13883–13892.
- [115] Schulz, A., On The Steric Hindrance of Bulky Substituents - Determination of Their Cone Angles. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, *640* (11), p 2183–2192.
- [116] Adib, F.; Bagreev, A.; Bandosz, T. J., Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Nitrogen-Containing Activated Carbons. *Langmuir* **2000**, *16* (4), p 1980–1986.
- [117] Li, F.; Meng, F.; Wang, H.; Ge, B.; Zhang, Y.; Yu, C., Urea-Modified Grass Ash Activated Sludge Carbon: Structure and Adsorption Properties towards H₂S and CH₃SH. *New J. Chem.* **2019**, *43* (44), p 17494–17501.
- [118] Bedell, S. A.; Miller, M., Aqueous Amines as Reactive Solvents for Mercaptan Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**.
- [119] Muller, H.; Alawani, N. A.; Adam, F. M., Innate Sulfur Compounds as an Internal Standard for Determining Vacuum Gas Oil Compositions by APPI FT-ICR MS. *Energy & Fuels* **2020**, *34* (7), p 8260–8273.
- [120] Santos de Freitas, C.; Valencia-Dávila, J. A.; Lopes Pereira, R. C.; Torres Abrantes, L.; Kato, L.; Gontijo Vaz, B., Isolation and Characterization of Sulfur-Containing Compounds by Positive-Ion Electrospray Ionization and Online HPLC/Atmospheric Pressure Chemical Ionization Coupled to Orbitrap Mass Spectrometry. *Fuel* **2021**, *289*, p 119783.
- [121] Smith, D. F.; Rodgers, R. P.; Rahimi, P.; Teclemariam, A.; Marshall, A. G.,

- Effect of Thermal Treatment on Acidic Organic Species from Athabasca Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil, Analyzed by Negative-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2009**, 23 (1), p 314–319.
- [122] Kim, E.-K.; No, M.-H.; Koh, J.-S.; Kim, S.-W., Compositional Characterization of Petroleum Heavy Oils Generated from Vacuum Distillation and Catalytic Cracking by Positive-Mode APPI FT-ICR Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Lett.* **2011**, 2 (2), p 41–44.
- [123] Hur, M.; Yeo, I.; Kim, E.; No, M.; Koh, J.; Cho, Y. J.; Lee, J. W.; Kim, S., Correlation of FT-ICR Mass Spectra with the Chemical and Physical Properties of Associated Crude Oils. *Energy & Fuels* **2010**, 24 (10), p 5524–5532.
- [124] Wang, C.; Chen, B.; Zhang, B.; He, S.; Zhao, M., Fingerprint and Weathering Characteristics of Crude Oils after Dalian Oil Spill, China. *Mar. Pollut. Bull.* **2013**, 71 (1–2), p 64–68.
- [125] Kondyli, A.; Schrader, W., Evaluation of the Combination of Different Atmospheric Pressure Ionization Sources for the Analysis of Extremely Complex Mixtures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2020**, 34 (8).
- [126] Panda, S. K.; Alawani, N. A.; Lajami, A. R.; Al-Qunaysi, T. A.; Muller, H., Characterization of Aromatic Hydrocarbons and Sulfur Heterocycles in Saudi Arabian Heavy Crude Oil by Gel Permeation Chromatography and Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry. *Fuel* **2019**, 235, p 1420–1426.
- [127] Gonzalez, V.; Taylor, S. E., Physical and Chemical Aspects of “Precursor Films” Spreading on Water from Natural Bitumen. *J. Pet. Sci. Eng.* **2018**, 170, p 291–303.
- [128] Abdul Jameel, A. G.; Khateeb, A.; Elbaz, A. M.; Emwas, A.-H.; Zhang, W.; Roberts, W. L.; Sarathy, S. M., Characterization of Deasphalted Heavy Fuel Oil Using APPI (+) FT-ICR Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy. *Fuel* **2019**, 253, p 950–963.
- [129] Larry W. Gatlin, F., Sulfide Scavenger. US 2003/0089641A1, 2003.

- [130] Lacroix-Andrivet, O.; Maillard, J.; Mendes Siqueira, A. L.; Hubert-Roux, M.; Loutelier-Bourhis, C.; Afonso, C., Molecular Characterization of Aged Bitumen with Selective and Nonselective Ionization Methods by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. 2. Statistical Approach on Multiple-Origin Samples. *Energy & Fuels* **2021**, *35* (20), p 16442–16451.
- [131] Shi, Q.; Wu, J., Review on Sulfur Compounds in Petroleum and Its Products: State-of-the-Art and Perspectives. *Energy & Fuels* **2021**, *35* (18), p 14445–14461.
- [132] Jiang, J.; Fan, X.; You, C. Y.; Li, G. S.; Zhao, Y. P.; Cao, J. P., Structural Determination of Heteroatom-Containing Compounds in an Anthracite Coal. *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* **2018**, *18* (1/2), p 200.
- [133] Markarian, S. A.; Gabrielyan, L. S.; Grigoryan, K. R., FT IR ATR Study of Molecular Interactions in the Urea/Dimethyl Sulfoxide and Urea/Diethyl Sulfoxide Binary Systems. *J. Solution Chem.* **2004**, *33* (8), p 1005–1015.
- [134] Stavitskaya, A. V.; Konstantinova, M. L.; Razumovskii, S. D.; Safieva, R. Z.; Vinokurov, V. A., Analysis of Sour Oil Ozonation Products by Ultra-High Resolution Mass-Spectrometry. *Pet. Chem.* **2017**, *57* (12), p 1012–1017.
- [135] Shi, Q.; Zhang, Y.; Chung, K. H.; Zhao, S.; Xu, C., Molecular Characterization of Fossil and Alternative Fuels Using Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: Recent Advances and Perspectives. *Energy & Fuels* **2021**, *35* (22), p 18019–18055.