

RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO A PARTIR DA SIMULAÇÃO DO EFLUENTE DO PROCESSO DE DECAPAGEM METALÚRGICA APLICADO À PRODUÇÃO DE GESSO.

B.C. GOMES¹, J. D. A. BELLIDO¹.

¹ Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Engenharia Química
E-mail: brenda.campos.gomes@hotmail.com

RESUMO – Este projeto teve como objetivo a recuperação de ácido clorídrico e formação de gesso a partir da reação de cloreto de cálcio dihidratado (3,5 M), podendo conter cloreto de ferro (III) hexa-hidratado, cloreto de zinco e cloreto de chumbo com ácido sulfúrico (2,66 M) por titulação, nas temperaturas de 25 °C e 40 °C. Conforme os resultados obtidos pelas análises de difração de raio-X (DRX) foi possível concluir que a adição de outros cloretos em pequenas quantidades (0,1 M) não alterou a resposta dos picos do sulfato de cálcio di-hidratado formado a partir do cloreto de cálcio di-hidratado (3,5 M). Pelas análises de ICP-OES e EPA 300.0, foi possível calcular a taxa de recuperação do ácido clorídrico que variou entre 34 e 42 %, aumentando conforme o aumento da temperatura. Os demais componentes (metais) foram encontrados em baixa concentração no ácido clorídrico residual, ou seja, foram precipitados quase em sua totalidade e estão sob a forma de sulfatos.

1. INTRODUÇÃO

O ácido clorídrico (HCl) é o reagente mais utilizado no processo de decapagem de metais. Comparado ao ácido sulfúrico, o HCl realiza uma limpeza mais rápida a temperaturas mais baixas, menor consumo de ácido e o produto final da decapagem é de melhor qualidade e uniformidade, segundo o estudo Lankford Jr *et al.* (1985). Além disso, é mais seguro ambientalmente que os ácidos nítrico e fosfórico. Porém, tem a desvantagem de ser volátil podendo formar vapores venenosos e corrosivos, por isso, seu uso a temperaturas altas deve ser evitado, conforme Tang *et al.* (2012).

Após a decapagem, gera-se o ácido clorídrico residual que consiste em uma mistura de resíduos ácidos contendo HCl livre, Água, FeCl₂ e outros metais provenientes da decapagem de metais das indústrias metalúrgicas ou siderúrgicas, segundo Fox *et al.* (1993), sendo a recuperação do HCl residual importante por questões econômicas e ambientais.

O tratamento do ácido clorídrico residual ocorre basicamente de duas maneiras: neutralização por uma substância alcalina ou recuperação. Em escala industrial, pode-se citar algumas formas de tratamento do HCl residual como: destilação, eletrodíálise, eletrólise por membrana, evaporação e Spray Roaster e podem recuperar até 90% do HCl livre presente no HCl residual. O Spray Roaster é um dos mais utilizados, porém, apresenta alto custo financeiro e energético, conforme os autores (Fox *et al.* ,1993; Regel-Rosocka ,2010; Cullivan e Cullivan ,2013).

Atualmente, tem sido desenvolvidos outros métodos de recuperação, como o tratamento de cloreto ferroso proveniente do ácido clorídrico residual com ácido sulfúrico, gerando ácido

clorídrico e sulfato ferroso, segundo Kerhmann (2006). Também pode se realizar a recuperação de ácido clorídrico e formação de gesso através da reação de cloreto de cálcio com ácido sulfúrico, conforme os autores Al-Othman e Demopoulos (2008). Esses processos podem ser alternativas viáveis para substituir os processos já existentes por apresentarem menor custo econômico, devido a condições de operação menos drásticas em pressão e temperatura. Este trabalho tem como objetivo principal a recuperação de ácido clorídrico a partir da reação de cloreto de cálcio dihidratado e ácido sulfúrico, podendo conter outros metais (ferro, zinco e chumbo) que simulam o efluente do processo de decapagem e como objetivos secundários tem-se a formação de gesso e deseja-se observar a influência dos metais no processo de recuperação.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

- Cloreto de cálcio dihidratado;
- Cloreto de ferro (III) hexahidratado;
- Cloreto de zinco;
- Cloreto de chumbo;
- Ácido sulfúrico;

2.2. Preparo de soluções

Foram preparadas diferentes soluções de cloreto de cálcio di-hidratado (3,50 M), podendo conter outros metais sob forma de cloretos (0,10 M) como cloreto de ferro (III) hexahidratado, cloreto de zinco e cloreto de chumbo e foi preparada a solução de ácido sulfúrico (2,66 M), as soluções preparadas nesse trabalho encontram-se descritas na Tabela 1.

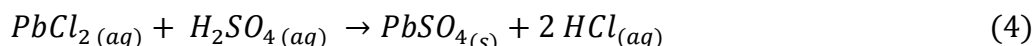
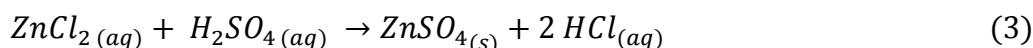
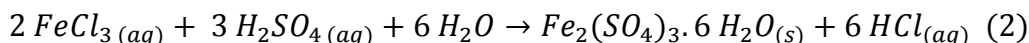
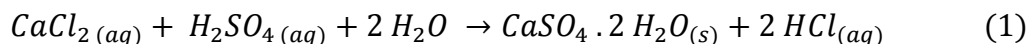
Tabela 1 – Soluções preparadas para a recuperação do ácido clorídrico

Solução	Presença de cloreto de cálcio dihidratado (3,50 M)	Presença de cloreto de ferro (III) hexahidratado (0,10 M)	Presença de cloreto de zinco (0,10 M)	Presença de cloreto de chumbo (0,1 M)	Presença de ácido sulfúrico (2,66 M)
1.A e 1.B	Sim	Não	Não	Não	Não
2.A e 2.B	Sim	Sim	Não	Não	Não
3.A e 3.B	Sim	Não	Sim	Não	Não
4.A e 4.B	Sim	Não	Não	Sim	Não
5.A e 5.B	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
6	Não	Não	Não	Não	Sim

2.3. Recuperação de ácido clorídrico e formação de gesso

Foram realizados os experimentos de recuperação de ácido clorídrico e formação de gesso, com variação de temperatura (25 °C para os experimentos A e 40 °C para os experimentos B), através da reação de uma solução de cloreto de cálcio (100 mL) e ácido sulfúrico (aproximadamente 105 mL), sendo que o ácido sulfúrico foi adicionado à solução através de titulação, sob agitação durante 1h e 30 min e depois da titulação permaneceu em agitação por

mais 1h e 30 min. A reação principal e as reações secundárias presentes nos experimentos são representadas pela equação (1) e as equações (2, 3 e 4), respectivamente:



Após a reação (1), podendo ter ocorrido ou não as outras reações conforme os cloretos adicionados inicialmente, foi realizada a filtração a vácuo a fim de obter o ácido clorídrico recuperado e o gesso, separadamente.

Foram realizadas análises de difração de raios X para caracterizar a estrutura cristalina do gesso (sulfato de cálcio) formado e dos demais sulfatos que podem ser formados durante o processo. As análises de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Rigaku miniflex 600, com tubo de cobre, tensão de 40 KV e corrente de 15 mA. A velocidade do goniômetro de 2° por minuto variando o ângulo de 5 a 80° (2 θ). Também foram realizadas as análises do ácido clorídrico recuperado para cada amostra a fim de fazer a quantificação dos metais (cálcio, ferro, zinco e chumbo) por Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES) que tem como princípio a detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Para a quantificação dos ânions (cloreto e sulfato) foi utilizado o método por Determinação de ânions inorgânicos por íon cromatográfico (EPA 300.0) onde os ânions a serem analisados são separados e medidos utilizando um sistema composto por uma coluna de armazenamento, uma coluna analítica, um dispositivo supressor e um detector de condutividade.

Para todas as amostras, foi realizado os cálculos para a taxa de recuperação (TR) para o cálcio, o chumbo, o zinco e sulfato que é dada pela Equação (5) que considera o quanto em massa desses componentes que ficou retido na fase sólida (os sulfatos formados representados nas Equações 1, 3 e 4) Já para o cálculo do cloreto, considera-se o quanto de cloreto que é recuperado ao final do processo comparado a massa inserida no início da reação, conforme a Equação (6).

$$TR (\%) = \left(\frac{massa_{inicial} - massa_{final}}{massa_{inicial}} \right) * 100 \quad (5)$$

$$TR (\%) = \left(\frac{massa_{final}}{massa_{inicial}} \right) * 100 \quad (6)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

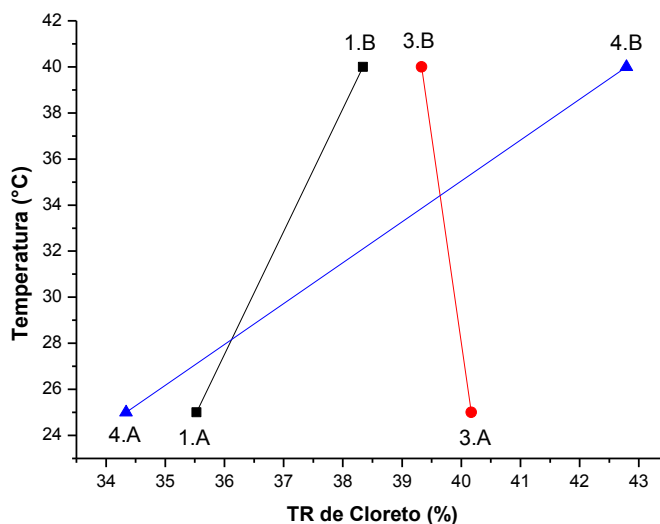
A Tabela 2 apresenta a taxa de recuperação (TR) de cada um dos componentes presentes nas amostras de ácido clorídrico recuperado com base nos dados das massas inicial e final obtidos a partir das análises ICP-OES e EPA 300.0.

Tabela 2 – Dados de cada componente no processo de recuperação do ácido clorídrico

Experimentos		Início (mg/L)	Fim (mg/L)	TR (%)
<u>Experimento 1.A</u>				
	Cálcio	141278,91	15319,09	89,15
	Cloreto	250770,06	89081,81	35,52
	Sulfato	1897257,796	17853,63	99,05
<u>Experimento 1.B</u>				
	Cálcio	141278,91	24868,82	82,39
	Cloreto	250770,06	96164,70	38,34
	Sulfato	1897257,79	2061,23	99,89
<u>Experimento 3.A</u>				
	Cálcio	141278,91	33120,00	76,55
	Zinco	6530,00	3600,00	44,86
	Cloreto	257870,06	103600,00	40,17
	Sulfato	1897257,79	6680,00	99,64
<u>Experimento 3.B</u>				
	Cálcio	141278,91	21616,08	84,69
	Zinco	6530,00	3608,69	44,73
	Cloreto	257870,06	101440,43	39,33
	Sulfato	1897257,79	14362,60	99,24
<u>Experimento 4.A</u>				
	Cálcio	141278,911	25737,36	81,78
	Chumbo	20711,00	2582,05	87,53
	Cloreto	257870,06	88563,15	34,34
	Sulfato	1897257,79	6694,21	99,64
<u>Experimento 4.B</u>				
	Cálcio	141278,91	20963,47	85,16
	Chumbo	20711,00	2910,17	85,94
	Cloreto	257870,06	110356,52	42,79
	Sulfato	1897257,79	6561,73	99,65

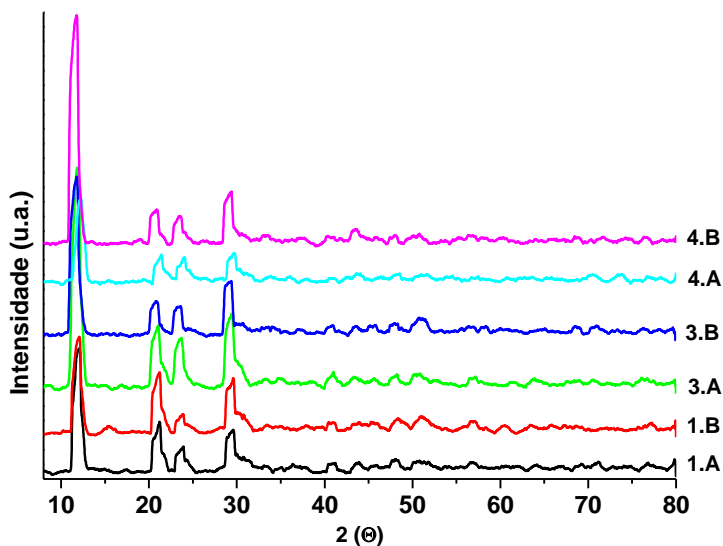
Por se tratar da simulação de efluente de decapagem, esperava-se que em cada uma das amostras de ácido clorídrico recuperado fosse encontrado sulfato e cloreto, visto que ácido sulfúrico é adicionado em excesso, e uma quantidade mínima ou nula de metais (esperava-se que esses ficassem retidos na fase sólida). Com base nos resultados na Tabela 2 foi possível verificar que TR de cálcio, atinge valores ao redor de 80% em todas as simulações de recuperação feitas, a TR de sulfato foi superior a 99%, a TR de chumbo foi superior a 85% e a TR de zinco foi superior a 45%. Pode-se afirmar que a TR foi satisfatória, de modo geral, pois a presença de sulfato, de cálcio e de chumbo é muito pequena no ácido clorídrico recuperado se comparado aos valores iniciais de cada experimento. Em relação a TR de cloreto, pode-se observar que esta variou no intervalo de 34 - 42%. A tendência ao incremento na recuperação do cloreto segue conforme o aumento da temperatura, como fica evidenciado nos experimentos 4.A e 4.B e como é observado na Figura 1.

Figura 1 – Influência da temperatura na taxa de recuperação de cloreto



A partir dos resultados obtidos pelo DRX foi possível obter a resposta de cada ensaio para cada técnica, assim, na Figura 2 estão apresentadas os difratogramas de raio-x.

Figura 2 – Intensidade dos picos para os sulfatos dos experimentos 1, 3 e 4



Analisando os difratogramas, eles apresentam a estrutura cristalina da estrutura do sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JCPDS: 33-0311) sendo que a presença de outros sulfatos (sulfato de zinco e sulfato de chumbo), na modificam o perfil dos difratogramas, por não apresentarem massa significativa quando comparadas ao sulfato de cálcio dihidratado.

4. CONCLUSÕES

Os resultados da taxa de recuperação segundo a metodologia seguida neste trabalho mostrou valores de HCl na faixa de 40%, o custo comparado a outras tecnologias como eletrodialise e Spray Roaster, faz desta recuperação uma proposta viável economicamente para seu reuso dentro do processo de decapagem. Existe a possibilidade de um aumento na taxa de recuperação variando parâmetros como temperatura e concentração do ácido sulfúrico, e tornar assim, o processo mais eficiente e uma boa alternativa para aplicação industrial. Em relação a diminuição de cátions metálicos Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} os resultados foram satisfatórios, visto que as quantidades encontradas no ácido clorídrico recuperado foram aproximadamente 15%, 20% e 55% das massas iniciais, respectivamente.

5. REFERÊNCIAS

- AMANI AL-OTHMAN, GEORGE P. DEMOPOULOS. 2008. *Gypsum crystallization and hydrochloric acid regeneration by reaction of calcium chloride solution with sulfuric acid*. Hydrometallurgy 96 (2009) .95–102.
- BING TANG, WEN SU, JING WANG, FENGLIAN FU, GUOJUN YU, JIANYIN ZHANG. 2012. *Minimizing the creation of spent pickling liquors in a pickling process with high-concentration hydrochloric acid solutions: Mechanism and evaluation method*. Journal of Environmental Management 98 (2012), 147-154.
- JARED CULLIVAN, BRYAN CULLIVAN. 2013. *Economic and Chemical Comparisons of Hydrochloric Acid Recovery Technologies for Iron Pickling Operations*. Beta Control Systems, Inc. 2013.
- KEHRMANN, ALEXANDER. *Method of producing ferrous sulfate heptahydrate*. US Pat 7,097,816. Aug. 29, 2006. 4p.
- MAGDALENA REGEL-ROSOCKA. 2010. *A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing*. Journal of Hazardous Materials 177. Page 57–69.
- The Making, Shaping and Treating of Steel*, 10th edition. W,T . LANKFORD, JR., N.T. SAMWAYS, R.F. CRAVEN AND H.E. MCGANNON (EDS.), Association of Iron and Steel Engineers. Pittsburgh, PA. 1985.
- TYLER J. FOX, CRAIG D. RANDALL, DAVID H. GROSS. 1993. *Steel Pickling: A Profile*. Draft Report, Center for Economics Research, Research Triangle Institute, Research Triangle Park, NC 27709.