

Avaliação crítica do Sulfeto de Hidrogênio (H₂S) quando associado à corrosão, à saúde e à segurança dos trabalhadores



<https://doi.org/10.56238/interdiinnovationscresce-046>

Jackson Carolino Carneiro

Universidade Federal Fluminense

Fernando B. Mainier

Universidade Federal Fluminense

Renata Jogaib Mainier

UNIVERSO – Universidade Salgado de Oliveira

Dayanni de Brito da Silva

Universidade Federal Fluminense

Clara do Nascimento Natalino

Universidade Federal Fluminense

RESUMO

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor com odor desagradável característico (como ovo podre), extremamente tóxico e corrosivo. Devido à sua toxicidade, o H₂S irrita os olhos e/ou afeta os sistemas nervoso e respiratório. Concentrações da ordem de 700 a 1.500 ppm podem matar um ser humano em questão de minutos. A mídia apresentou vários exemplos de vazamentos de H₂S que colocam em risco vidas humanas, ameaçam a integridade de ativos industriais e colocam em perigo o meio ambiente. Este trabalho visa mostrar a importância do conhecimento das origens e propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio nas relações diretas e indiretas com o homem, o meio ambiente e os equipamentos industriais.

Palavras-chave: Sulfeto de hidrogênio, Corrosão, Contaminações, Meio ambiente, Vazamentos.

1 INTRODUÇÃO

A indústria de produção de óleos lubrificantes desempenha um papel fundamental no funcionamento eficiente de uma ampla gama de equipamentos mecânicos e veículos. No entanto, dependendo do tipo de petróleo, durante o processo de fabricação, podem ocorrer riscos significativos à saúde e à segurança dos trabalhadores, especialmente quando se trata da presença de substâncias químicas perigosas. Um desses compostos preocupantes é o sulfeto de hidrogênio (H₂S), um gás tóxico, corrosivo e altamente inflamável que pode ser liberado durante várias etapas do processo de produção de óleos lubrificantes.

O sulfeto de hidrogênio é um gás tóxico que apresenta diversos efeitos adversos à saúde humana, bem como pode causar danos ambientais significativos. Nesse contexto, a avaliação crítica do sulfeto de hidrogênio torna-se essencial para garantir a qualidade e a segurança dos óleos lubrificantes produzidos considerando identificar as possíveis fontes de contaminação, compreender os processos de formação do H₂S e analisar suas propriedades físico-químicas e as formas de corrosão que, direta ou indiretamente, podem afetar o processamento industrial [1-3].



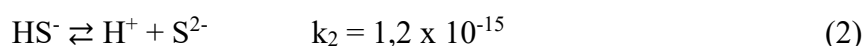
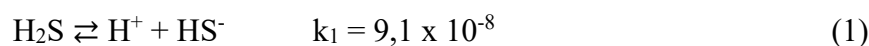
Este capítulo visa apresentar a literatura sobre vazamentos deste gás que resultaram em mortes ou que podem ocasionar lesões irreparáveis nos seres humanos e no meio ambiente, servindo educacionalmente para alertar a necessidade de normas e procedimentos para inibir e/ou impedir tais vazamentos. Apresentar um quadro representativo do ataque deste gás tóxico aos seres humanos e identificar sistemas de detecção e de monitoramento deste gás em ambientes industriais. Finalmente, este trabalho visa mostrar a importância do conhecimento da origem e das propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio nas relações, diretas e indiretas, com o homem, o meio ambiente e os equipamentos industriais.

2 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

O H₂S cujo peso molecular igual a 34,08 g/mol, é um gás inflamável, tóxico, possui maior densidade que o ar atmosférico e condensa na forma líquida a temperatura de -62°C. É parcialmente solúvel em água e em compostos orgânicos. A solubilidade em água a 20°C é de 3850 mg/L (0,385 %). Geralmente, a solubilidade em substâncias orgânicas é maior do que em água. A solubilidade em éter etílico é de 2,1 %, enquanto nos hidrocarbonetos é da ordem de 1,2 %. Comumente, a solubilidade decresce em cerca de 2,5 % para cada grau de aumento da temperatura.

Possui odor desagradável, semelhante ao ovo podre. A percepção inicial do seu odor varia de indivíduo para indivíduo, porém, a concentração de 0,13 ppm (0,18 mg/m³) é considerada suficiente para que o odor comece a ser percebido. É considerado altamente tóxico atuando no sistema nervoso, olhos e vias respiratórias. O H₂S (34,08 g/mol) é ligeiramente mais pesado do que o ar (28,8 g/mol).

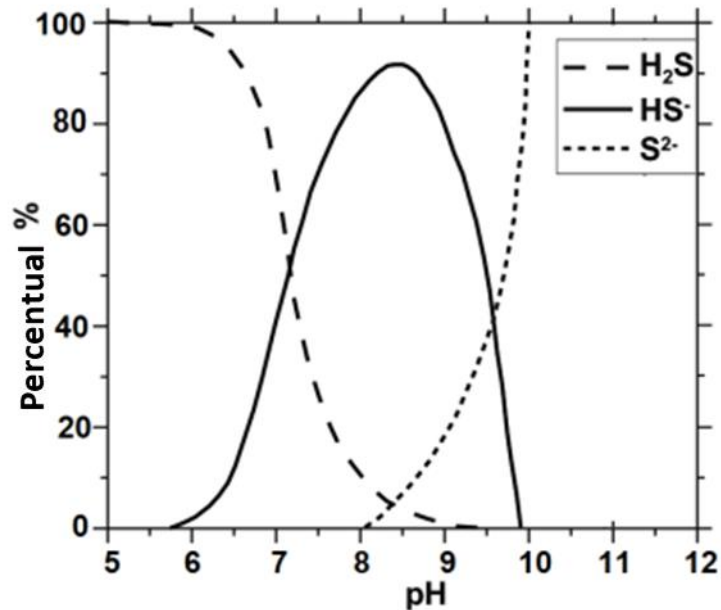
Esse gás pode ser encontrado em pequenas concentrações no organismo humano, pois pode ser produzido pelas bactérias naturais existentes na boca, sendo um componente do mau hálito. No ambiente os principais compostos que contêm enxofre estão presentes em águas subterrâneas e são (H₂S), sulfeto ácido (HS⁻) e sulfeto (S²⁻); e suas ocorrências são extremamente dependentes do pH. Em relação às propriedades químicas do H₂S, em solução aquosa o H₂S é um ácido fraco, cujo equilíbrio em meio aquoso é dado pelas seguintes reações, onde k₁ e k₂ são as constantes de dissociação [4].



Essa reação é influenciada pelo pH do meio aquoso. Em pH menor que 7 predomina a espécie não ionizada (H₂S). Na faixa de pH entre 7 e 13 é predominante a espécie ionizada (HS⁻). Já no pH maior que 14 há o predomínio do íon sulfeto (S²⁻). A distribuição destas três espécies a uma temperatura de 25 °C é demonstrado na Figura 1 [5].



Figura 1. Especificação de equilíbrio de sulfeto de hidrogênio aquoso em função do pH (Modificado de House e Weiss[5])



Com base na Lei de Henry é possível afirmar que esse gás é solúvel em água à temperatura ambiente e a sua solubilidade é diretamente proporcional à sua pressão parcial conforme a equação 3 [6]:

$$C \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0,1013 \frac{\text{mol}}{\text{L atm}} p_{\text{H}_2\text{S}} \text{ atm} \quad (3)$$

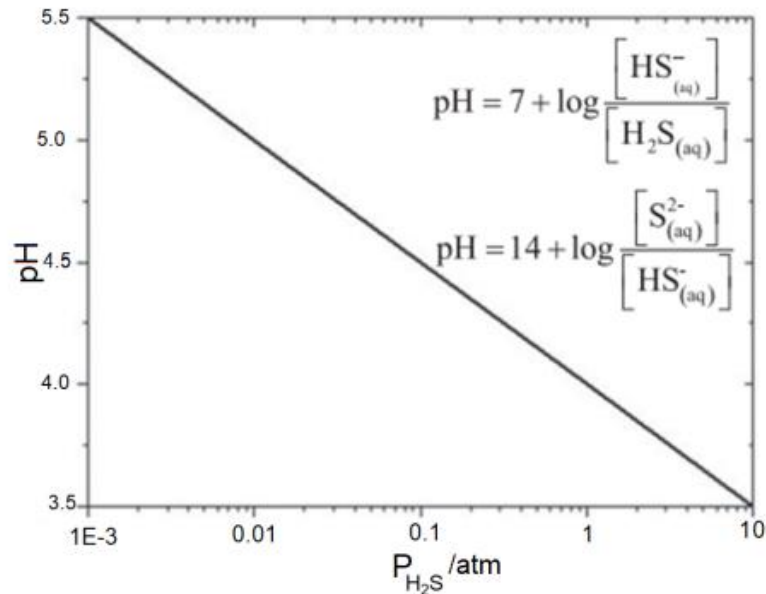
Onde

C = solubilidade; $p_{\text{H}_2\text{S}}$ = pressão parcial e constante de Henry a 25 C° = 0,1013 mol L⁻¹ atm⁻¹

De acordo com a Lei de Henry, quando solubilizado em água esse gás se dissocia e se comporta como um ácido fraco e, em consequência, para uma determinada pressão parcial de H₂S ($p_{\text{H}_2\text{S}}$), a concentração real de H₂S(aq) torna-se menor que C, resultando mais apropriado estabelecer uma condição de equilíbrio a partir da pressão parcial. A figura 2 demonstra duas características das soluções aquosas deste gás. Em pressões ordinárias as soluções saturadas são levemente ácidas, para alterar o pH em uma unidade é necessário alterar a pressão em duas ordens de magnitude. Quando o pH da solução é modificado à pressão parcial e temperatura constantes, o equilíbrio é perturbado e uma nova relação de concentrações é estabelecida [7]. A Figura 2 apresenta variação do pH da solução com a pressão parcial de H₂S.



Figura 2 - Variação do pH da solução com a pressão parcial de H₂S(g) a 25 °C (Modificado de Oliveira et al.[6])



3 ORIGENS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Considera-se que o sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza é proveniente dos campos de petróleo, gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e na emissão de vulcões, ou seja, é originário de processos geológicos baseados em diversos mecanismos físico-químicos ou microbiológicos.

Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é conhecida, geralmente, é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc.

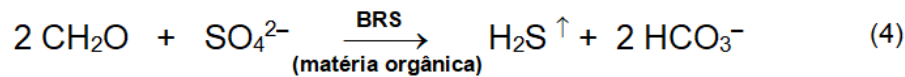
3.1 FONTES NATURAIS

A geração natural do H₂S, portanto, está relacionada aos ambientes geológicos diversos nos quais estejam presentes os componentes necessários e suficientes para o desencadeamento das reações químicas relacionadas à geologia. Dentre os mecanismos descritos na literatura para geração do H₂S nos campos de petróleo e gás natural destacam-se o mecanismo bacteriano, o termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos e o termoquímico que compreende a decomposição térmica de matéria orgânica rica em compostos sulfetados [8-10].

Os mecanismos de geração de H₂S necessitam de uma fonte de enxofre, tais como: sulfato solúvel (SO₄²⁻) em sedimentos marinhos, sulfato de cálcio (CaSO₄) ou sulfato de bário (BaSO₄); um mediador como as bactérias ou as elevadas temperaturas de subsuperfície e um agente catalisador cuja presença implicará na velocidade da reação de oxirredução.

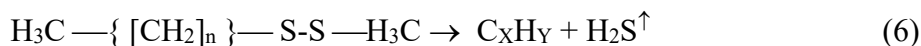
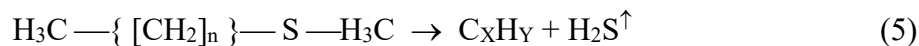


No caso das bactérias redutoras de sulfato (BRS), outros parâmetros como o pH, teor de matéria orgânica, salinidade, temperatura e ausência de oxigênio são fundamentais no desenvolvimento do processo de geração de H₂S, conforme mostra a reação a seguir:

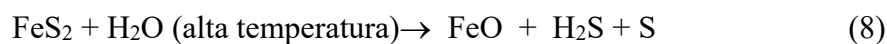
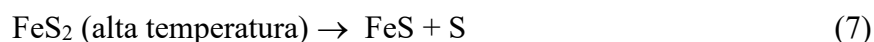


Os volumes gerados de H₂S por estes mecanismos dependem da disponibilidade da fonte e das condições geológicas reinantes. Isto vem indicar que as concentrações de sulfeto de hidrogênio encontradas na natureza são aleatórias e caso haja falha geológica, possivelmente, poderão ocorrer vazamentos, cujas consequências são indetermináveis. Este mecanismo pode gerar H₂S que pode variar desde 10 ppm a 100.000 ppm (parte por milhão) [10].

A decomposição térmica de moléculas de sulfetos e dissulfetos orgânicos de alto peso molecular inseridas nas rochas matrizes pode gerar H₂S conforme mostram, a seguir, as reações:



Outro ponto que deve ser adicionado a este trabalho é a formação de enxofre e do sulfeto de hidrogênio expelida por um vulcão, podendo ser explicada pela decomposição térmica e/ou pela vaporização em altas temperaturas de minerais sulfetados (FeS₂, CuS, NiS, CuFeS₂, etc.) conforme mostram, a seguir, as reações:



Ainda podem ser citadas as diversas erupções ocorridas no complexo vulcânico de Java, Indonésia, em fevereiro de 1979, que resultaram em 149 mortes. As análises químicas destas erupções revelaram ser constituídas de H₂S, CO₂ e SO₂ provenientes da decomposição térmica de alguns minerais existentes no complexo vulcânico como: pirita (FeS₂), esfarelita (ZnS), calcopirita (CuFeS₂), calcita (CaCO₃) entre outros [11, 12].

No Alasca, em março de 1995, o vulcão Akutan expeliu para a atmosfera fumaças extremamente tóxicas constituídas dos seguintes gases: SO₂, H₂S, HCl, HF e CO₂ causando pânico e poluição ambiental [13].



Em setembro de 1997, o vulcão Kusatsu-Shirane localizado nas proximidades de Chiba (Japão) expeliu grande quantidade de fumaças tóxicas para a atmosfera. As análises realizadas dentro da cratera na região sudoeste apresentaram a seguinte composição: 0,5 % do SO₂; 60-65 % do H₂S e 33-37 % do CO₂ (base seca). O registro trágico revela que quatro pessoas que faziam uma excursão no local morreram contaminadas pelo sulfeto de hidrogênio [12, 14].

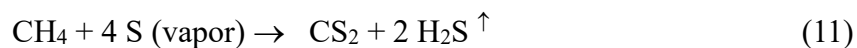
3.2 EMISSÕES DE FONTES INDUSTRIAIS

Nos segmentos industriais a procedência do H₂S é conhecida, geralmente, é oriunda de processos de remoção química e/ou de lavagens de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, de decapagens ácidas, etc.

Dependendo dos teores de H₂S presentes em uma corrente gasosa é possível sua remoção, possibilitando ao mesmo tempo a preservação ambiental e uma fonte de matéria prima de enxofre de alta pureza. O processo Claus [15,16] de produção de enxofre consta, essencialmente, de duas reações apresentadas, a seguir:



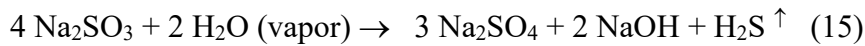
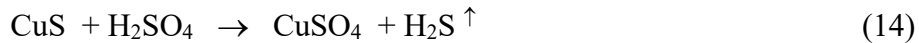
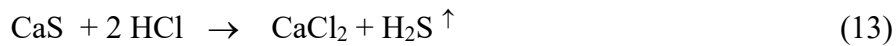
O dissulfeto de carbono (CS₂) é empregado como solvente para óleos, gorduras e graxas e também é usado como intermediário químico em outros processos químicos. O processo de obtenção industrial do dissulfeto de carbono ocorre em um reator onde o enxofre fundido reage em alta temperatura, com uma fonte de carbono, preferencialmente, com o gás natural (CH₄). O gás natural e o enxofre pré-aquecidos passam por um leito fixo de sílica gel, numa faixa de temperatura de 500 a 700°C, formando o dissulfeto de carbono e liberando sulfeto de hidrogênio (H₂S) conforme mostra a reação:



Parte do H₂S é queimada para fornecer dióxido de enxofre (SO₂) e reagir com o sulfeto de hidrogênio na presença de catalisadores, visando o aproveitamento do enxofre para ser novamente utilizado no processo.

As reações apresentadas, a seguir, também representam alguns processos de geração de H₂S em diversos segmentos industriais:





Sabedor destas particularidades e das características físico-químicas do H₂S, o trabalho em questão procura interdisciplinarmente, reunir todos os vetores que, direta ou indiretamente, estão relacionados com o H₂S e desta forma estabelecer uma gestão direcionada a identificar a relações dos efeitos danosos do sulfeto de hidrogênio ao homem, ao ambiente e aos equipamentos industriais [17].

4 TOXIDEZ DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Segundo Souza *et al.* [7] o H₂S quando inalado penetra pelos pulmões atingindo a corrente sanguínea, onde é oxidado ou reage com enzimas essenciais que contêm elementos metálicos, como o cobre, o zinco e o ferro formando sulfetos metálicos, podendo causar disfunções metabólicas vitais. Com o aumento da concentração de H₂S no organismo, não é mais possível oxidá-lo totalmente, deste modo o excesso de H₂S atua no sistema nervoso central podendo causar tontura, asfixia e até paralisia do sistema respiratório. Em concentrações superiores a 250 ppm, o H₂S pode causar edema pulmonar e, com exposição a concentrações acima de 1000 ppm, pode ocorrer coma e morte, atestado pela Tabela 1 [2,17,18].

Tabela 1 - Efeito do Sulfeto de Hidrogênio no corpo humano [2]

Concentração H ₂ S, ppm	Período de exposição	Efeitos nos Seres Humanos
0.05 - 5	1 min	Deteção de odor característico
10 - 30	6 - 8 h	Irritação nos olhos
50 - 100	30 min - 1h	Conjuntivite e dificuldades respiratórias
150 - 200	2 - 15 min	Perda do olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação nos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Perda da consciência, convulsões
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

As três rotas de incorporação do sulfeto de hidrogênio, no corpo humano, podem ser classificadas em:

Inalação – os gases são absorvidos pelo sistema respiratório (pulmões);



Ingestão – a absorção ocorre, geralmente, nos intestinos, no fígado, no baço e nos rins, pela ingestão de alimentos e água contaminada por H₂S;

Absorção na pele – a absorção da pele ocorre pelo contato direto com o gás tóxico.

Os efeitos tóxicos do H₂S no organismo humano tem relação com a concentração de gás inalado. Baixas concentrações desse gás podem causar sintomas como tontura, fadiga, náusea, tosse, diarreia, perda de apetite, irritação na pele, sensação de secura e dor no nariz e no peito, gastrite e dor de cabeça. Já nas concentrações mais elevadas podem causar danos neurológicos, paralisia respiratória e morte do indivíduo por asfixia. Ainda não é totalmente esclarecido se os efeitos da exposição a baixas concentrações de H₂S são cumulativos ou se os efeitos são completamente reversíveis [7].

Algumas evidências sugerem que exposições ao H₂S podem estar associadas ao risco de abortos espontâneos. A exposição de H₂S em ratos observou-se o aumento do tempo de gravidez e dificuldades de parto [19, 20].

O estudo de Fiorucci *et al.* [18] demonstrou que o H₂S além de ser conhecido como um poluente tóxico, também passou a ser reconhecido como um regulador de vários processos fisiológicos, atuando como um mediador de vários aspectos da função gastrointestinal e hepática. Segundo os autores supracitados o papel do H₂S no trato gastrointestinal, fígado e outros órgãos podem abrir novos caminhos para desenvolvimento de terapias para uma variedade de distúrbios patológicos.

5 VAZAMENTOS INDUSTRIAIS DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

É importante mostrar que a presença do sulfeto de hidrogênio nos segmentos pode causar impactos que atingem o homem, o ambiente e as instalações industriais conforme mostram, a seguir, os exemplos apresentados.

De acordo com a U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board (CSB) [21] um incidente químico reativo é um evento súbito envolvendo uma reação química descontrolada com aumentos significativos na temperatura, pressão ou gás que causou, ou tem o potencial de causar, sérios danos às pessoas, propriedades ou ao meio ambiente.

Na perfuração e na produção de petróleo e gás natural em terra, quando as hastes de perfuração são retiradas muito rapidamente dos poços pode causar a liberação de fluidos contendo H₂S na área de perfuração propriamente dita. Essa liberação também pode ocorrer nos pontos de amostragem e durante os testes nos poços de perfuração. Mesmo com perfuração de petróleo em plataformas, há risco de que a lama de perfuração tenha um conteúdo alto de H₂S. As áreas de armazenamento e processamento também são consideradas locais de alto risco [22-24].

Durante o processo de refino, o petróleo cru com alto teor de H₂S é dessulfurizado havendo riscos extremamente altos nos pontos de transferência. Geralmente, os acidentes com H₂S nas refinarias de petróleo estão associados, diretamente e indiretamente, a corrosão dos equipamentos



industriais. A corrosão associada ao H_2S pode ser definida como a deterioração total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais, provocando a ruptura de equipamentos industriais, resultando em vazamentos [25, 26].

No Brasil, um fato que marcou a geração H_2S e mortes em notícia da mídia jornalística ocorreu em 1996, no Rio Grande do Sul, em um silo de estocagem de milho causou a morte de três operários. A deterioração/fermentação do milho gerou altos teores de H_2S ocasionando o envenenamento dos operários como apresentado, a seguir, na Figura 3 [27].

Figura 3 – Envenenamento por gás e morte de três trabalhadores no Rio Grande do Sul (Brasil) [27]



Outro acidente citado ocorreu um vazamento de gás natural contaminado com H_2S na plataforma offshore P-37 da Petrobrás, na Bacia de Campos, causando a morte de dois operários que trabalhavam para uma empreiteira que prestava serviços à Petrobrás [28].

Outro vazamento de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que deve ser reportado ocorreu em uma usina de reciclagem de óleo lubrificante usado, localizada em Ohio, Columbus, Estados Unidos, resultando na evacuação de 4.000 pessoas que trabalhavam na fábrica, bem como, nas pessoas que estavam nos estabelecimentos comerciais nas áreas circundantes a usina de tratamento de óleo usado. De acordo com uma declaração dada pelo diretor financeiro da empresa, o vazamento de sulfeto de hidrogênio ocorreu devido a uma queda de energia que causou, indiretamente, a ruptura de uma gaxeta de uma bomba. Os problemas de vazamentos ocorreram quando o processo foi reiniciado. Alguns aspectos desse vazamento são apresentados, a seguir, na Figura 4 [29].



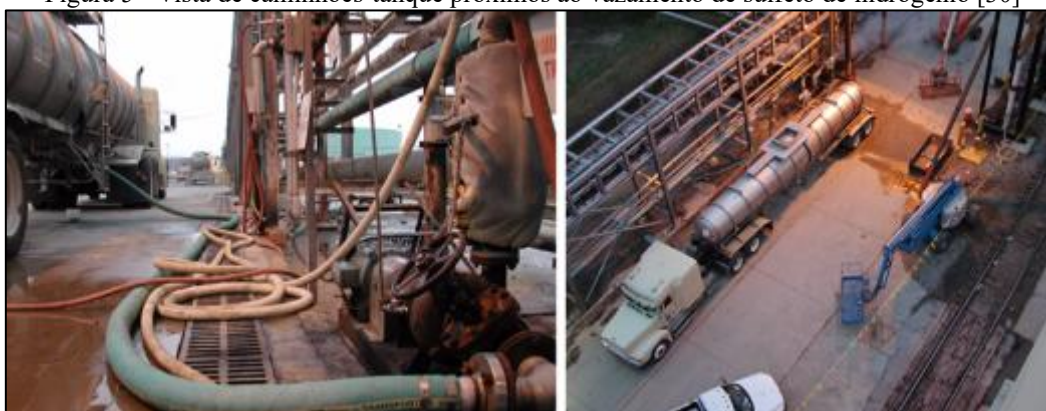
Figura 4 - 4.000 trabalhadores são evacuados em Columbus, Estados Unidos, após vazamento de gás tóxico (H₂S) [29].



Este vazamento reportado ocorreu em 16 de janeiro de 2002, onde dois trabalhadores morreram e oito ficaram hospitalizados quando foram expostos ao vazamento de sulfeto de hidrogênio nas instalações do Moinho Georgia-Pacific Naheola, localizada em Pennington, Alabama, Estados Unidos. A solução de sulfeto ácido de sódio (NaSH) era entregue, diariamente, por caminhões tanques. Nas vinte quatro horas anteriores 15 caminhões tinham descarregado o produto e constatou-se, posteriormente, que vazaram para o esgotamento industrial cerca de 20 litros de cada caminhão. Por um erro operacional foi lançado ácido sulfúrico ao NaSH retido no esgoto o que resultou com a mudança de pH e na evolução rápida de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Três trabalhadores desmaiaram com a evolução do gás enquanto os outros tentavam retirar as vítimas, infelizmente, os trabalhadores próximos ao caminhão tanque morreram instantaneamente. A Figura 5, a seguir, apresenta os caminhões tanques próximos ao vazamento de sulfeto de hidrogênio. A reação do ácido sulfúrico ao sulfeto ácido de sódio resultou na liberação do sulfeto de hidrogênio conforme mostra, a seguir, a reação:



Figura 5 - Vista de caminhões-tanque próximos ao vazamento de sulfeto de hidrogênio [30]





Deste modo para a detecção adequada do H_2S é essencial o planejamento e a localização de detectores contínuos, acoplados aos dispositivos de alarme que possam identificar as concentrações perigosas à saúde do trabalhador.

As instalações devem possuir um plano de emergência básico, que possa minimizar, restringir ou eliminar o efeito tóxico do H_2S . Em caso de incêndio com gases contendo H_2S as equipes de combate devem utilizar equipamentos especiais de proteção respiratória e os equipamentos próximos devem ser resfriados com água até o bloqueio e extinção da fonte de gás, pois existe tanto o risco de envenenamentos quanto o de explosões devido à inflamabilidade do gás [1,17].

Estudos realizados por Jianwen *et al.* [31] afirmam que a liberação de sulfeto de hidrogênio do gás natural impõe sérias ameaças as vidas e as propriedades próximas ao vazamento. Esse estudo elaborou um método de análise de risco para envenenamento por H_2S , levando em consideração a probabilidade de risco, o escopo do dano e modelo dose-resposta. Esse estudo adota o modelo de pluma gaussiana para estimar a extensão da difusão da explosão de um poço de gás natural contendo H_2S . Esse método proposto pode fornecer suporte para a gestão de segurança e manutenção do gasoduto, bem como a evacuação após a ocorrência de acidentes.

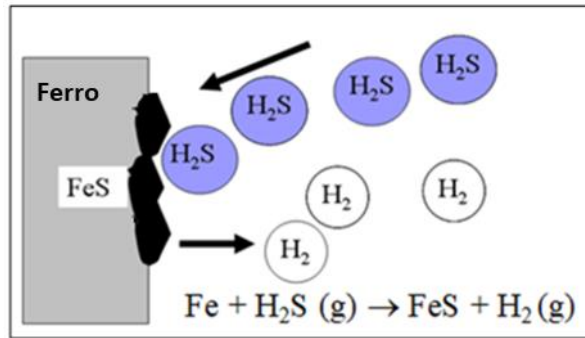
Em outro estudo reportado por Jianwen *et al.* [32] verificou-se que a análise quantitativa de riscos é um método eficaz para gestão de segurança do transporte de gás natural contendo H_2S . Esse estudo avalia os parâmetros importantes como comprimento fatal e comprimento fatal cumulativo no estabelecimento de um Sistema de Informação Geográfica para dutos. Também são utilizados dados estatísticos para estimar a frequência de falha ao longo do gasoduto da amostra. Deste modo esse estudo estimou que as liberações de H_2S podem gerar diferentes ameaças à segurança pública. Este risco estaria relacionado aos diferentes fatores como dimensões do furo no duto, tempo de exposição, diâmetro da tubulação, condição operacional e densidade populacional. Ao avaliar o tempo de exposição esse estudo descreve um método de avaliação do tempo de saída seguro disponível sob critérios de risco aceitáveis. Dessa maneira o método proposto nesse estudo é útil no que diz respeito ao planejamento e construção de novos dutos, ajustando dutos existentes além de apoiar o gerenciamento de segurança de dutos.

6 CORROSIVIDADE DO SULFETO DE HIDROGÊNIO

Segundo Gentil [33] a corrosão pode ser definida como a deterioração total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por ataque químico ou eletroquímico, associado ou não aos efeitos mecânicos, podendo ser classificada como corrosão química e corrosão eletroquímica. A Figura 6, a seguir, demonstra como uma placa de ferro pode reagir com o H_2S na ausência de umidade. Na etapa inicial ocorre a adsorção do gás H_2S na superfície do ferro e, em seguida, o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso (FeS) [34].



Figura 6 – Mecanismo de corrosão química do H₂S com Ferro



A corrosão química associada ao H₂S corresponde ao ataque do sulfeto de hidrogênio anidro diretamente sobre o material metálico, sem a presença de água e sem a transferência de elétrons de uma área para outra. Nesse processo ocorre a adsorção do H₂S na superfície do metal ou liga metálica formando uma película de sulfeto. O aumento da taxa de corrosão está relacionado com fatores como a temperatura, pressão e concentração de H₂S. Deste modo o aumento da temperatura, pressão e concentração desse gás acelera a taxa de corrosão.

Como exemplo do aumento da temperatura (150 a 200°C) observa-se na Figura 7 o ataque do H₂S ao revestimento de cádmio com a formação do sulfeto de cádmio de cor amarelada com base na reação;



Figura 7 - Ataque de H₂S em parafusos cadmiados de 150 a 200°C



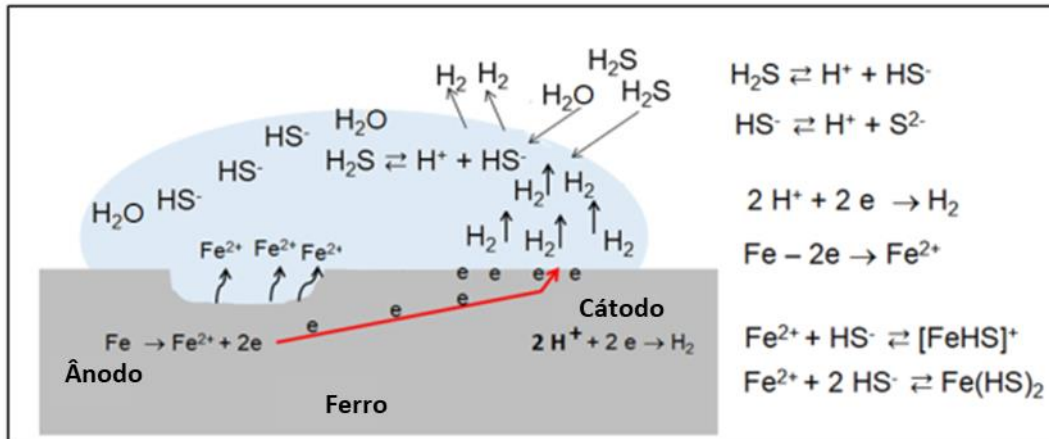
Com o intuito de reduzir a corrosão desses materiais são utilizadas ligas metálicas para formar uma película protetora que age como uma barreira contra o intemperismo, tornando o material mais resistente à corrosão.

Já a corrosão eletroquímica [35,36] é um processo espontâneo que pode acontecer quando o metal ou liga metálica entra em contato com um eletrólito ocorrendo de forma simultânea reações anódicas e catódicas. A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e uma difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico. A



intensidade do processo de corrosão é medida pelo número de cargas de íons que se descarregam no cátodo ou pelo número de elétrons que migram do ânodo para o cátodo conforme mostra o esquema apresentado na Figura 7.

Figura 8 - Mecanismo eletroquímico das reações do H₂S com o ferro



A corrosão eletroquímica associada ao sulfeto de hidrogênio pode ser classificada em corrosão por pite em presença de H₂S; corrosão gráfitica em ferro fundido na presença de H₂S; corrosão microbiológica por ação das bactérias redutoras de sulfato; corrosão sob tensão e corrosão sob fadiga.

A corrosão gráfitica associada em ferro fundido com teores de carbono variando 2,7 a 4 % de carbono [2, 33]. O mecanismo eletroquímico refere-se ao ataque localizado à matriz de ferrita (α -Fe), que serve como anodo, enquanto a grafite permanece intacta, pois funciona como um cátodo. Essas reações localizadas deixam o material poroso e muito frágil conforme mostra, a seguir, a Figura 8.

Figura 8 – Corrosão gráfitica associada à presença de sulfeto de hidrogênio

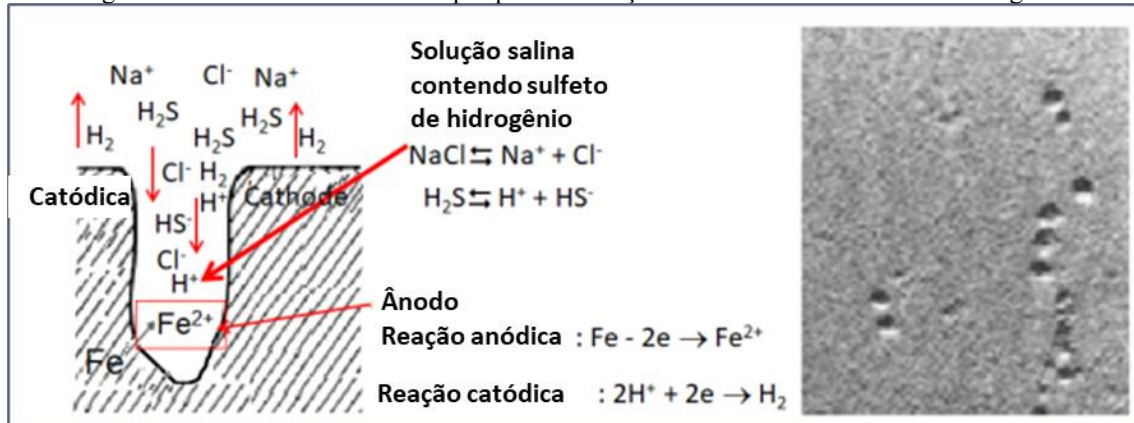


A corrosão por pite em aço carbono associada ao H₂S, geralmente, ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície do aço carbono, formando pequenas cavidades angulares cujas profundidades são maiores que seus diâmetros. A célula eletroquímica inicia-se com pequenas áreas anódicas e grandes áreas catódicas, constituindo assim um sistema que permite e/ou promove a penetração vertical do material no local. O mecanismo com as reações anódicas e catódicas que representa a corrosão do aço carbono (Fe) em soluções aquosas de cloreto de sódio contendo sulfeto de hidrogênio em pH ácido é apresentado, a seguir, na Figura 9.



As águas produzidas provenientes da produção de petróleo possuem elevado teor de cloretos onde as ocorrências de pites em aço carbono acabam gerando vazamentos e contaminações ambientais [37].

Figura 9 - Mecanismo de corrosão por pite em solução salina contendo sulfeto de hidrogênio



As águas de formação provenientes do petróleo podem estar contaminadas por bactérias redutoras de sulfato (BRS) que podem gerar a corrosão eletroquímica com reações anódicas e catódicas. A formação de um biofilme na superfície metálica por meio de bactérias sésseis que por meio da elaboração de polímeros extracelulares envolvem e aglutinam as células protegendo-as contra as condições adversas do meio corrosivo. Após a fixação destas bactérias na superfície metálica e o meio corrosivo contendo nutrientes há consequentemente o crescimento e a multiplicação da bactéria. O processo corrosivo e o processo de avaliação do desenvolvimento das bactérias redutoras de sulfato são apresentados, a seguir, nas Figuras 10 e 11.

As condições do desenvolvimento deste processo são fixadas nas seguintes condições:

- a ausência de oxigênio no meio reacional facilita o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato;
- a temperatura na ordem de 30 a 40°C promove o crescimento do processo microbiológico;
- teores acima de 100 mg/L de sulfato solúvel podem ser considerados como fonte de enxofre necessária ao processo;
- o pH na faixa de 5,5 a 8,5 promove o desenvolvimento do processo corrosivo, embora, o valor ideal do pH seja de 7,2. Porém, em pH superior a 11 não há desenvolvimento do processo microbiológico;
- a presença de nutrientes, matéria orgânica e cloretos solúveis aumentam a probabilidade do desenvolvimento microbiológico [38-39].



Figura 10 – Mecanismo de corrosão por bactérias redutoras de sulfato

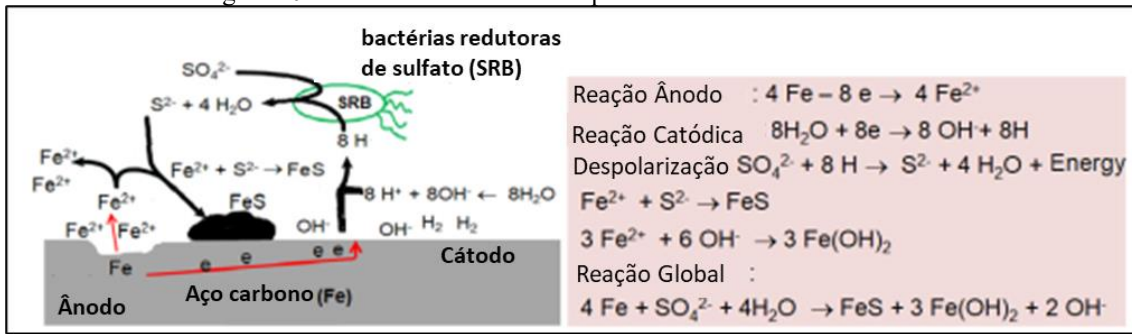


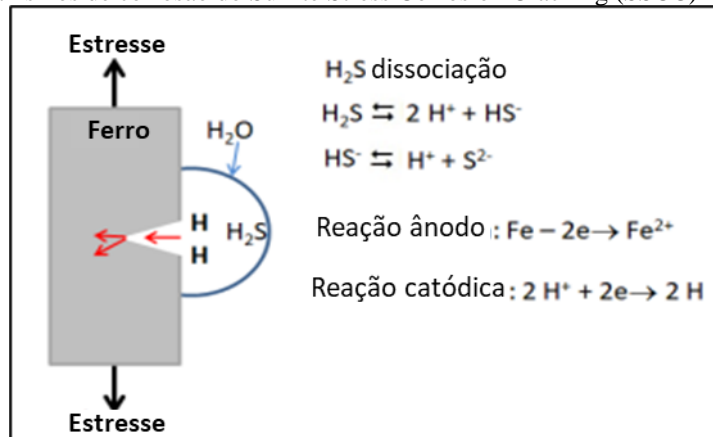
Figura 11 – Desenvolvimento de corrosão em meios contendo bactérias redutoras de sulfato



Corrosão sobtensão na presença de H_2S pode ser definida como a fissuração de um metal ou liga sob a ação conjunta da tensão de tração aplicada com a presença de uma solução aquosa de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Esse tipo de corrosão é encontrado principalmente onde o metal entra em contato com seu entorno, causando modificações localizadas em suas propriedades mecânicas e resultando em fraturas frágeis. Pesquisas mostram que em até pequenas quantidades de H_2S ($>0,0003 \text{ Mpa}$) na fase gasosa é suficiente para que a corrosão tenha início. Um dos mecanismos aceitos para explicar esse processo consiste na geração de hidrogênio atômico (H) proveniente do H_2S e produzido ao redor das regiões de pite e/ou de formação de hidrogênio atômico (H) pela redução catódica dos íons H^+ , conforme mostra o esquema apresentado na Figura 12. Geralmente pode ocorrer em aços carbono de média e/ou de alta resistência mecânica [2, 40-42].



Figura 12 - Mecanismos de corrosão do Sulfite Stress Corrosion Cracking (SSCC) na presença de H₂S



Ao considerar o cumprimento das normas de projeto durante as etapas de fabricação e/ou montagem, é válido considerar a possibilidade de tensões muito elevadas específicas do local, devido, principalmente, a tensões residuais que ocorrem normalmente durante o processo de soldagem. Por outro lado, também devem ser consideradas deformações específicas do local, falhas geométricas e impurezas ou imperfeições no material. Devido à possibilidade de altas tensões, recomenda-se que as áreas soldadas sejam submetidas a tratamentos térmicos a fim de amenizar as tensões, com controle efetivo da dureza da solda e das regiões afetadas pelo calor da soldagem. Assim, é vital evitar ou minimizar esses problemas com base nas diretrizes elaboradas em conformidade com as normas específicas relacionadas ao H₂S como a norma MR 0175-2000 [2].

Atualmente com a presença nos equipamentos industriais de petróleo com altos teores de CO₂ e H₂S a utilização de aços especiais [43-44] e revestimentos Ni-P [45] tem se destacado na prevenção de pites e corrosão sobtensão.

O mecanismo de corrosão sob fadiga na presença de H₂S é o processo de fadiga acentuada pela corrosão que depende do valor da frequência, das condições corrosivas (meio) e do tempo de exposição do material ao meio corrosivo. Não apresenta nenhum limite definido, como ocorre na resistência somente ao processo de fadiga. São observadas fendas perpendiculares à direção da tensão e que seguem um caminho mais ou menos reto e regular, de forma que é possível reconhecer a parte por onde ela se iniciou e que, frequentemente, esta relacionada aos pites de corrosão formados, inicialmente, na superfície do metal. As trincas geralmente são transgranulares. O aumento da concentração de H₂S reduz a resistência à fadiga [2, 46].

7 MÉTODOS DE DETECÇÃO E MEDIÇÃO DE H₂S

Considerando a ocorrência do H₂S no ambiente os métodos mais utilizados para medição da concentração de H₂S em amostras de ar ambiente são a cromatografia gasosa, espectrometria volumétrica entre outros. Com o maior interesse pelo monitoramento da qualidade do ar atmosférico



aumenta também a necessidade por técnicas mais precisas, confiáveis e sensíveis para realizar esse monitoramento [17].

Deste modo deve ser utilizado um método de amostragem com alta eficiência, pois os erros ocorridos nesta etapa, não poderão ser corrigidos posteriormente durante a análise. Assim durante o planejamento da amostragem devem ser corretamente estabelecidos os objetivos do trabalho, as concentrações esperadas do analito, a disponibilidade de dados meteorológicos, o transporte e estocagem das amostras e as condições de análise [47].

Segundo Cruz e Campos [47] um sistema ideal de amostragem de ar deve ser representativa da matriz; feito de forma simples para que possa ser utilizado em qualquer região; o tamanho da amostra deve ser compatível com a sensibilidade do método analítico e não devem ocorrer perdas e/ou degradação da amostra durante o período de amostragem, ou durante o tempo entre a amostragem e a análise. A escolha incorreta do método pode levar à formação de precipitados ou dissociações durante a amostragem e no período anterior à análise química, gerando falsos resultados.

Os métodos de amostragem do H_2S no ar atmosférico podem ser divididos em amostragem passiva, amostragem ativa e sensoriamento remoto. Na amostragem ativa é utilizada uma bomba de vácuo para transportar o ar para dentro do dispositivo de amostragem, sendo necessária a utilização de medidores de fluxo de ar para a determinação do volume de ar ou da taxa de amostragem. Esse método é considerado difícil de ser realizado em áreas remotas devido à necessidade utilizarem baterias ou uma linha de energia elétrica [48].

A amostragem ativa é dividida em amostragem contínua e descontínua. A amostragem contínua é baseada na associação dos sistemas de amostragem e análise através de um instrumento designado por monitor, analisador ou amostrador contínuo, colocado no local de amostragem por um período adequado para as medidas desejadas. A vantagem desse método é a medição das variações das concentrações do poluente em um curto período de tempo, sendo útil na identificação de picos de concentração, situações de alerta e acidentes, na avaliação da conformidade da qualidade do ar com padrões de curto prazo, no fornecimento de dados para modelagem e calibração e na avaliação da distribuição temporal de níveis atmosféricos de um determinado poluente [47, 49-51].

Na amostragem descontínua as amostras são coletadas por um tempo estabelecido para posterior análise em laboratório. A sua desvantagem é a necessidade da análise em laboratório. A amostragem descontínua utiliza métodos descontínuos sem pré-concentração que envolve a coleta de amostras em um intervalo de tempo pequeno utilizando recipientes evacuados denominados canisters, ou bolsas plásticas, e métodos de amostragem que pré-concentram a espécie de interesse, fazendo passar o ar por um meio sorvente ou por um sistema criogênico [52].

As amostragens passivas utilizam dispositivos capazes de fixar gases ou vapores da atmosfera, a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão ou permeação, não envolvendo o

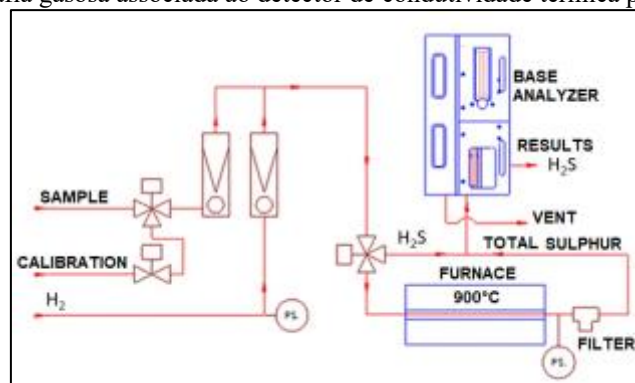


movimento ativo do ar através do amostrador. Esse método é considerado uma alternativa interessante devido às vantagens que apresentam quando comparados com as técnicas ativas, como por exemplo, a facilidade de realização, baixo custo, fácil transporte para regiões remotas não exigindo energia elétrica, calibrações periódicas, medidas do volume de ar amostrado e equipe técnica permanentemente no local de amostragem. Uma das desvantagens é ausência de capacidade de fornecer concentrações instantâneas, fornece apenas concentrações médias semanais e/ou mensais também não permite a alteração da taxa de amostragem, não diferencia episódios transitórios de altas e baixas concentrações em um dado período [48].

Em relação aos métodos analíticos a cromatografia gasosa é o método mais utilizado para determinação de baixos níveis de H_2S , devido à volatilidade destes compostos, a adequada capacidade de separação associada à facilidade de detecção. Outro método muito utilizado é a espectrofotometria molecular, sendo um dos mais utilizados o método do azul de metileno. Esse método é baseado no acoplamento oxidativo de duas moléculas de N,N-dimetilfenileno-1,4-diamina (DMPD) com sulfeto, na presença de pequenas quantidades de íon férrico, produzindo o corante azul de metileno [6].

Na cromatografia gasosa associada ao detector por condutividade térmica os diferentes gases eluídos apresentam diferentes condutividades térmicas. Quando a condutividade térmica é menor, a quantidade de calor transferido reduz e provoca um aumento de temperatura, que é detectado por um filamento metálico em contato com o sistema de análise. Este aumento de temperatura provoca um aumento na resistência elétrica do condutor metálico, que é comparada à resistência observada em outro compartimento, contendo igual filamento metálico em contato apenas com o gás de carreamento. A diferença de resistência entre os dois fios metálicos, provocada pelas diferentes condutividades térmicas dos gases, é convertida em diferença de potencial (mV) que é proporcional à concentração de analito [53]. O esquema simplificado desta técnica é apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Cromatografia gasosa associada ao detector de condutividade térmica para determinação de H_2S



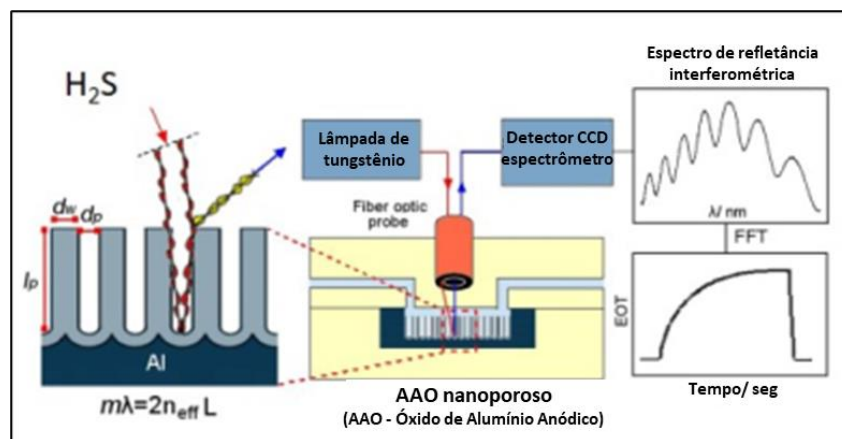
Kumeria & Losic [54] desenvolveram um sensor para detecção de compostos sulfurados voláteis, capaz de detectar H_2S em concentrações até 2 % (v/v). O sensor foi desenvolvido com base



na espectroscopia de interferência reflectométrica. Um óxido de alumínio anódico nanoporoso (Al_2O_3) foi compactado e coberto com uma camada fina de ouro suportado em um microchip. Neste foi ligada uma pequena fibra ótica que mede as diferenças no índice de refração da luz. O esquema de construção deste micro-sensor é representado, a seguir, na Figura 14.

Neste método de detecção a luz branca sofre reflexão na parte inferior e superior dos nanoporosos, gerando um padrão de interferência. Compostos que apresentam grupos sulfidril (-SH) como o H_2S e as mercaptanas apresentam afinidade pelo ouro. A ligação de espécies moleculares como H_2S na superfície dos poros induz modificações no padrão de interferência de Fabry-Perot, provocando alterações no índice de refração da luz e em seu comprimento de onda. Estas modificações no comprimento de onda foram identificadas, quantificadas e associadas à concentração de H_2S [54].

Figura 14 - Diagrama esquemático do sensor interferométrico reflexivo nanoporoso AAO (Óxido de Alumínio Anódico) [54] modificado.



A espectrometria por infravermelho é uma técnica simples, rápida, necessita de pequena quantidade de amostra, não é destrutiva e apresenta alta seletividade. Contudo, as aplicações quantitativas se diferem daquelas relativas à radiação ultravioleta ou visível por causa da grande complexidade do espectro, das estreitas bandas de absorção e das capacidades dos instrumentos na região espectral. Os espectros de infravermelho podem ser obtidos através de métodos que abrangem transmissão e reflexão, atualmente as técnicas de reflexão têm sido mais utilizadas principalmente por não envolverem processos de preparo de amostra que muitas vezes são demorados e trabalhosos. Esta técnica pode ser utilizada para maioria das substâncias líquidas e sólidas e pode ser por: reflexão especular; reflexão difusa; e reflexão total atenuada. Tendo em vista, que no presente trabalho foi utilizado o acessório de reflexão total atenuada, a seguir, serão abordados algumas características desta técnica [55, 56]. A Figura 15 apresenta uma vista do espectrômetro de infravermelho.



Figura 15 – Espectrofotometria infravermelha [56]



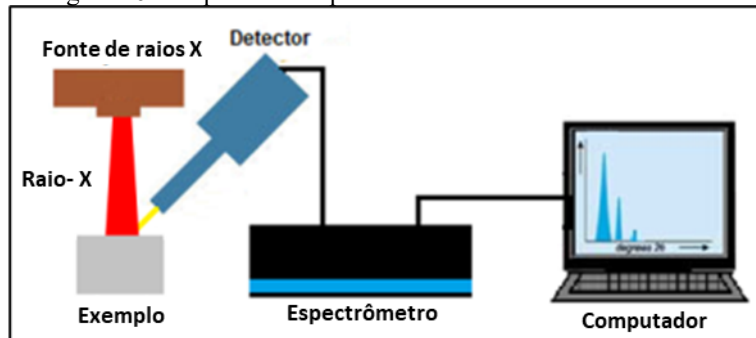
Na Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X amostra é colocada em um cilindro que então é irradiado por um tubo de raios-X. A radiação-X excitada característica é medida e a contagem acumulada desta é comparada com as contagens previamente obtidas para os padrões de calibração. Na espectroscopia de fluorescência por raios-X utiliza-se como equipamento de análise o espectrômetro de fluorescência por raios-X. Nesta técnica, a ejeção do elétron mais interno do átomo X para produzir o íon X^+ pode ser causada por um feixe de elétrons de energia apropriada ou por raios-X [56].

Na fonte de raios-X os elétrons são gerados a partir de um filamento aquecido de tungstênio (cátodo) e acelerados em direção ao anodo, que consiste em um alvo de certos metais como W, Mo, Cr, Cu, Ag, Ni, Co, ou Fe, dependendo da faixa de comprimentos de onda requeridos. O tubo de raios de onda de até 10 Å, além do qual a intensidade torna Os raios-X chegam à amostra provocando a emissão de raios região de 0,2-20 Å. A fluorescência é dispersa por um cristal plano, geralmente de fluoreto de lítio, o qual atua como uma rede de difração. A fluorescência pode ser então detectada por um contador de fótons, um detector semiconductor ou um detector de fluxo de gás [56]. O esquema do espectrômetro de fluorescência por raios-X é apresentado na Figura 16.

A presença deste cristal permite selecionar um comprimento de onda ou uma faixa de comprimentos de onda específicos de acordo com a faixa de energia de interesse e caracteriza um tipo específico de espectrômetro, o espectrômetro de comprimento de onda dispersivo (WDXRF). Outro tipo de espectrômetro é o espectrômetro de energia dispersiva (EDXRF). Para isso deve receber os raios-X fluorescentes não dispersos e os converte em uma série de pulsos de diferentes voltagens que correspondem aos diferentes comprimentos de onda que recebeu. Estas energias onde os pulsos eletrônicos gerados pela radiação são convertidos em pulsos por segundo. Estes pulsos são acumulados em canais que se correspondem com as energias pelo analisador multicanal comprimentos de onda requeridos [55, 57,58].



Figura 16 - Esquema do espectrômetro de fluorescência de raios



O monitoramento contínuo do H₂S apresentados nos exemplos da Figura 17 e o uso obrigatório de detectores de gás portáteis por parte dos trabalhadores em ambientes industriais são amplamente utilizados conforme mostra a Figura 18, visando preservar a vida, a segurança e a integridade dos equipamentos. Esses dispositivos operam com base em diferentes princípios, como eletroquímica, fotoionização, cromatografia gasosa, infravermelho e detecção catalítica. Os detectores portáteis são fáceis de usar, geralmente possuem alarmes sonoros e visuais para indicar concentrações perigosas e podem ser facilmente transportados para diferentes locais. Os sensores enviam sinais elétricos para um painel de controle central, que exibe as leituras e dispara alarmes quando a concentração de H₂S excede os limites permitidos [47].

Figura 17 – Exemplos de equipamentos para monitoramento de H₂S em sistemas industriais



Figura 18 – Exemplos de detectores portáteis para uso dos trabalhadores no controle e prevenção de vazamentos de H₂S





Os detectores portáteis de vazamento de H₂S são dispositivos cruciais para garantir a segurança em ambientes industriais, laboratoriais e petrolíferos. Dotados de sensores altamente sensíveis, esses detectores podem rapidamente monitorar concentrações de H₂S no ar ambiente e emitir alertas sonoros e visuais caso os níveis ultrapassem limites seguros. A portabilidade desses dispositivos permite que sejam facilmente transportados e usados em diversas situações, fornecendo aos profissionais uma ferramenta valiosa para mitigar os perigos potenciais e prevenir acidentes graves relacionados ao H₂S. Além disso, como ferramenta de segurança é fundamental a utilização de equipamentos de proteção individual como máscaras com filtros especiais para H₂S e/ou com suprimento portátil de ar ou oxigênio.

8 CONCLUSÕES

As diversas rotas tecnológicas que, direta ou indiretamente, vem lidando com as elevadas perdas humanas e a deterioração de equipamentos decorrentes da ação corrosiva e tóxica do sulfeto de hidrogênio (H₂S) devem ser estabelecidos parâmetros baseados, entre outros, nos seguintes pontos:

- Nos critérios e nas propriedades físico-químicas do sulfeto de hidrogênio;
- No conhecimento dos processos corrosivos em todos os níveis, ou seja, do projeto as operações industriais envolvidas como o sulfeto de hidrogênio;
- Na seleção criteriosa de materiais e técnicas de proteção anticorrosiva, notadamente, revestimentos e inibidores de corrosão específicos para sulfeto de hidrogênio;
- Na pesquisa e no desenvolvimento de produtos ou de formulações específicas para ação sequestrante do sulfeto de hidrogênio;
- Na pesquisa e no desenvolvimento de processos e/ou recuperações que visem à otimização dos processos tradicionais e incentivar a pesquisa de novos processos alternativos visando à redução dos custos e à maior segurança operacional nos processos para remoção de sulfetos solúveis e sulfeto de hidrogênio com aproveitamento de enxofre e/ou de ácido sulfúrico;
- No desenvolvimento de programas de monitoramento do sulfeto de hidrogênio com base em equipamentos on-line já disponíveis no mercado;
- Na conscientização do corpo técnico da importância do desenvolvimento de tecnologias limpas visando à descontaminação ambiental e a transformação de um poluente existente na corrente gasosa numa matéria prima de alta pureza para utilização em outros processos industriais;
- Na formação da consciência pública da sociedade e dos órgãos de defesa civil no sentido de conhecer os efeitos danosos do sulfeto de hidrogênio e tomar as providências



necessárias de esclarecimento, salvamento, evacuação e remoção das pessoas contaminadas.



REFERÊNCIAS

- [1] Lobatón, M. Managing wet H₂S Cracking in Refineries. In *NACE CORROSION* - 2012, Paper Number: NACE-2012-1136, 2012.
- [2] Mainier, F. B., Sandres, G. C, and Mainier, R. J. Integrated management system for in-house control of accidental hydrogen sulfide leaks in oil refineries. *International Journal of Science and Advanced Technology*, 2(9), 2012, 76-84.
- [3] Marriott, R. A., Pirzadeh, P., Marrugo-Hernandez, J. J., & Raval, S. Hydrogen sulfide formation in oil and gas. *Canadian Journal of Chemistry*, 94(4), 2016, 406-413. <https://doi.org/10.1139/cjc-2015-0425>.
- [4] Zhimin, D., Xiao, G. U. O., Yong, Z., Xuefeng, Y., Gaojun, S., & Yong, W.. Gas-Liquid-Solid Coupled Flow Modeling in Fractured Carbonate Gas Reservoir With High H₂S Content. In *SPE International Oil Conference and Exhibition in Mexico* (pp. SPE-103946). SPE, 2006. <https://doi.org/10.2118/103946-MS>.
- [5] House, M., & Weiss, W. J. Review of microbially induced corrosion and comments on needs related to testing procedures. 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures 24–26 July 2014 Purdue University, West Lafayette, IN, USA, 2014. <https://doi.org/10.5703/1288284315388>.
- [6] Oliveira, M.C.; Lima, A.P.; Figueredo, R.M.; Acciarl, H.A.; Codaro, E.N.; Um estudo termodinâmico da corrosão dos aços carbono pelo sulfeto de hidrogênio - Explorando conceitos de equilíbrio químico; *Química Nova*, Vol. 41, No. 5, 2018, 594-599. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170186>.
- [7] Souza, F. C. Estudo da injeção do sequestrante de H₂S na produção de petróleo. Rio de Janeiro: UFRJ / EQ /DEQ, 2019.
- [8] Aali, J., & Rahmani, O. H₂S - origin in south pars gas field from Persian Gulf, Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 86, 2012, 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.03.009>.
- [9] Zahmatkeshan, F., Mahdiyar, H., Aghaei, H., Escrochi, M., & Kazemi, H. Investigating the souring mechanism in two giant carbonate oil reservoirs, southwestern Iran. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 204, 2021, 108737. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108737>.
- [10] Torghabeh, A. K., Kalantariasl, A., Ghorbani, M. R., & Nematollahi, H. Multivariate thermochemical sulphate reduction (TSR) low temperature origin for H₂S production: A Fars Provinance gas field. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 88, 2021 103795. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103795>.
- [11] Brown, S. K., Jenkins, S. F., Sparks, R. S. J., Odbert, H., & Auken, M. R.. Volcanic fatalities database: analysis of volcanic threat with distance and victim classification. *Journal of Applied Volcanology*, 6, 2017, 1-20. <https://doi.org/10.1186/s13617-017-0067-4>.
- [12] Williams-Jones, G., & Rymer, H. Hazards of volcanic gases. In *The encyclopedia of volcanoes*, 2015, 985-992. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00057-2>.
- [13] Fischer, T. P., Lopez, T. M., Aiuppa, A., Rizzo, A. L., Ilanko, T., Kelley, K. A., & Cottrell, E. Gas emissions from the western Aleutians volcanic arc. *Frontiers in Earth Science*, 9 2021, 786021. <https://doi.org/10.3389/feart.2021.786021>.



- [14] Venturi, S., Cabassi, J., Tassi, F., Capecchiacci, F., Vaselli, O., Bellomo, S., & D'alessandro, W. Hydrogen sulfide measurements in air by passive/diffusive samplers and high-frequency analyzer: A critical comparison. *Applied geochemistry*, 72, 2016, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.07.001>
- [15] Monnery, W. D., Hawboldt, K. A., Pollock, A., & Svrcek, W. Y. New experimental data and kinetic rate expression for the Claus reaction. *Chemical Engineering Science*, 55(21), 2000, 5141-5148. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00146-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00146-9).
- [16] Ibrahim, A. Y. Performance assessment of a sulphur recovery unit. *Petroleum and Petrochemical Engineering Journal*, 5(1), 2021, 1-9. <https://doi.org/10.23880/ppej-16000254>.
- [17] Mainier, F. B., & Viola, E. D. M. O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT 2005, 2005,612-618.
- [18] Fiorucci, S., Distrutti, E., Cirino, G., & Wallace, J. L. The emerging roles of hydrogen sulfide in the gastrointestinal tract and liver. *Gastroenterology*, 131(1), 2006, 259-271. <https://doi.org/10.1053/j.gastro.2006.02.033>.
- [19] Elwood, M. The scientific basis for occupational exposure limits for hydrogen sulphide - a critical commentary. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(6), 2021, 2866. <https://doi.org/10.3390/ijerph18062866>.
- [20] Xu, X., Cho, S. I., Sammel, M., You, L., Cui, S., Huang, Y., & Wang, L. Association of petrochemical exposure with spontaneous abortion. *Occupational and Environmental Medicine*, 55(1), 1998, 31-36. <http://dx.doi.org/10.1136/oem.55.1.31>.
- [21] U.S. CHEMICAL SAFETY AND HAZARD INVESTIGATION BOARD. Investigation report hydrogen sulfide poisoning. Report no. 2002-01-i-al, Issue date: January, 2003.
- [22] Chambers, T., & Johnson, J. A. Environmental Mitigation Monitoring: Hydrogen Sulfide (H₂S) Gas Dispersion Potentials & Release Scenarios for Pacific OCS Region Oil & Gas Platforms & Pipelines Located in the Santa Barbara Channel and Santa Maria Basin, California. MMS OCS Report, 21, 2009, 62.
- [23] Ott, B. A., Reza, A., & Veloo, P. S. Considerations in developing an inspection plan for equipment in wet H₂S and carbon dioxide service. In ISOPE International Ocean and Polar Engineering Conference (pp. ISOPE-I). ISOPE, June, 2018.
- [24] Gao, B., Han, X., & Zhang, H. Study on H₂S monitoring technique for high risk wellsite. *Procedia Engineering*, 45, 2012, 898-903. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.08.256>.
- [25] Rebak, R. B. Sulfidic corrosion in refineries—a review. *Corrosion Reviews*, September, 29, 2011, 123-133. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2011.021>.
- [26] Jin, P., Farelas, F., Robbins, W., Bota, G., & Nestic, S. Generation of H₂S by crude fractions at high temperature. In 248th ACS National Meeting & Exposition. Washington, DC: American Chemical Society, 2014. <https://doi.org/10.4172/2576-1463.1000215>.
- [27] ESTADO DE SÃO PAULO, Gás intoxicante e mata 3 operários em RS, São Paulo: *Jornal Estado de S. Paulo*, 14/03/1996, 1996, p.10.



- [28] Souza, V. M. Estudo de Sequestrantes de H₂S para Sistemas de Produção de Óleo e Gás. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [29] 10tv.com. Gas Leak Evacuates 4,000 People. Ohio, Columbus, USA, December 14, 2009. <https://www.10tv.com/article/news/gas-leak-evacuates-4000-people>.
- [30] CBS – U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, Georgia-Pacific Hydrogen Sulfide Release, 16/01/2002, <https://www.csb.gov>.
- [31] Janwena J., Daa L., Wenxing F. Analysis of chemical disasters caused by release of hydrogen sulfide-bearing natural gas. *Procedia Engineering* 26, 2011, 1878 – 1890.
- [32] Janwena J., Daa L., Wenxing F. An approach for estimating toxic releases of H₂S -containing natural gas. *Journal of Hazardous Materials* 264, 2014, 350–362.
- [33] Gentil, V. Corrosão. Livros técnicos e Científicos Editora Ltda. 2011.
- [34] Frauches-Santos, C., Albuquerque, M. A., Oliveira, M. C. C., Echevarria, A. A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. *Revista Virtual Química*, v. 6, 2014, 293-309.
- [35] Feliciano, F. F., Leta, F. R. & Mainier, F. B. Texture digital analysis for corrosion monitoring. *Corrosion Science*, 93, 2015, 138-147. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.017>.
- [36] Mainier, F. B., Leta, F. R., & Feliciano, F. F. Application of anticorrosive techniques compatible with the environment to engineering education. *American Journal of Environmental Engineering*, 4(6), 2014, 176-81. <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20140406.06>.
- [37] Tavares, S. S. M., Pardal, J. M., Mainier, F. B., Da Igreja, H. R., Barbosa, E. S., Rodrigues, C. R. & Pardal, J. P. Investigation of the failure in a pipe of produced water from an oil separator due to internal localized corrosion. *Engineering Failure Analysis*, 61, 2016, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2015.10.001>.
- [38] Javaherdashti, R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-reducing bacteria: past, present and future. *Anti-corrosion methods and materials*, 46(3), 1999, 173-180. <https://doi.org/10.1108/00035599910273142>.
- [39] AlAbbas, F. M., Williamson, C., Bhola, S. M., Spear, J. R., Olson, D. L., Mishra, B., & Kakpovbia, A. E. Influence of sulfate reducing bacterial biofilm on corrosion behavior of low-alloy, high-strength steel (API-5L X80). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 78, 2013, 34-42. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.10.014>.
- [40] Fragiél, A., Serna, S., Malo-Tamayo, J., Silva, P., Campillo, B., Martínez-Martínez, E., & Pérez, R. Effect of microstructure and temperature on the stress corrosion cracking of two microalloyed pipeline steels in H₂S environment for gas transport. *Engineering Failure Analysis*, 105, 2019 1055-1068. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2019.06.028>.
- [41] Kong, D. J., Wu, Y. Z., & Dan, L. O. N. G. Stress corrosion of X80 pipeline steel welded joints by slow strain test in NACE H₂S solutions. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 20(1), 2013, 40-46. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(13\)60042-4](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60042-4).
- [42] Luo, S., Liu, M., Shen, Y., & Lin, X. Sulfide Stress Corrosion Cracking Behavior of G105 and



S135 High-Strength Drill Pipe Steels in H₂S Environment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 28, 2019, 1707-1718. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-03913-7>.

[43] Moura, V., Kina, Y. A., Tavares, S. S. M., de Faria, M. M. S. G., & Mainier, F. B. Investigation of cracks and sensitization in an AISI 304L stainless steel exposed to 500–600° C. *Engineering Failure Analysis*, 1(16), 2009 545-551. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2008.02.002>.

[44] Moura, V., Kina, A. Y., Tavares, S. S. M., Lima, L. D., & Mainier, F. B. Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the AISI 321 stainless steel. *Journal of materials science*, 43, 536-540. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1785-5>.

[45] Mainier, F. B., da Silva, T. T., & de Araujo, F. P. Performance of Propargyl Alcohol as Corrosion Inhibitor for Electroless Nickel-Phosphorus (NiP) Coating in Hydrochloric Acid Solution. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 24(1), 2021 29-33. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v24i1.a05>.

[46] Eadie, R. L., Szklarz, K. E., & Sutherby, R. L. Corrosion fatigue and near-neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steel and the effect of hydrogen sulfide. *Corrosion*, 61(2), 2005, 167-173. <https://doi.org/10.5006/1.3278171>.

[47] Cruz, L. P. & Campos, V. P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. *Química Nova*, 31, 2008, 1180-1189. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500047>.

[48] Leite A. B. Remoção de H₂S em água subterrânea pelo método de dessorção gasosa. *Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais (GESTA)*, v. 9, n. 1, 2021, 135-147. <https://doi.org/10.9771/gesta.v9i1.43800>.

[49] Ulutaş, K., Kaskun, S., Demir, S., Dinçer, F., & Pekey, H. Assessment of H₂S and BTEX concentrations in ambient air using passive sampling method and the health risks. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(7), 2021, 399. <https://doi.org/10.1007/s10661-021-09164-1>.

[50] Campos, V. P., Cruz, L. P., Godoi, R. H., Godoi, A. F. L., & Tavares, T. M. Development and validation of passive samplers for atmospheric monitoring of SO₂, NO₂, O₃ and H₂S in tropical areas. *Microchemical Journal*, 96(1), 2010, 132-138. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.02.015>.

[51] De Santis, F., Allegrini, I., Bellagotti, R., Vichi, F., & Zona, D. Development and field evaluation of a new diffusive sampler for hydrogen sulphide in the ambient air. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384, 2006, 897-901. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-0141-3>.

[52] Lawrence, N. S., Davis, J., & Compton, R. G. Analytical strategies for the detection of sulfide: a review. *Talanta*, 52(5), 2000, 771-784. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00421-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00421-5).

[53] Wang, H., Zhang, Q., Dalla Lana, I. G., & Chuang, K. T. Analysis of both sulfur and non-sulfur compounds using a single gas chromatograph with parallel sulfur chemiluminescence and thermal conductivity detectors. *Journal of chromatographic science*, 36(12), 1998, 605-611. <https://doi.org/10.1093/chromsci/36.12.605>.

[54] Kumeria, T. & Losic, D. Reflective interferometric gas sensing using nanoporous anodic aluminium oxide (AAO) physica status solidi. *Rapid Research Letters*, 5 (10-11), 2011, 406-408. <https://doi.org/10.1002/pssr.201105425>.



[55] Silva O.C. Desenvolvimento de biossensores potenciométrico e óptico para determinação de H₂S empregando células íntegras de *Acidithiobacillus thiooxidans*. Tese submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2018.

[56] Portela, N. de A., Estudo de sequestrantes de H₂S em petróleo do Estado do Espírito Santo. Dissertação de Mestrado. UFRJ. 2011.

[57] West, M., Ellis, A. T., Potts, P. J., Strelci, C., Vanhoof, C., & Wobrauschek, P. 2015 Atomic Spectrometry Update—a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and their applications. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(9), 2015, 1839-1889. <https://doi.org/10.1039/C5JA90033F>.

[58] Song, R., Hou, L., Wang, Y., Li, Y., Wang, X., Zang, Y., & Yan, S. Fluorescence Zn-based metal-organic frameworks for the detection of hydrogen sulfide in natural gas. *Analytical Methods*, 9(26), 2017, 3914-3919. <https://doi.org/10.1039/C7AY01193H>.

[59] Salih, M. Q., Hamadamin, R. R., & Hama, J. R. Emission and exposure of hydrogen sulfide in the air from oil refinery: Spatiotemporal field monitoring. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20(5), 2023, 4727-4736. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04309-2>.

[60] Rao, P., Ankam, S., Ansari, M., Gavane, A. G., Kumar, A., Pandit, V. I., & Nema, P. Monitoring of hydrocarbon emissions in a petroleum refinery. *Environmental Monitoring and assessment*, 108, 2005, 123-132. <https://doi.org/10.1007/s10661-005-3961-x>.