

# Sequestrantes de Compostos de Enxofre para Petróleo

## Scavenger of Sulfur Compounds for Crude Oils

Isis Gardênia Alves Santos,<sup>a</sup>  Alberto Wisniewski Junior<sup>a,\*</sup> 

<sup>a</sup>Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós-Graduação em Química, Av. Marechal Rondon s/n, CEP 49100-000, São Cristóvão-SE, Brazil.

\*E-mail: [albertowj@academico.ufs.br](mailto:albertowj@academico.ufs.br)

Recebido em: 17 de Abril de 2022

Aceito em: 25 de Agosto de 2022

Publicado online: 6 de Outubro de 2022

The presence of active sulfur compounds in crude oils is undesirable, because, in addition to decreasing the oil's market value, it has high toxicity, generates by-products in combustion that impact the environment, and is related to operational corrosion problems. To minimize and mitigate these impacts, removal of these compounds from the oil can be accomplished by employing substances defined as scavengers, which in contact with the crude oil will decrease the active sulfur content in the oil by removing or converting the species into inert products. Scavengers can be injected directly into the wellhead during oil production or in oil refining pretreatment processes. This review aims to present a comprehensive literature regarding the use of scavenger agents for the treatment of crude oils, in addition to presenting a brief description of the development of new sequestering agents.

**Keywords:** Crude oil; desulfurization; scavengers; hydrogen sulfide.

### 1. Introdução

Petróleo ou óleo bruto é uma mistura complexa de ocorrência natural, composta majoritariamente por hidrocarbonetos e por uma pequena quantidade de compostos nitrogenados, oxigenados, sulfurados e organometálicos.<sup>1</sup> 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 partes por milhão (ppm).<sup>2,3</sup>

#### 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 preservadas nas rochas geradoras,<sup>4</sup> 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.<sup>5</sup> 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.<sup>6</sup> Esse parâmetro é calculado usando 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 (Tabela 1).<sup>7</sup> Os óleos leves possuem baixos teores de enxofre, nitrogênio, asfalteno, aromáticos e cicloalcanos,<sup>8</sup> já os óleos pesados são caracterizados por possuírem altos teores de enxofre, nitrogênio, oxigênios, resinas e asfaltenos.<sup>9</sup>

Os petróleos, em geral, contêm cerca de 0,03 a 8,0% em massa de compostos de enxofre (CEs) em sua composição.<sup>10</sup> Diante da presença desses compostos, os óleos brutos podem ser

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

Classificação do petróleo	Escala API [°]	Densidade [g cm <sup>-3</sup> ]
Leve	>31,1	<0,87
Médio	22,3 – 31,1	0,92 – 0,87
Pesado	10,0 – 22,3	1,0 – 0,92
Extra-Pesado	<10	>1,0

Legenda: API [°] (Grau API).

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%.<sup>11</sup> Os derivados produzidos a partir de petróleos azedos podem conter altas concentrações de compostos sulfurados, o que reduz a vida útil dos catalisadores nos sistemas de exaustão da combustão, bem como, ocasiona à corrosão das partes internas de motores e a emissão de óxidos de enxofre durante a combustão.<sup>10,12</sup> A partir dessas problemáticas, os métodos para diminuição do teor de enxofre através da remoção dos compostos que contem este elemento são cruciais para indústria petrolífera. Dentre os processos mais utilizados destaca-se a utilização de sequestrantes nitrogenados, com destaque para as soluções aquosas de triazinas.<sup>13-15</sup>

Em relação aos tipos de hidrocarbonetos presentes em sua composição, o petróleo pode ser classificado como parafínico, aromático e naftênico.<sup>5</sup> A classe parafínica é formada por alcanos, incluindo de cadeia linear (n-parafinas), constituído normalmente de 10 a 20% de um óleo cru, e ramificada (isoparafinas), que possui maior abundância na faixa de C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>. São exemplos de alcanos ramificados, o pristano (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>) e fitano (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>). Biomarcadores moleculares os quais estão presentes em quase todos os óleos. A classe parafínica varia dentro de um determinado óleo bruto. No entanto, a tendência geral para todos os óleos crus é que a proporção de alcanos diminua com o aumento do massa molecular.<sup>16,17</sup>

O petróleo classificado como aromático, possui maior resistência à biodegradação e sua composição química é formada majoritariamente por compostos com um ou mais anéis aromáticos, divididos em hidrocarbonetos monocíclico aromático (MAHs) e policíclicos aromáticos (HPAs).<sup>18-19</sup> Diante das análises de 527 óleos crus, Tissot e Welte (1985),<sup>2,3</sup> afirmam que a composição média dessas amostras são 58,2% formados por saturados (n-parafinas, isoparafinas e cicloalcanos), 28,6% aromáticos e 14,2% compostos polares, embora os valores absolutos variem amplamente em diferentes óleos.<sup>20</sup> O óleo do tipo naftênico é formado por alcanos cíclicos possuindo cinco ou seis átomos de carbono, também conhecido como cicloalcanos, no qual incluem compostos como, ciclopentano, decalina e ciclohexano.

No livro “*Petroleum Formation and Occurrence*” Tissot e Welte (1985),<sup>2,3</sup> afirmam que a composição média da fração naftênica de 299 óleos brutos é 54,9% naftenos de um e dois anéis, 20,4% naftenos tricíclicos e 24,0% naftenos tetra e pentacíclicos.<sup>20</sup> Estudos realizados por Zilio e Pinto (2002),<sup>21</sup> referente a classificação dos petróleos brasileiros, constatou-se 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%.<sup>21</sup>

## 1.2. Compostos sulfurados

Os compostos que contêm enxofre (CEs) em sua estrutura química podem ser encontrados em altas concentrações em combustíveis fósseis, como carvão, gás natural e petróleo bruto.<sup>22</sup> A composição e as quantidades de CEs presentes no óleo variam significativamente em diferentes óleos brutos em todo mundo, e essa variação está relacionada a origem (marinha ou terrestre) do aporte de matéria orgânica que originou o óleo e pelos processos evolutivos que a mesma passou até chegar na forma do óleo.<sup>11</sup> O enxofre elementar raramente é encontrado no óleo bruto, contudo o átomo de enxofre pode estar presente no óleo na 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 (H<sub>2</sub>S), entre outros.<sup>10,23</sup> No gás natural as mercaptanas estão presentes como compostos de baixa massa molecular (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), formadas principalmente por cadeias lineares, enquanto na gasolina as mercaptanas apresentam-se em cadeias maiores e ramificadas.<sup>24</sup> Na Tabela 2 estão presentes alguns CEs que se apresentam nas frações derivadas do petróleo bruto.<sup>14</sup>

No trabalho de Lin *et al.* (2020), no qual realizaram estudos referente 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 principalmente o sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e o enxofre elementar (S). 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 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S),

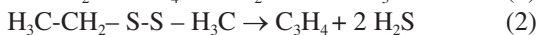
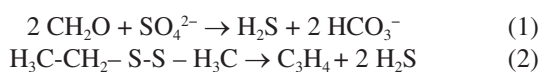
**Tabela 2.** CEs presente nas frações do petróleo

Composto	Fórmula Química	T. Ebulição (°C)	Fração
Etanotiol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S	34	Gasolina
2-metilpropanotiol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> S	85	Gasolina
2-metilheptanotiol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> S	186	Querosene
Cicloexanotiol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> S	159	Gasolina
Tiofeno	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84	Gasolina
Dimetiltiofeno	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S	142	Gasolina, querosene
Benzotiofeno	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S	220	Querosene

Legenda: T (Temperatura). Fonte: AGBROKO, 2017<sup>14</sup>

dissulfetos (R-S-S-R), trissulfetos (R-S-S-S-R) e os consecutivos sulfetos. Normalmente, esses compostos não reagem com substâncias metálicas, porém sua estabilidade térmica é baixa, e quando aquecidos, decompõem-se facilmente produzindo sulfeto de hidrogênio.<sup>12</sup>

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, inflamável e nocivo tanto para os equipamentos industriais quanto para os seres humanos, esse gás possui o odor de ovos podres e pode ser percebido pelo olfato em concentrações baixas, 25 ppb a 100 ppm.<sup>25,26</sup> Dependendo da suscetibilidade individual e da duração da exposição a capacidade de reconhecer esse odor característico é diminuída à medida que a concentração de H<sub>2</sub>S aumenta para cerca de 150–200 ppm, isso ocorre devido a fadiga do sistema olfatório sensitivo, resultando na incapacidade dos nervos olfatórios ao reconhecer o odor.<sup>26</sup> Nos campos de petróleo e gás o H<sub>2</sub>S pode ser decorrente da produção biogênica de sulfeto, por meio de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) que realizam a redução do íon sulfato em sulfeto de hidrogênio (Equação 1), e a partir do mecanismo termoquímico associado à decomposição térmica de matéria orgânica sulfurada (Equação 2).<sup>21</sup>



Durante as operações envolvendo produção e exploração de petróleo, o H<sub>2</sub>S pode estar presente como um componente dos gases de formação, dissolvido em água, hidrocarbonetos ou mesmo no enxofre líquido. O H<sub>2</sub>S é formado principalmente durante operações de processamento como craqueamento catalítico, hidrodessulfurização, e craqueamento térmico. Através do craqueamento térmico, as moléculas organosulfuradas podem ser decompostas em compostos menores, nas quais possivelmente pode haver a conversão em H<sub>2</sub>S.<sup>14,27</sup>

### 1.2.1. Probleáticas relacionadas a presença do enxofre no óleo bruto

Os CEs estão relacionados aos principais problemas na área petrolífera, pois estes podem apresentar alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, atuam na estabilização de emulsões, causam contaminação e desativação de catalisadores durante o refino, e corrosão, sendo este último um fator preocupante, pois sua corrosividade pode causar a destruição de ferramentas, cabos e oleodutos, ou seja a presença desses compostos comprometem as operações de *upstream*, na qual compreende as atividades de exploração e produção de petróleo, podendo ser em terra (*onshore*) ou no mar (*offshore*), e atividades de *midstream*, que refere-se ao refino de petróleo e *downstream*, que compreende a logística de vendas dos derivados.<sup>13,28</sup> 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,<sup>29,30</sup> tais como dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) que afeta a qualidade do ar e reage com água produzindo a

chuva ácida, resultando na corrosão de edifícios históricos, destruição de florestas, causando, além disso, prejuízo a ecologia marinha. O acúmulo de óxidos de enxofre podem ainda formar aerossol de sulfato com diâmetro de partícula de 2,5 μm, que podem ser transportadas para o pulmão causando sérias doenças respiratórias.<sup>31</sup>

A presença do sulfeto de hidrogênio é uma problemática em muitos campos de produção de petróleo, tendo em vista que altos teores desse composto na composição do petróleo, impacta no valor econômico do óleo bruto e nas operações de produção, pois este apresenta riscos ambientais e de segurança. Diante disso, o objetivo da indústria petrolífera é remover ou reduzir o valor de concentração do sulfeto de hidrogênio a um valor que esteja adequado.<sup>13,14,32</sup>

## 1.3. 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 10 ppm a partir de 2017. Na China a redução foi para 10 mg kg<sup>-1</sup> em 2016. Na União Europeia, o limite legal é de 10 ppm para o enxofre na gasolina desde 2008. No Brasil, em conformidade com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 40/2013), a gasolina deve ter no máximo 50 ppm.<sup>33</sup>

A dessulfurização é realizada com a finalidade de remover os CEs ativos presentes no petróleo. A remoção de compostos como o H<sub>2</sub>S na cabeça do poço, aumenta o valor do petróleo bruto, e para isto, são utilizados produtos químicos conhecidos como sequestrantes para remoção dos CEs do petróleo.<sup>14</sup> Entre os métodos de injeção dos sequestrantes o mais simples e econômico é a injeção direta dos sequestrantes líquidos nos dutos de produção do petróleo.<sup>34</sup> Contudo as estruturas químicas dos CEs comportam-se de maneira diferentes nos processos de dessulfurização, sendo assim, várias tecnologias são usadas para obter a remoção significativa de enxofre do óleo bruto, entre elas destacam-se, a hidrodessulfurização (HDS), a dessulfurização oxidativa (ODS), a dessulfurização adsorptiva, e a biodessulfurização (BDS).<sup>30</sup>

### 1.3.1. Dessulfurização Química

A dessulfurização química baseia-se na redução do teor de enxofre presente no óleo pela adição de agentes químicos, em locais adequados do 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.<sup>12</sup>

### 1.3.2. 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.<sup>35,36</sup> O processo ocorre através de reações que envolvem o processamento catalítico do óleo ou de suas frações, com hidrogênio, no qual os compostos de enxofre são convertidos em compostos orgânicos sem enxofre e sulfeto de hidrogênio (Equação 3).<sup>30</sup>



Geralmente o processo é realizado em um reator utilizando os catalisadores sob temperaturas superiores a 300 °C e pressões entre 20 a 100 atm.<sup>37</sup> Ocasionalmente catalisadores à base de alumina são utilizados como suporte de molibdênio e cobalto (chamado de catalisador MoCo) e níquel e molibdênio (MoNi).<sup>38,39</sup> Atualmente materiais como óxido de magnésio (MgO), dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), carbono (C) e zeólita têm sido utilizados como co-suportes para o catalisador de HDS.<sup>39</sup> Contudo moléculas que possuem alto impedimento estérico, bem como asfaltenos, podem desativar o catalisador e diminuir a atividade de dessulfurização.<sup>36</sup>

No entanto, este processo possui alto custo devido a necessidade de elevadas temperatura, pressão e hidrogênio de alto grau de pureza para realizar a quebra da ligação enxofre-carbono.<sup>30,31</sup> Outra desvantagem do processo é a dificuldade na remoção de enxofre aromáticos 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.<sup>37</sup>

### 1.3.3. 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.<sup>40</sup> 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.<sup>41</sup> A microemulsão formada entre a fase oleosa e aquosa, gerada sob altas pressão e temperaturas, melhora o contato entre as moléculas do óleo e do oxidante.<sup>12</sup> Vários oxidantes têm sido estudados, e o peróxido de hidrogênio é o mais utilizado, devido seu alto teor de oxigênio.<sup>42</sup>

A dessulfurização oxidativa é um método promissor para dessulfurização do petróleo, devido suas condições operacionais (<100 °C, pressão ambiental).<sup>42</sup> Nos últimos anos houve um desenvolvimento nesse processo por ser econômico e eficiente na remoção de compostos de enxofre aromáticos do petróleo bruto e combustíveis

derivados.<sup>43</sup> Liu *et al.* (2022),<sup>44</sup> utilizaram Mo<sub>2</sub>C (Carboneto de molibdênio) e alcançaram excelente desempenho na ODS.<sup>44</sup> 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.<sup>37</sup>

### 1.3.4. Dessulfurização Biológica (BDS)

O processo de BDS ocorre através de biocatalisadores baseados em proteínas.<sup>30</sup> 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<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 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.<sup>12</sup> Contudo, alguns subprodutos da refinaria podem comprometer a vida da bactéria devido sua natureza sensível.<sup>31</sup>

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 pressões ambientes, resultando em baixa emissão e formação mínima de produtos secundários indesejáveis.<sup>12-30</sup> Outra vantagem do processo de BDS é a não utilização de produtos químicos tóxicos e caros, tornando um processo econômico e ambientalmente seguro.<sup>45</sup>

## 1.4. Agentes sequestrantes

Para Garret *et al.* (1979),<sup>46</sup> 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”.<sup>46</sup> 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.<sup>47</sup> Atualmente diferentes espécies químicas são desenvolvidos e comercializadas para aplicação no sistema de produção de petróleo. Desta forma, produtos à base de triazina, alcolaminas e aldeídos são frequentemente utilizados,<sup>48</sup> destacam-se os sequestrantes à base de triazina, os quais possuem a desvantagem devido à formação de etanolaminas como subproduto da reação, 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 no qual, dependendo da concentração, pode levar à formação de incrustações e, conseqüentemente a perda de fluxo.<sup>13</sup>

Saji (2019) afirmou que deve ser levada 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.<sup>34</sup> Elmawgoud *et al.* (2019),<sup>32</sup> avaliaram por meio de um software o tempo de residência do agente sequestrante, ou seja, o tempo necessário que o sequestrante deve permanecer em contato com o óleo para reduzir a quantidade de H<sub>2</sub>S 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 H<sub>2</sub>S são proporcionais ao tempo de retenção do sequestrante.<sup>34</sup>

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.<sup>14-49</sup> A Tabela 3 apresenta sequestrantes de compostos de enxofre de diferentes espécies com base na literatura atual.

#### 1.4.1. 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. A maioria dos sequestrantes à base de triazinas, aldeídos e nitrogenados, são solúveis em água. Essas classes de sequestrantes destacam-se pela facilidade de remoção do H<sub>2</sub>S.<sup>14</sup> 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.<sup>34</sup>

#### 1.4.2. 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. Devido a solubilidade do sequestrante em óleo, pode-se aumentar a concentração de nitrogenados nos hidrocarbonetos, conforme a quantidade de sequestrante nitrogenado injetado.<sup>14</sup> Os sequestrantes solúveis em óleo reagem irreversivelmente com o H<sub>2</sub>S e formam alquilsulfeto estável e solúvel em óleo.<sup>30,34</sup>

#### 1.4.3. 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 são necessárias temperaturas superiores a 177 °C e sob altas concentrações de H<sub>2</sub>S. Esses sequestrantes se misturam mais facilmente em fluxos de hidrocarboneto, e também são empregados para remoção de H<sub>2</sub>S 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.<sup>14,34</sup>

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.<sup>61</sup> 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 contendo zinco, como ZnO, ZnCO<sub>3</sub>, para dessulfurização de petróleo e gás.<sup>46</sup>

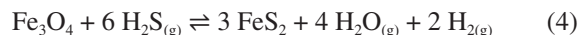
Sequestrantes à base de ferro são empregados em linhas de gás que contém baixas concentrações de H<sub>2</sub>S e operam

**Tabela 3.** Sequestrantes de CEs

Sequestrantes de CEs	Exemplos	Referência
À base de Triazina	Triazina + glioxal	50
	Triazina + oxazol	51
À base de Aminas	MEA + álcool (metanol, etanol ou isopropanol)	52
	MEA + Piperazina	53
	Aminas + aldeídos	54
À base de Metais	ZnO	55
	Compostos de Cu/Zn/Fe	56
À base de Aldeídos	Etileno glicol + glicerol	49
	Aminas + aldeídos	57
Outros	Sílica + aminas	58
	Material porosos de Zn-Cu	59
	Carbono poroso dopado com nitrogênio (NPC)	60

Legenda: MEA (Monoetanolamina)

sob pressões baixas a moderadas. Sequestrantes de óxidos de ferro produzem disulfeto de ferro II (FeS)<sup>34</sup> como apresentado na Equação 4.



### 1.5. Sequestrantes regenerativos

Sequestrantes regenerativos reagem com o H<sub>2</sub>S de forma reversível, ou seja, após o processo, o sequestrante e o H<sub>2</sub>S são regenerados quimicamente ou termicamente,<sup>62</sup> 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 através do 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.<sup>30</sup> 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.<sup>14</sup>

Esses sequestrantes são empregados principalmente em grandes sistemas de produção, pois é a alternativa mais econômica para tratamento em fluxos de gás. As alcanolaminas são os sequestrantes regenerativos mais utilizados na produção de gás natural.<sup>14</sup> A classe de sequestrantes regenerativos incluem também os peróxidos e produtos químicos cáusticos como NaOH e KOH.<sup>63</sup>

Outrossim, a partir das propriedades dos líquidos iônicos, há o desenvolvimento de produtos baseados nestes reagentes para aplicação como sequestrantes regenerativos, visando a utilização na absorção e remoção de gases ácidos e alcalinos, como, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>.<sup>64,65</sup> O líquido iônico, composto por cátion orgânico e ânion inorgânico, possui baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e química, e boa solubilidade em gases inorgânicos, orgânicos e organometálicos.<sup>66,67</sup>

Solventes eutéticos profundos (DES do inglês *Deep eutectic solvents*) se desenvolvem como solventes “verde”, o que diminui os custos de operação.<sup>31</sup> Os DES são baseados na maior solubilidade das espécies de enxofre no solvente utilizado em comparação com os hidrocarbonetos. Para tornar o processo eficiente o solvente deve ser selecionado para satisfazer uma série de requisitos, isto é, a espécie de enxofre deve ser altamente solúvel no solvente, o solvente deve ter temperatura de ebulição diferente da espécie enxofre, e deve possuir um valor que viabilize economicamente o processo.<sup>68</sup> Jiang *et al.* (2019) estudaram uma classe de DES formados por cloreto de colina (ChCl), polietileno glicol (PEG) e ácido bórico (AB) para utilização como solventes de extração na dessulfurização oxidativa de diesel. O DES formado por ChCl/AB/PEG (1:1,5:1) apresentou melhor desempenho na dessulfurização obtendo 92,2% de eficiência e após a reação, o DES foi regenerado e reutilizado com pouca perda na eficiência.<sup>69</sup> Xu *et al.* (2018) sintetizaram DES baseados em metal combinado com cloreto de cobalto (CoCl<sub>2</sub>), ChCl, PEG e ácido propanóico

para utilização na dessulfurização oxidativa e obtiveram êxito na dessulfurização e na regeneração do solvente.<sup>70</sup>

#### 1.5.1. Sequestrantes à base de amina

Soluções de alcanolaminas ou aminas (Figura 1) são amplamente utilizadas para a remoção de gases ácidos em fluxos de gás natural e petróleo.<sup>52,53,71-73</sup> 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.<sup>14,74</sup>

A MEA é uma das aminas mais antigas e altamente reativas na dessulfurização de gás ácido. A DEA (dietanolamina) é utilizada na dessulfurização de gás natural e petróleo, porém, não possui eficiência significativa para a remoção de mercaptanas.<sup>52,57,75</sup> A MDEA (metildietanolamina) é uma amina utilizada nos processos modernos de adoçamento de gases. E a diglicolamina (DGA) é capaz de remover H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, mercaptanas e outros CE's.<sup>34</sup> As concentrações ideais de aplicação com a finalidade de remover H<sub>2</sub>S, estão apresentados na Tabela 4.

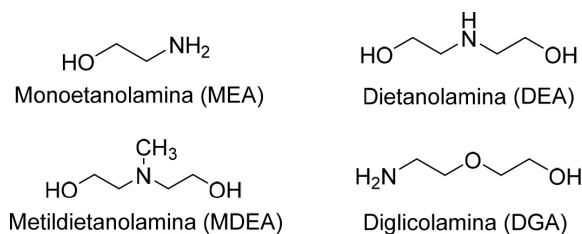
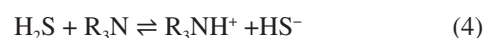


Figura 1. Alcanolaminas mais comuns utilizadas como sequestrantes

Tabela 4. Concentrações ideais das amina para dessulfurização de petróleo e gás<sup>14</sup>

Sequestrantes à base de Amina	Concentração ideal (% em massa)
Monoetanolamina (MEA)	18 - 20
Dietanolamina (DEA)	20 - 30
N-metildietanolamina (MDEA)	Até 45
Diglicolamina (DGA)	40-60

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 H<sub>2</sub>S. A equação (4) representa a reação geral de uma amina terciária com H<sub>2</sub>S.<sup>12,34</sup>



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  $H_2S$  e concluíram que a junção de MEA e piperazina melhorou a capacidade de dessulfurização do MDEA.<sup>53</sup>

### 1.6. Sequestrantes não regenerativos

O processo não regenerativo consome totalmente os sequestrantes, no qual a reação é irreversível, e remove completamente todas 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  $H_2S$ ,<sup>63</sup> no entanto, esse tipo de processo é específico para eliminação de  $H_2S$ , ou seja, não elimina  $CO_2$  e mercaptanas. Sequestrantes à base de formaldeído, glioxal e gluteraldeído também são não regenerativos, no qual sua reação com  $H_2S$  é extremamente rápida e produz substâncias inibidoras a corrosão e solúvel em água.<sup>14,34</sup> Sequestrantes baseados em 1,3,5-triazinas são os produtos não regenerativos mais utilizados.<sup>13</sup> Geralmente sequestrantes solúveis em óleo reagem irreversivelmente e produzem alquilsulfetos solúveis em óleo.<sup>30</sup>

#### 1.6.1. Sequestrantes à base de triazina

Sequestrantes à base de triazina, tais como o 1,3,5-tris(2-hidroxiethyl)hexa-hidro-s-triazina (conhecido como MEA-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  $H_2S$  devido à sua alta solubilidade em água, baixa toxicidade e biodegradabilidade.<sup>13,47,76</sup> As triazinas reagem rapidamente, atingindo concentrações de  $H_2S$  a 5 ppm quando a concentração inicial do fluxo de  $H_2S$  é inferior a 100 ppm. A reatividade da triazina no processo de sequestro depende principalmente da temperatura, tempo de contato, pH e composição do petróleo e gás natural.<sup>77</sup> Em relação ao pH, esses sequestrantes apresentam maior eficiência em pH 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.<sup>13,76</sup> O aumento do tempo de contato entre as triazinas e o  $H_2S$ , mesmo em pH baixo, melhora significativamente o processo de remoção de  $H_2S$ .<sup>30</sup>

As triazinas são solúveis em água e em óleo, essa solubilidade em ambas fases é resultado da estrutura química da triazina, espécies que apresentam grupo hidroxila em sua estrutura possuem maior solubilidade em água. As triazinas produzidas a partir da reação de alquilaminas com formaldeído, como a 1,3,5-tri-hexa-hidro-1,3,5-terc-butiltriazina são solúveis em óleo, tornando-se também como uma alternativa viável, pois a maior parte de  $H_2S$  apresenta-se na fase oleosa.<sup>14,34</sup>

A Figura 2 apresenta o esquema presente na literatura referente a reação entre uma triazina e o  $H_2S$ , no qual 1 mol de 1,3,5-tris(2-hidroxiethyl)hexa-hidro-s-triazina (triazina) **1** reage com 2 mol de  $H_2S$  produzindo 5-(2-hidroxiethyl)hexa-hidro-1,3,5-ditiazina (ditiazina) **3** e liberando 2 mol monoetanolamina (MEA), **4**. O intermediário da reação é a 3,5-bis(2-hidroxiethyl)hexa-hidro-1,3,5-tiadiazina (tiadiazina) **2**. As duas aminas (MEA) geradas também podem reagir com o  $H_2S$  dependendo das condições da reação, contudo alta concentração de  $CO_2$  na corrente de gás pode impedir que a reação entre a MEA e o  $H_2S$  sejam realizadas.<sup>14,34,77-80</sup>

Fiorot e José (2020)<sup>13</sup> por meio de simulação mecanística, afirmaram que o mecanismo de reação entre a triazina e o  $H_2S$  ocorre por reação de Substituição Nucleofílica Unimolecular ( $S_N1$ ) e Reação de Substituição Nucleofílica Bimolecular ( $S_N2$ ) em que a eliminação de  $H_2S$  depende da substituição no carbono eletrofílico. A captura do 1°  $H_2S$  ocorre por reação  $S_N1$ , pois essa reação é menos energética que uma reação de  $S_N2$ , no sequestro do 2°  $H_2S$  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  $H_2S$  há uma barreira energética elevada relacionada com a baixa eletrofilicidade do átomo do carbono ligado simultaneamente ao átomo de enxofre e nitrogênio.<sup>13</sup>

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  $H_2S$ , 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.<sup>81,82</sup> Ressalta-se que a formação do polímero depende da temperatura.<sup>13,47,76,79</sup> Taylor *et al.* (2017)<sup>47</sup> apresentaram a imagem da ditiazina amorfa em seu trabalho e afirmaram a dificuldade em

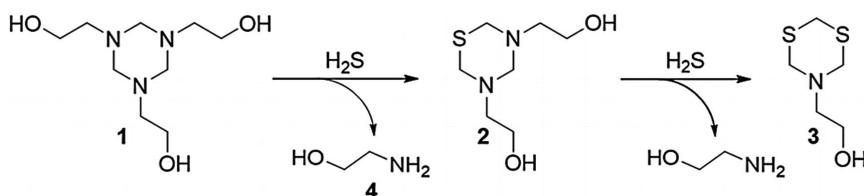


Figura 2. Esquema de reação da triazina com  $H_2S$

entender a estrutura química desses materiais. Mais detalhes sobre as triazinas podem ser encontrados em outros trabalhos.<sup>14,34,47,83</sup>

Subramaniam *et al.* (2018)<sup>77</sup> simularam em seu trabalho o processo de sequestro de H<sub>2</sub>S com a 1,3,5-tri-(2-hidroxietil)-hexahidro-s-triazina, e determinaram a quantidade de triazina necessária para remoção do H<sub>2</sub>S em diferentes profundidades do poço. Neste estudo, realizaram a constatação da profundidade ideal para a máxima remoção de H<sub>2</sub>S com a mínima quantidade de triazina, e foi concluído que a quantidade de triazina necessária diminui com a profundidade do poço, sendo que a profundidade ideal para máxima remoção de H<sub>2</sub>S, com mínima quantidade de triazina pode ser de 7500 pés (2.286 km).<sup>77</sup>

### 1.6.2. Sequestrantes à base de aldeídos

Os aldeídos mais utilizados na dessulfurização de petróleo e gás incluem o formaldeído, acroleína, glioxal e glutaraldeído.<sup>34</sup> As reações entre o aldeído e H<sub>2</sub>S são extremamente rápidas e a concentração ideal desses sequestrantes depende da concentração de H<sub>2</sub>S no meio.<sup>14</sup> O glioxal (etanodial) é o dialdeído mais simples e mais importante comercialmente.<sup>76,84,85</sup> 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 glutaraldeído para não formar sólidos que dificultarão os processos.<sup>14,34</sup> 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.<sup>84</sup>

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. Wyld *et al.* (2020),<sup>49</sup> realizaram a síntese de hemiacetais à base de etileno glicol e glicerol para utilização como sequestrantes de H<sub>2</sub>S, e comprovaram o sequestro do sulfeto de hidrogênio pelos hemiacetais.<sup>49</sup>

### 1.6.3. Outros sequestrantes

Santos e Wisniewski (2021)<sup>86</sup> patentaram sequestrantes formulados à base de ureia para aplicação na remoção e/ou redução dos níveis de compostos de enxofre presente em hidrocarbonetos líquidos e gasosos. A ureia foi utilizada como fonte de nitrogênio para atuar como centro reativo para remoção química de compostos contendo um ou mais átomos de enxofre.<sup>86</sup>

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)<sup>76</sup> projetaram e desenvolveram sequestrantes NTBS, denominados NTBS-1, NTBS-2 e NTBS-3. O sequestrante denominado NTBS-2

possui vantagens quando comparado com a triazina, como, preço competitivo em relação com a triazina, menor valor de pH 8,7 além de possuir eficiência de dessulfurização em determinados poços sem ocorrer perda de desempenho na remoção de H<sub>2</sub>S na presença de CO<sub>2</sub>.<sup>76</sup>

Lehrer *et al.* (2015)<sup>50</sup> 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.<sup>50</sup>

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 *Taguchi L9*, uma ferramenta estatística para estudar os efeitos da temperatura, massa alcalina necessária, tempo e tamanho da malha, e foi obtida através desse estudo que a dessulfurização máxima ocorre na temperatura de 600 °C com uma relação de massa alcalina para duração de 2 horas e tamanho de malha de 200 µm.<sup>87</sup>

Materiais porosos também estão sendo desenvolvidos e utilizados na dessulfurização do petróleo e gás natural, pois apresentam características propícias para remoção de H<sub>2</sub>S como tamanho de poros específicos e elevada área superficial.<sup>96</sup> Khabazipour e Anbia (2019)<sup>96</sup> 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 H<sub>2</sub>S em gás. Mais detalhes de processos para remoção de H<sub>2</sub>S utilizando zeólitas, líquidos iônicos, óxidos metálicos, metais, membranas, estruturas metal-orgânicas, materiais à base de carbono e materiais compósitos, estão disponíveis em uma revisão (Shah *et al.* 2017).<sup>97</sup>

## 1.7. Métodos para caracterização dos compostos de enxofre em petróleo

### 1.7.1. Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raio-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. Entre as vantagens dessa técnica em relação as demais, destacam-se, a mínima ou nenhuma preparação de amostra antes da análise e a não destruição da amostra após análise.<sup>88</sup>

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<sup>-1</sup> (ppm), sem a necessidade de preparação da amostra antes da determinação do analito.<sup>10,11,89</sup> Diversos autores aplicaram essa técnica para a caracterização de petróleo bruto.<sup>90–93</sup> Askari *et al.* (2019) investigaram a dessulfurização de coque de petróleo usando KOH sólido (dessulfurização por lixiviação cáustica fundida) e utilizaram análises de EDX para determinar o teor de elementos no coque de petróleo bruto e no coque dessulfurizado.<sup>87</sup> Li *et al.* (2020) também utilizaram análises para caracterização de amostras de coque de petróleo.<sup>94</sup>

### 1.7.2. 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 (GC×GC) com detectores seletivos de enxofre, assim como o detector de quimiluminescência ou espectrometria de massas (GC/MS) são técnicas analíticas predominantes.<sup>11</sup>

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 por transformada de Fourier e ressonância ciclôtrônica de íons. (FT-ICR MS) e Orbitrap MS, associada a várias técnicas de ionização em pressão atmosférica.<sup>11</sup> 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 Sx.<sup>95</sup>

### 1.7.3. Avaliação de compostos de enxofre por Petroleômica (FT-MS)

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. Contudo, a caracterização auxilia os estudos desde a produção até o refino do petróleo.<sup>4</sup> 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.<sup>96,97</sup>

A Espectrometria de Massas de alta resolução por 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.<sup>98–101</sup> O analisador por transformada de Fourier e ressonância ciclôtrônica de íons. (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.<sup>98</sup>

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.<sup>102–104</sup> Kondyli e Schrade (2021) utilizaram a 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.<sup>103</sup> Vetere *et al.* (2021) usaram APPI-FT Orbitrap MS para caracterizar espécies de enxofre em frações pesadas de petróleo bruto.<sup>102</sup>

## 2. Conclusão

Geralmente o enxofre é o heteroátomo presente em maior quantidade em óleo bruto, a presença de CEs ativos tais como sulfeto de hidrogênio e marcaptanas está

relacionada aos principais problemas operacionais na área petrolífera e ambientais devido ao uso de derivados de petróleo. Considerando 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. Diante disso, o desenvolvimento e emprego de agentes sequestrantes para dessulfurização do petróleo apresenta uma forte tendência de crescimento. Os sequestrantes são classificados como à base de aminas, à base de triazina, à base de aldeído, à base de metais e outros tipos de sequestrantes. Nesta revisão da literatura sobre agentes sequestrantes utilizados em petróleo levou a algumas observações gerais:

- 1) a maior parte dos sequestrantes à base de triazina, aldeído e nitrogênio são solúveis em água e apresentam melhor separação da fase oleosa, uma vez que os produtos da reação entre os sequestrantes e compostos de enxofre são solúveis em água. Já aminas e produtos de maior massa molecular, como a metoxipropilamina (MOPA), possuem maior solubilidade em óleo e são empregados em poços de petróleo pesado e viscoso. Compostos à base de Cu, Zn e Fe são empregados para o sequestro com CEs, contudo é necessário alto investimento para o emprego desses produtos;
- 2) produtos à base de alcanolaminas, produtos químicos cáusticos e líquidos iônicos são sequestrantes regenerativos, onde o enxofre elementar, dióxido de enxofre ou ácido sulfúrico, podem ser regenerados através do processo de Claus com uma eficiência de recuperação de 99,5%. Triazina, formaldeído, glioxal e glutaraldeído são bases de sequestrantes não regenerativos, nos quais as reações com H<sub>2</sub>S são extremamente rápidas, produzindo substâncias inibidoras a corrosão e solúveis em água.

Compostos à base de amina aumentam o pH (10 a 12) em solução, no entanto, altos valores de pH favorecem a formação de incrustações, assim como ocorre quando são empregados produtos à base de triazina, nos quais, embora apresentem várias vantagens, a formação de sólidos poliméricos ou incrustações é o problema mais comum. As estruturas desses sólidos vêm sendo estudadas, contudo é escasso o número de trabalhos referentes a caracterização química desse sólido.

Assim, são necessárias mais informações para entender as características físicas e químicas dos agentes sequestrantes, assim como o mecanismo de reação de cada sequestrante com o composto de enxofre que está sendo sequestrado. Estudos futuros devem focar na demonstração da seletividade do agente sequestrante aos CEs que está sendo removido, por meio de mecanismos de reações. São necessários também trabalhos referentes a combinação do agente sequestrante com aditivos utilizados na indústria petroquímica, como desemulsificantes, inibidores de corrosão, inibidores de hidratos e outros. Outrossim, é de suma importância o desenvolvimento de novos agentes sequestrantes seguros ambientalmente e economicamente

viáveis com a finalidade de reduzir os custos gerados no processo de dessulfurização do petróleo.

## Referências Bibliográficas

1. 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*, 1154. [Crossref]
2. 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 in Analytical Chemistry* **2018**, *104*, 69. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.10.014>. [Crossref]
3. Bernard P.Tissot; Dietrich Welte; *Petroleum Formation and Occurrence*, 66a. ed, 1985.
4. Rocha, Y. dos S.; Pereira, R. C. L.; Filho, J. G. M.; Petroleômica: Fundamentos e Aplicações na Caracterização Geoquímica de Petróleos e Rochas Geradoras. *Anuário do Instituto de Geociências - UFRJ* **2019**, *42*, 135. [Crossref]
5. 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*, 1093. [Crossref]
6. 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. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2020**, *232*, 118157. [Crossref]
7. Correa Pabón, R. E.; Souza Filho, C. R. de; Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity. *Fuel* **2019**, *237*, 1119. [Crossref]
8. 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. *Marine and Petroleum Geology* **2020**, *104388*. [Crossref]
9. 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. *Science of The Total Environment* **2020**, *724*, 138117. [Crossref]
10. Saleh, T. A.; Characterization, determination and elimination technologies for sulfur from petroleum: Toward cleaner fuel and a safe environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* **2020**, *25*, e00080. [Crossref]
11. Han, Y.; Zhang, Y.; Xu, C.; Hsu, C. S.; Molecular characterization of sulfur-containing compounds in petroleum. *Fuel* **2018**, *221*, 144. [Crossref]
12. Lin, Y.; Feng, L.; Li, X.; Chen, Y.; Yin, G.; Zhou, W.; Study on ultrasound-assisted oxidative desulfurization for crude oil. *Ultrasonics Sonochemistry* **2020**, *63*, 104946. [Crossref] [PubMed]

13. Fiorot, R. G.; José, J. W.; The mechanism for H<sub>2</sub>S scavenging by 1,3,5-hexahydrotriazines explored by DFT. *Tetrahedron* **2020**, *76*, 1. [Crossref]
14. Agbroko, O. W.; Piler, K.; Benson, T. J.; A Comprehensive Review of H<sub>2</sub>S Scavenger Technologies from Oil and Gas Streams. *ChemBioEng Reviews* **2017**, *4*, 339. [Crossref]
15. Taylor, G. N.; Matherly, R.; Gas chromatography mass spectrometric analysis of chemically derivatized hexahydrotriazine-based hydrogen sulfide scavengers: 1. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 5977. [Crossref]
16. Stauffer, E.; Dolan, J. A.; Newman, R.; *Em Fire Debris Analysis*, Elsevier: Amsterdam, 2008.
17. 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 CO<sub>2</sub> emissions in China. *Journal of Cleaner Production* **2020**, 255, 120347. [Crossref]
18. 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. *Russian Geology and Geophysics* **2017**, *58*, 425. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.09.018>.
19. Varjani, S. J.; Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology* **2017**, *223*, 277. [Crossref]
20. Prince, R. C.; *Em Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* Elsevier: Amsterdam, 2014.
21. Zílio, E. L.; Pinto, U. B.; Identification and distribution of the main groups of components present in brazilian crude oils. *Boletim Técnico da Petrobras* **2002**, *45*, 21. [Link]
22. 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*, 203. [Crossref]
23. Shi, Q.; Wu, J.; Review on Sulfur Compounds in Petroleum and Its Products: State-of-the-Art and Perspectives. *Energy & Fuels* **2021**, *35*, 14445. [Crossref]
24. Raj, A.; Ibrahim, S.; Jagannath, A.; Combustion kinetics of H<sub>2</sub>S and other sulfurous species with relevance to industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science* **2020**, *80*, 100848. [Crossref]
25. Dumanoglu, Y.; Monitoring of hydrogen sulfide concentration in the atmosphere near two geothermal power plants of Turkey. *Atmospheric Pollution Research* **2020**, *11*, 2317. [Crossref]
26. 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. *Optometry and Vision Science* **2017**, *94*, 487. [Crossref]
27. Cong, T. Y.; Raj, A.; Chanaphet, J.; Mohammed, S.; Ibrahim, S.; Al Shoaibi, A.; A detailed reaction mechanism for hydrogen production via hydrogen sulphide (H<sub>2</sub>S) thermolysis and oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 6662. [Crossref]
28. Aslam, J.; Aslam, R.; Corrosion inhibitors for high temperature corrosion in oil and gas industry. *Em Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors* Elsevier, **2022**, 437. [Crossref]
29. 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. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1461*, 131. [Crossref]
30. Gupta, A. K.; Ibrahim, S.; Al Shoaibi, A.; Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases. *Progress in Energy and Combustion Science* **2016**, *54*, 65. [Crossref]
31. 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. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *306*, 112870. [Crossref]
32. Elmawgoud, H. A.; Elshiekh, T. M.; Abdelkreem, M.; Khalil, S. A.; Alsabagh, A. M.; Optimization of petroleum crude oil treatment using hydrogen sulfide scavenger. *Egyptian Journal of Petroleum* **2019**, *28*, 161. [Crossref]
33. ANP; Ranp 40 - 2013, 12.
34. Saji, V. S.; Research advancements in sulfide scavengers for oil and gas sectors. *Reviews in Chemical Engineering* **2019**, 2020. [Crossref]
35. Hosseini, A.; Faghihian, H.; Sanati, A. M.; Elimination of dibenzothiophene from transportation fuel by combined photocatalytic and adsorptive method. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2018**, *87*, 110. [Crossref]
36. 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 Journal of Chemical Engineering* **2020**, *28*, 3027. [Crossref]
37. 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 Journal of Chemical Engineering* **2020**, *28*, 1095. [Crossref]
38. Al Sasi, B. O.; Demirbas, A.; Removal of sulfur from sulfur-bearing natural gas to produce clean jet fuel. *Petroleum Science and Technology* **2016**, *34*, 1550. [Crossref]
39. 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 and Mesoporous Materials* **2020**, *303*, 110188. [Crossref]
40. 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. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2020**, *193*, 107386. [Crossref]
41. Tavan, Y.; Shahrokhi, M.; Farhadi, F.; Electrochemical oxidative desulfurization for high sulfur content crude gas-oil. *Separation and Purification Technology* **2020**, *248*, 117117. [Crossref]
42. Gao, X.; Fei, J.; Shang, Y.; Fu, F.; Desulfurization of liquid hydrocarbon fuels via Cu<sub>2</sub>O catalyzed photo-oxidation coupled with liquid-liquid extraction. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2018**, *26*, 1508. [Crossref]

43. 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. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *34*, 713. [[Crossref](#)]
44. Liu, Y.; Zuo, P.; Wang, R.; Jiao, W.; Ultra-deep oxidative desulfurization of high sulfur liquid fuels with molybdenum carbide carbon loaded on N-doped graphene. *Fuel* **2022**, *324*, 124534. [[Crossref](#)]
45. 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. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *383*, 121104. [[Crossref](#)]
46. Garrett, R. L.; Clark, R. K.; Carney, L. L.; Grantham, C. K.; Chemical Scavengers for Sulfides in Water-Base Drilling Fluids. *JPT, Journal of Petroleum Technology* **1979**, *31*, 787. [[Crossref](#)]
47. Schneider, F.; Produkte, C.; Taylor, G. N.; Wylde, J. J.; Fresh Insight into the H<sub>2</sub>S Scavenging Mechanism of MEA-Triazine vs. MMA-Triazine. **2017**, *1*. [[Crossref](#)]
48. 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 H<sub>2</sub>S scavengers. *Fuel* **2018**, *216*, 681. [[Crossref](#)]
49. 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*, 4808. [[Crossref](#)]
50. Lehrer, S.; Jovancicevic, V.; Braman, S. C.; Soos, L.; Macleod, J.; Kurrasch, J.; Em *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry Society of Petroleum Engineers*, 2015. [[Link](#)]
51. Yantai Gem Chemicals Co., L.; **2020** (CN110734431A).
52. 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. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2020**, *65*, 3173. [[Crossref](#)]
53. 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. *International Journal of Industrial Chemistry* **2016**, *7*, 297. [[Crossref](#)]
54. Ekoue-Kovi K, J. I.; **2017** (WO 2017201393A1).
55. 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*, 3326. [[Crossref](#)]
56. Subramaniyam M; **2018**. (WO 2018122680 A1).
57. Anantaneni PR, Harrington RM, Tarverdi D, Karas LJ, M.; R. **2018**. (WO 2018064147 A.)
58. Okonkwo, C. N.; Fang, H.; Sholl, D. S.; Leisen, J. E.; Jones, C. W.; Effect of Humidity on the Sorption of H<sub>2</sub>S from Multicomponent Acid Gas Streams on Silica-Supported Sterically Hindered and Unhindered Amines. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2020**, *8*, 10102. [[Crossref](#)]
59. Liang, S.; Peng, B.; Liu, S.; Zhang, W.; Guo, M.; Cheng, F.; Zhang, M.; Low-Temperature Highly Efficient and Selective Removal of H<sub>2</sub>S over Three-Dimensional Zn–Cu-Based Materials in an Anaerobic Environment. *Environmental Science & Technology* **2020**, *54*, 5964. [[Crossref](#)]
60. 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 H<sub>2</sub>S Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2020**, *59*, 7447. [[Crossref](#)]
61. Browning, W. C.; Young, H. F.; **1975**. (US3928211A).
62. Groysman, A.; Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a ochrana materialu* **2017**, *61*, 100. [[Crossref](#)]
63. M. Kelland; *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*, 2a. ed, 2014.
64. Barati-Harooni, A.; Najafi-Marghmaleki, A.; Mohammadi, A. H.; Efficient estimation of acid gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) absorption in ionic liquids. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2017**, *63*, 338. [[Crossref](#)]
65. Liu, X.; Li, J.; Wang, R.; Study on the desulfurization performance of hydramine/ionic liquid solutions at room temperature and atmospheric pressure. *Fuel Processing Technology* **2017**, *167*, 382. [[Crossref](#)]
66. Ma, Y.; Liu, X.; Wang, R.; Efficient removal of H<sub>2</sub>S at high temperature using the ionic liquid solutions of [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>3PMO<sub>12</sub>O<sub>40</sub>—An organic polyoxometalate. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, *331*, 109. [[Crossref](#)]
67. Ibrahim, M. H.; Hayyan, M.; Hashim, M. A.; Hayyan, A.; The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *76*, 1534. [[Crossref](#)]
68. Mohd Zaid, H. F.; Chong, F. K.; Abdul Mutalib, M. I.; Extractive deep desulfurization of diesel using choline chloride-glycerol eutectic-based ionic liquid as a green solvent. *Fuel* **2017**, *192*, 10. [[Crossref](#)]
69. Jiang, W.; Jia, H.; Li, H.; Zhu, L.; Tao, R.; Zhu, W.; Li, H.; Dai, S.; Boric acid-based ternary deep eutectic solvent for extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel. *Green Chemistry* **2019**, *21*, 3074. [[Crossref](#)]
70. Xu, H.; Zhang, D.; Wu, F.; Wei, X.; Zhang, J.; Deep desulfurization of fuels with cobalt chloride-choline chloride/polyethylene glycol metal deep eutectic solvents. *Fuel* **2018**, *225*, 104. [[Crossref](#)]
71. Horton, D.; Bakuska, D.; Soderberg, J.; Analysis and optimization of H<sub>2</sub>S scavenger systems using X-ray fluorescence spectroscopy. *Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry* **2017**, 2017-April, 8. [[Crossref](#)]
72. Fu, D.; Wang, L.; Tian, X.; Experiments and model for the surface tension of DEAE-PZ and DEAE-MEA aqueous solutions. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2017**, *105*, 71. [[Crossref](#)]
73. Fu, D.; Xie, J.; Wang, F.; Wang, S.; Investigation of surface tension and viscosity for aqueous solutions of MEA-MeOH and DEA-MeOH. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *116*, 197. [[Crossref](#)]
74. Prosochkina, T. R.; Nikitina, A. P.; Kantor, E. A.; Hydrogen sulfide removal from hydrocarbon gas mixtures by diethanolamine

- (computer simulation). *Petroleum Chemistry* **2016**, *56*, 616. [[Crossref](#)]
75. Antón, V.; Giner, B.; Artigas, H.; Gascón, I.; Lafuente, C.; Comparative Study of the Thermophysical Properties of 2-Ethylthiophene and 2-Ethylfuran. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2018**, *63*, 3274. [[Crossref](#)]
  76. Taylor, G.; Wylde, J.; Oliveira, A. P.; Smith-Gonzalez, M.; Progress Towards an Oil and Gas Industry Alternative to Mea Triazine in Hydrogen Sulfide Mitigation Em *SPE Annual Technical Conference and Exhibition Society of Petroleum Engineers*, 2018. [[Crossref](#)]
  77. Subramaniam, R.; Yasa, S.; Bertrand, T.; Fontenot, B.; Dupuis, T. F.; Hernandez, R.; Advanced simulation of H<sub>2</sub>S scavenging process with triazine at different depths of gas well. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2018**, *49*, 417. [[Crossref](#)]
  78. Brown, B. A.; The application of benchtop NMR for investigating the performance of H<sub>2</sub>S scavengers. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2020**, *1*. [[Crossref](#)]
  79. Madsen, H. T.; Søgaaard, E. G.; Fouling Formation During Hydrogen Sulfide Scavenging With 1,3,5-tri-(hydroxyethyl)-hexahydro-s-triazine. *Petroleum Science and Technology* **2014**, *32*, 2230. [[Crossref](#)]
  80. 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 11613. [[Crossref](#)]
  81. Taylor, G. N.; Matherly, R.; Structural Elucidation of the Solid Byproduct from the Use of 1,3,5-Tris(hydroxyalkyl)hexahydro- s -triazine Based Hydrogen Sulfide Scavengers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 735. [[Crossref](#)]
  82. Elkhatny, S.; Basfer, S.; Shawabkeh, R.; Bahgat, M.; Mahmoud, M.; Assessment of Using Copper Nitrate for Scavenging Hydrogen Sulfide While Drilling Sour Horizontal Wells. *Journal of Energy Resources Technology* **2019**, *141*. [[Crossref](#)]
  83. Wang, X.; Zheng, Y.; Shi, J.; Gong, X.; Ji, Y.; Han, W.; Jiang, Y.; Austin, D. E.; Fang, X.; Zhang, Z.; Elucidating the Reaction Mechanisms between Triazine and Hydrogen Sulfide with pH Variation Using Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2018**, *90*, 11138. [[Crossref](#)]
  84. 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. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2019**, *94*, 99. [[Crossref](#)]
  85. 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 and Actuators B: Chemical* **2018**, *260*, 937. [[Crossref](#)]
  86. Santos, I. G. A.; Wisniewski Jr., A.; **2021**. (BR 10 2021 026448 9).
  87. Askari, H.; Khorasheh, F.; Soltanali, S.; Tayyebi, S.; Desulfurization of high sulfur petroleum coke by molten caustic leaching. *Egyptian Journal of Petroleum* **2019**, *28*, 225. [[Crossref](#)]
  88. Livros: Douglas A. Skoog, F. James Holler, S. R. C.; *No Title Principles of Instrumental Analysis*, 7a. ed, Cengage Learning, 2016.
  89. ASTM International: West Conshohocken; ASTM D4294-16 - Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *Annual Book of ASTM Standards* **2016**. [[Link](#)]
  90. Singh, B.; Kumar, P.; Physicochemical characteristics of hazardous sludge from effluent treatment plant of petroleum refinery as feedstock for thermochemical processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 103817. [[Crossref](#)]
  91. 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 Safety and Environmental Protection* **2020**, *142*, 308. [[Crossref](#)]
  92. 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. *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, 1164. [[Crossref](#)]
  93. Pourabdollah, K.; Zakaria, M. S.; Najafzadeh, S. M. M.; Optimization of operating conditions in desulfurization of petroleum coke using induction heating. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **2020**, *15*. [[Crossref](#)]
  94. 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*, 118368. [[Crossref](#)]
  95. 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*, 3962. [[Crossref](#)]
  96. Niyonsaba, E.; Manheim, J. M.; Yerabolu, R.; Kenttämää, H. I.; Recent Advances in Petroleum Analysis by Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2019**, *91*, 156. [[Crossref](#)]
  97. 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 in Analytical Chemistry* **2018**, *105*, 202. [[Crossref](#)]
  98. Pereira, I.; de Aguiar, D. V. A.; Vasconcelos, G.; Vaz, B. G.; Fourier transform mass spectrometry applied to petroleomics. *Fundamentals and Applications of Fourier Transform Mass Spectrometry* **2019**, 509. [[Crossref](#)]
  99. Gavard, R.; Rossell, D.; Spencer, S. E. F.; Barrow, M. P.; THEMIS: Batch preprocessing for ultrahigh-resolution mass spectra of complex mixtures. *Analytical Chemistry* **2017**, *89*, 11383. [[Crossref](#)]
  100. 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*, 18019. [[Crossref](#)]

101. Filewood, T.; Kwok, H.; Brunswick, P.; Yan, J.; Ollinik, J. E.; Cote, C.; Kim, M.; van Aggelen, G.; Helbing, C. C.; Shang, D.; A rapid gas chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur heterocycles in spilled crude oils. *Analytical Methods* **2022**, *14*, 717. [[Crossref](#)]
102. 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*, 8723. [[Crossref](#)]
103. Kondyli, A.; Schrader, W.; Study of Crude Oil Fouling from Sulfur-Containing Compounds Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2021**, *35*, 13022. [[Crossref](#)]
104. 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*, 2869. [[Crossref](#)]