

## **A qualidade do ácido clorídrico produzido em função das rotas tecnológicas, dos contaminantes e das suas aplicações industriais**

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.004-007>

### **Fernando B. Mainier**

Full Professor, Doctor in Sciences, Universidade Federal Fluminense (UFF)  
E-mail: [fmainier@uol.com.br](mailto:fmainier@uol.com.br)

E-mail: [pedro.canesso@gmail.com](mailto:pedro.canesso@gmail.com)

### **Renata Jogaib Mainier**

Doctor in Science. Universidade Salgado de Oliveira (UNIVERSO)  
E-mail: [renatamainier@gmail.com](mailto:renatamainier@gmail.com)

### **Pedro Ivo Canesso Guimarães**

Full Professor, Doctor in Sciences, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

---

### **RESUMO**

O ácido clorídrico (HCl), objeto deste trabalho, foi escolhido devido ao fato de possuir várias rotas industriais e sua utilização, direta ou indireta, possibilitar contaminações em produtos finais. Foram destacados os principais processos industriais, as matérias primas correlatas a cada processo, os principais contaminantes e suas consequências. Para comprovar algumas contaminações foram realizados experimentos visando demonstrar que contaminantes presentes no ácido clorídrico podem afetar a qualidade e o desempenho de um processo onde sua participação é primordial. Finalmente, objetiva-se neste trabalho formar uma consciência técnica crítica para avaliar e utilizar o ácido clorídrico em fins compatíveis com sua qualidade industrial.

**Palavras-chave:** Ácido clorídrico, Contaminantes, Organoclorados, Processos industriais.



## 1 INTRODUÇÃO

Segundo Salager *et al.* [1], embora o conceito de formulações ainda seja utilizado, é fato que a obtenção de produtos químicos e metalúrgicos não pode ser considerada como um conceito moderno, pois está diretamente relacionada ao avanço de antigas civilizações, como o Império Romano, em que vários utensílios de chumbo, cobre e bronze (ligas de cobre e estanho) eram fabricados em fornos primitivos, bastante comuns naquela época [2]. As formulações também foram empregadas nas tintas usadas nas pinturas de afrescos, na fermentação de vinhos, no processamento de azeites e no tratamento do couro.

No final do século XVIII, quando a Alquimia se transformou na Ciência denominada Química, bem como a partir do desenvolvimento dos princípios da Eletroquímica e da Química Orgânica no século seguinte, iniciou-se, então, o segundo período do desenvolvimento das formulações. Isso possibilitou o surgimento e a produção de novas substâncias químicas e conseqüentemente, novas combinações ou formulações. No entanto, naquela época as pesquisas e os desenvolvimentos ainda eram realizados através de experimentos baseados em tentativas e erros [1].

Entre 1856 e 1880, a Química Orgânica e a indústria têxtil evoluíram consideravelmente, e os corantes de origem vegetal e animal foram substituídos por produtos sintetizados em laboratório. É fundamental mostrar que tal fato resultou no desenvolvimento de teorias e procedimentos, dando a origem a milhares de novas moléculas, as quais foram utilizadas em vários segmentos industriais.

Finalmente, o terceiro período da história das formulações começou na década de 1950 após a Segunda Guerra Mundial, quando houve a junção, a integração e a interdisciplinaridade do conhecimento das várias Ciências já consolidadas. Dessa interação, que envolveu desde a biotecnologia a energia nuclear, da toxidez à sustentabilidade, foram criados e desenvolvidos, em escala exponencial, novos produtos, que atualmente suas vantagens e desvantagens se destacam [1].

Hoje, é praticamente impossível determinar o número de substâncias e/ou formulações químicas presentes nos diversos produtos à disposição das pessoas, como: desinfetantes, tintas, produtos de higiene pessoal, perfumes, bebidas alcoólicas e não alcoólicas, agrotóxicos, fármacos, fertilizantes, aditivos, plásticos, borrachas, aerossóis, solventes, graxas, óleos lubrificantes, ligas metálicas ou não metálicas, pilhas, etc.

As agências ambientais e de saúde pública estimam que atualmente existam mais de 800.000 formulações originadas, direta ou indiretamente, de vegetais, animais ou sintetizadas. Também deve ser considerado o grande avanço das tecnologias de processos químicos, que anualmente, lançam no mercado mais de 8.000 novas formulações químicas. Muitas vezes, vários desses produtos não foram analisados com vistas ao comprometimento da qualidade de vida do próprio homem. Observa-se que muitas empresas não repassam à sociedade o grau de qualidade de seus produtos.

Atualmente, existem mais de 10.000 formulações de medicamentos disponíveis no mercado para os médicos prescreverem e para os pacientes utilizarem. A poluição ambiental causada por estas formulações farmacêuticas e seus produtos de transformação tem se tornado uma preocupação crescente nas mudanças ambientais quanto aos potenciais efeitos tóxicos na saúde humana. As avaliações de risco ambiental baseiam-se principalmente em um componente ativo, que causa diferentes efeitos ecotoxicológicos, embora o componente específico esteja presente no ambiente como parte de uma mistura de diferentes fármacos e excipientes [3, 4].

O Mercado Livre Internacional é muito amplo e o baixo preço de produtos domina e sabota a qualidade. Os países ricos criam obstáculos, normas e procedimentos, enquanto que os pobres ficam à deriva e sem rumo definido. O poderio da civilização industrial avança vertiginosamente impondo suas diretrizes nas transações comerciais e industriais.

A Figura 1 mostra um exemplo de produtos vendidos pela *internet* no Mercado Livre Internacional, onde por exemplo, o nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) pode tanto ser empregado em diversos produtos alimentícios [5, 6], como também como um inibidor de corrosão [7]. Os contaminantes tóxicos presentes nesta substância podem comprometer a vida dos seres humanos, mas por outro lado, não oferece perigo a integridade dos equipamentos a serem protegidos.

Figura 1 – Exemplos de nitrito de sódio comercial encontrados no Mercado Livre Internacional (internet)

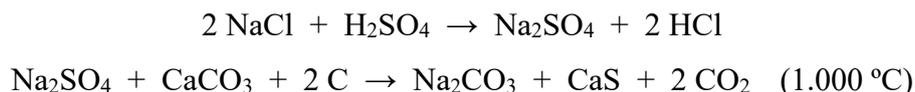


Na área de processos químicos, a obtenção de substâncias que venham a ser utilizadas direta ou indiretamente, como intermediários químicos, deve atender a uma série de fatores fundamentais, tais como: origem das matérias primas, preservação do meio ambiente, eficiência dos equipamentos e dos materiais, controle e monitoramento, automação, custos, mercado interno e externo, tipos de embalagem usadas, concorrências, patentes, contaminantes e etc.

No caso dos contaminantes há um fator importante a considerar, pois nem sempre é possível identificar ou visualizar, ao longo do processo industrial, os problemas que podem ser causados por

contaminações acidentais ou contaminantes já presentes na matéria prima ou oriundos dos processos de fabricação. Em outras palavras, nem sempre uma simples análise padronizada é capaz de identificar os contaminantes presentes, principalmente se forem tóxicos.

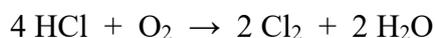
Voltando ao passado para exemplificar o estudo do ácido clorídrico, verifica-se que um dos objetivos industriais do final do século XVIII era a produção da barrilha (carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) para a fabricação de sabão, vidro e etc. O primeiro processo industrial foi desenvolvido por Leblanc em 1791 e baseava-se nas reações:



A primeira fábrica de barrilha foi instalada na França em 1792 e todo o cloreto de hidrogênio (HCl) produzido era lançado na atmosfera, criando um grande problema ambiental na época. Com base na estequiometria da reação verifica-se que para uma tonelada de carbonato de sódio produzido eram lançados 688 kg de cloreto de hidrogênio no ambiente [8].

Na Inglaterra, somente por volta de 1823 é que este subproduto gasoso passou a ser comercializado sob forma de soluções aquosas (ácido clorídrico diluído) e, provavelmente, a produção aumentou devido a promulgação de uma lei proibindo o lançamento do HCl para a atmosfera. Esta lei (Alkali act) fixava em 1823, o limite de lançamento de HCl (g) para atmosfera em 5%. Foi considerada a primeira legislação pioneira sobre poluição do ar. O problema do descarte foi parcialmente resolvido, naquela época, com base em três soluções:

- Utilização de chaminés com cerca de 30-40 m para dispersão do gases poluentes.
- Torres de absorção com água para produção do HCl.
- Produção de cloro a partir da queima do HCl (g) com ar, baseado na reação:

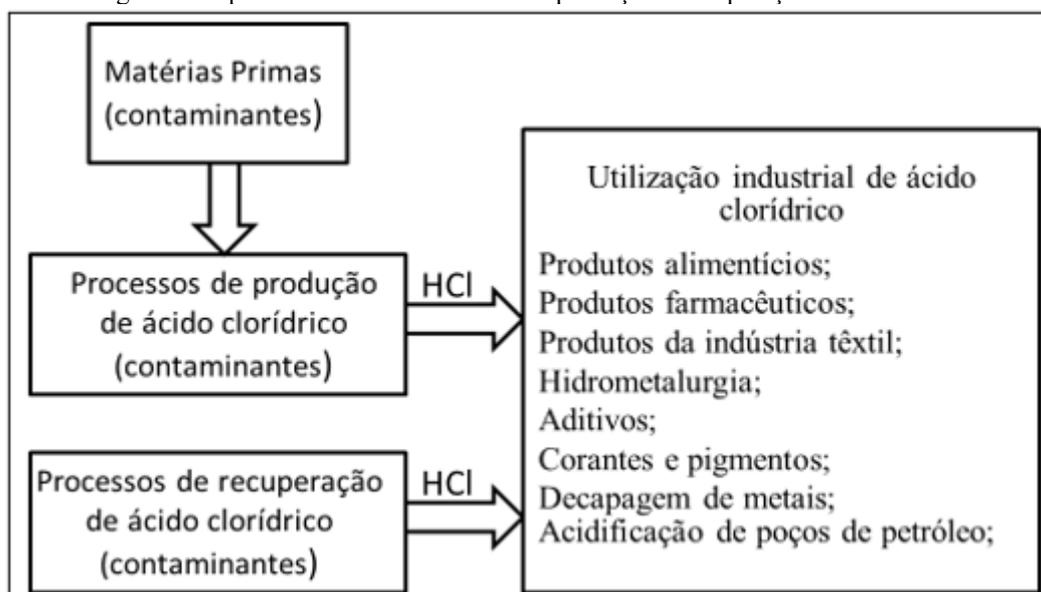


Mais tarde esta proibição foi fixada em 0,03% de HCl na corrente de ar, obrigando o aproveitamento do HCl produzido. Todo este esforço levou os fabricantes de ácido clorídrico a procurarem novos processos, novos mercados e novas aplicações.

Para evidenciar os problemas originários dessas premissas, foi escolhido o ácido clorídrico, conforme mostra a Figura 2, pelo fato de ser uma substância utilizada, direta ou indiretamente, em vários processos industriais, tais como: na indústria de petróleo, na petroquímica, na fabricação de alimentos, na hidrometalurgia de vários minérios, na indústria farmacêutica, etc. Além disso, também

são destacados os contaminantes presentes na matéria prima, na produção do ácido de ácido clorídrico e nos processos de sua recuperação.

Figura 2 - Fluxograma simplificado de contaminantes na produção e recuperação industrial de ácido clorídrico



Desta forma, o presente estudo está dividido nas seguintes partes:

- Descrição dos processos de obtenção industrial do ácido clorídrico e seus principais contaminantes.
- Análise dos contaminantes provenientes dos processos de obtenção de ácido clorídrico.
- Utilização do ácido clorídrico na obtenção de outros produtos químicos.
- Exemplos de experimentos que mostram a influência de alguns contaminantes.
- Conclusões.

## 2 DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OBTENÇÃO DO ÁCIDO CLORÍDRICO E SEUS PRINCIPAIS CONTAMINANTES

### 2.1 PROCESSO SAL-ÁCIDO

#### 2.1.1 Processo sal-ácido convencional

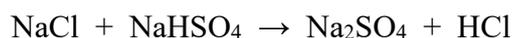
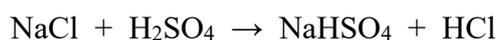
Conforme já relatado, este é um dos mais antigos processos industriais de produção de ácido clorídrico, e que no passado visava à fabricação do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), denominado de Sal de Glauber [9].

O sal utilizado para fins industriais provém da evaporação solar da água do mar ou da mineração do sal-gema. O sal-gema pode ser retirado por dois métodos. O primeiro utilizando procedimentos semelhantes à mineração do carvão; à medida que o sal é removido mecanicamente, são formados túneis suportados por colunas do próprio sal. O outro método de produção consiste na

perfuração de poços até o domo do sal e, por meio de um poço escolhido, é feita a injeção de água quente, de tal forma que a salmoura é retirada continuamente de outros poços produtores [10-13].

A pureza do sal obtido pela evaporação é da ordem de 98 a 99%. Os cátions e ânions presentes são:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^{-}$ ,  $\text{Br}^{-}$ ,  $\text{I}^{-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ , dependendo da localização e dos lançamentos de cargas.

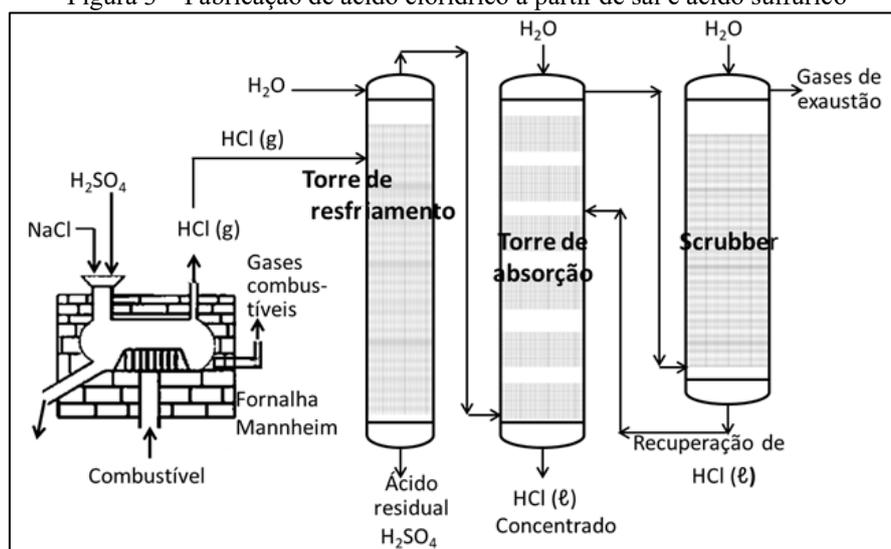
Neste processo, a reação do cloreto de sódio com ácido sulfúrico se processa em duas etapas:



As reações são endotérmicas, sendo que a primeira reação se passa à temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  e a outra na faixa de  $550$  a  $600^{\circ}\text{C}$ . O ácido sulfúrico e o cloreto de sódio são aquecidos num forno formando sulfato de sódio e cloreto de hidrogênio. O cloreto de hidrogênio contaminado por gotículas de ácido sulfúrico e partículas de sulfato de sódio e ar passam por resfriadores, purificadores e finalmente, é absorvido em torres de absorção com água para formar, então, uma solução de ácido clorídrico conforme mostra o fluxograma simplificado da Figura 3.

Os fornos utilizados são do tipo Mannheim, constituídos por uma fornalha em ferro fundido ou liga de ferro-silício, composto por duas peças em forma de prato, uma de topo e a outra de fundo, equipadas por um sistema de agitação da massa fundente, de tal forma, que o sulfato de sódio fundido é descarregado continuamente, à medida, que o cloreto de hidrogênio gasoso é expelido.

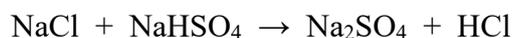
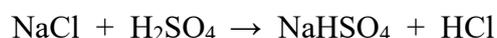
Figura 3 – Fabricação de ácido clorídrico a partir de sal e ácido sulfúrico



O cloreto de hidrogênio purificado é absorvido em torres de absorção revestidas internamente com material resistente ao ataque do ácido clorídrico concentrado.

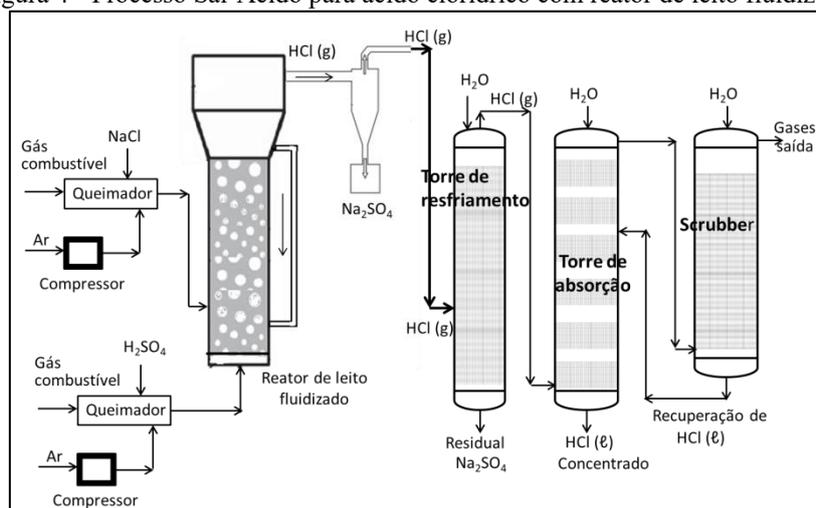
## 2.1.2 Processo Sal-Ácido com leito fluidizado

Visando melhorar o desempenho do processo sal ácido é proposto à injeção de vapor de ácido sulfúrico em um reator de leito fluidizado com injeção do cloreto de sódio na faixa de 500°C, de acordo com as reações:



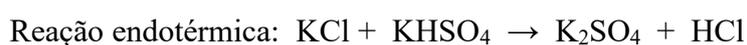
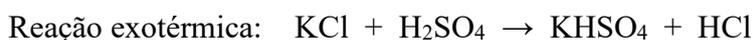
A Figura 4 mostra o reator de leito fluidizado onde ocorre a formação do cloreto de hidrogênio e do sulfato de sódio. O ciclone separa o cloreto de hidrogênio gasoso e o envia para as torres de absorção, para a formação do ácido clorídrico, enquanto que o sulfato de sódio é recuperado na forma sólida.

Figura 4 - Processo Sal-Ácido para ácido clorídrico com reator de leito fluidizado



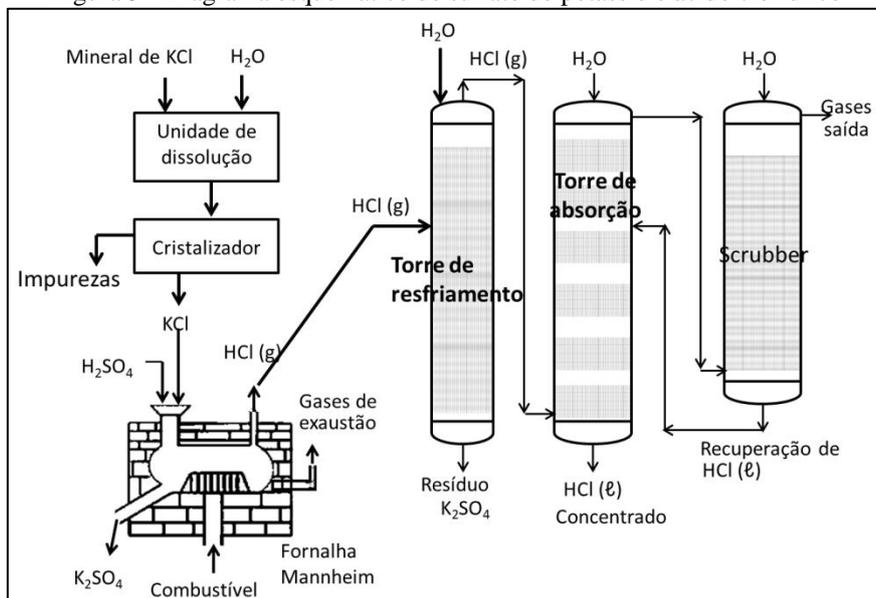
## 2.2 PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE SULFATO DE POTÁSSIO A PARTIR DE CLORETO DE POTÁSSIO E ÁCIDO SULFÚRICO

Este processo prioriza a produção do sulfato de potássio como fertilizante e ácido clorídrico como um subproduto. Primeiramente, o cloreto de potássio bruto é dissolvido em água para remover as impurezas sólidas e em seguida é direcionado ao cristalizador para remoção das impurezas solúveis. Logo a seguir, o cloreto de potássio purificado e o ácido sulfúrico são injetados na fornalha do tipo Mannheim, na faixa de temperatura entre 300-400°C. A Figura 5 mostra o processo de produção com base nas seguintes reações [14, 15]:



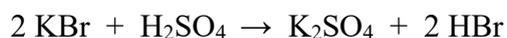
O sulfato de potássio é removido na forma sólida e o cloreto de hidrogênio flui para as torres de resfriamento e de absorção para produção de ácido clorídrico.

Figura 5 - Diagrama esquemático de sulfato de potássio e ácido clorídrico



Os depósitos minerais de potássio são rochas sedimentares, formadas pela evaporação de águas salinas e encontradas em várias partes do mundo. Geralmente, estão sob formas de silvita (KCl), silvinita (KCl.NaCl) e carnalita (KCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) [16, 17]. Os principais contaminantes sob a forma de cátions e ânions presentes nestes minérios são: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br<sup>-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Os íons Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e sob a forma de cloretos podem reagir com o ácido sulfúrico e formar CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, FeSO<sub>4</sub>, contaminando o sulfato de sódio formado.

Alguns depósitos minerais, segundo a literatura, podem conter elevados teores de KBr. A reação entre o KBr e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pode gerar o HBr (g) que flui junto com o HCl (g) e contamina o ácido clorídrico, conforme a reação:



### 2.3 PROCESSO SINTÉTICO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

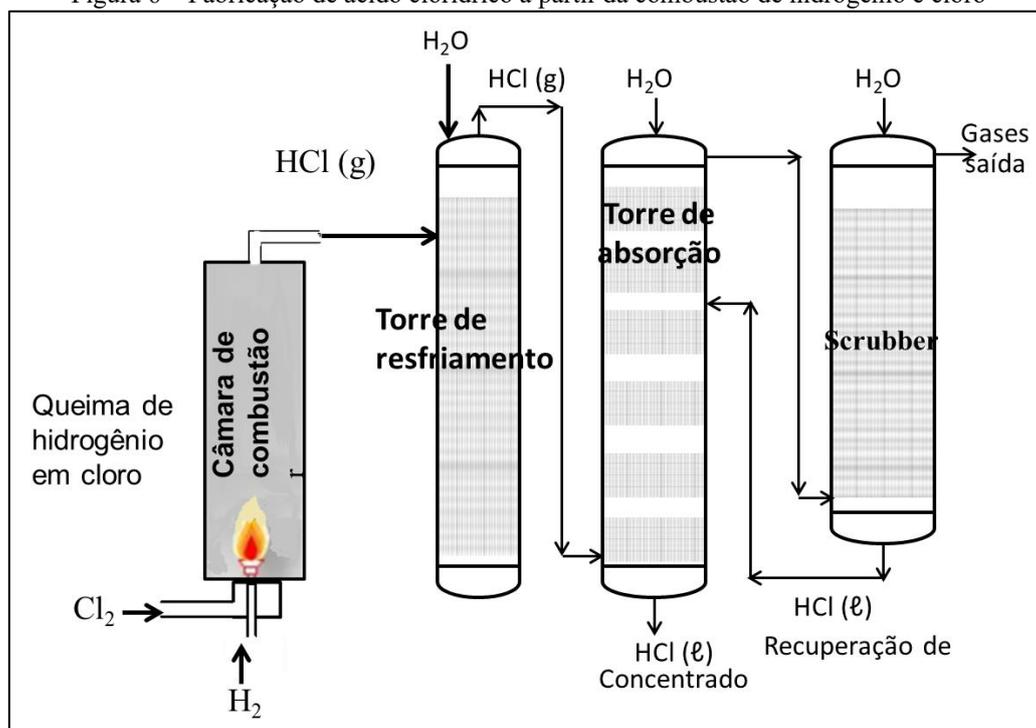
Este processo desenvolvido da década de 1940 possui a grande vantagem de ser extremamente puro, já que é proveniente da queima direta das moléculas de cloro e hidrogênio provenientes da produção eletrolítica do cloreto de sódio, na obtenção do hidróxido de sódio. Sua tecnologia só foi possível a partir do desenvolvimento de materiais resistentes às altas temperaturas e às condições oxidantes desta queima.

A reação ocorre numa câmara de combustão vertical, de estrutura de carbono, revestido por tijolos refratários de sílica e provido de um sistema de resfriamento contínuo de água fria [15, 18-20]. Geralmente, essas câmaras de combustão possuem a forma de tronco de cone e uma tampa na parte superior, feita de amianto para que, no caso de uma explosão, haja o rompimento desta tampa sem comprometer a estrutura do reator. O tamanho da câmara é dimensionado de modo que se tenha uma reação completa entre as moléculas de cloro e hidrogênio conforme mostra o fluxograma, a seguir, na Figura 6.

Para assegurar a reação completa com o cloro é necessário um excesso de 10% de hidrogênio. A reação ocorre numa temperatura de 2.400°C com uma chama esverdeada, sendo representada pela seguinte reação:

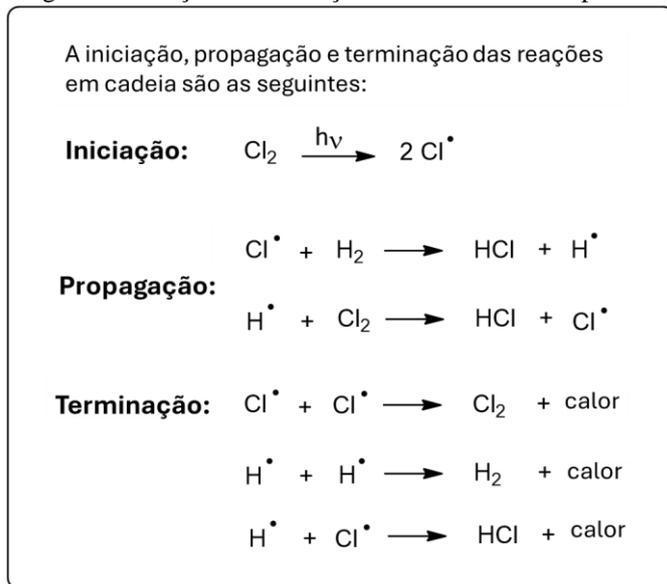


Figura 6 – Fabricação de ácido clorídrico a partir da combustão de hidrogênio e cloro



A reação é exotérmica e se propaga na fase gasosa pela alternância das seguintes reações intermediárias constando a iniciação, a propagação e a terminação das reações em cadeia, como mostra a Figura 7.

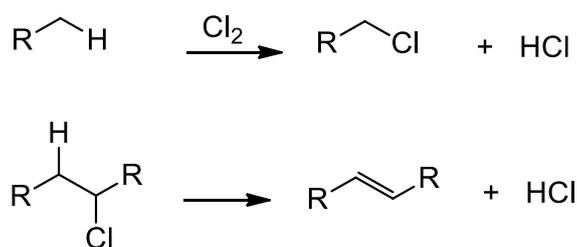
Figura 7 – Reações de formação de HCl em alta temperatura



Considerando que o cloro e o hidrogênio provenientes das células eletrolíticas são extremamente puros, essa produção se caracteriza por obter um ácido clorídrico de alta pureza. Entretanto, caso  $\text{H}_2$  e o  $\text{Cl}_2$  venham de outros processos é possível a contaminação do ácido.

## 2.4 RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO PROVENIENTE DE CLORAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Desde da década de 1960 que se observa um crescente uso do ácido clorídrico proveniente da cloração de moléculas orgânicas ou da decomposição de organoclorados, como mostrado as reações a seguir:



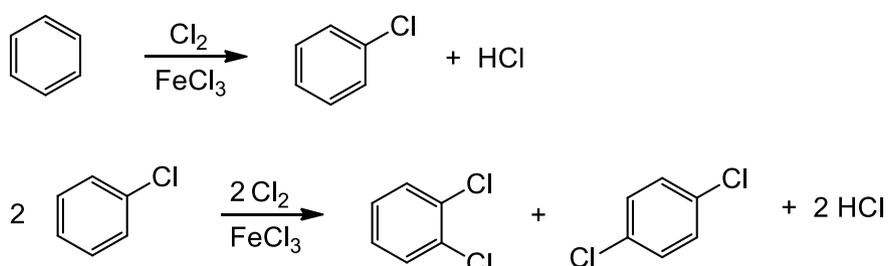
O Mercado Livre Internacional coloca a venda ácido clorídrico sem identificar a origem do processo, e conseqüentemente não relata a presença de organoclorados. Visando avaliar os principais contaminantes existentes no ácido clorídrico, a seguir são apresentados alguns processos de obtenção de produtos organoclorados e a recuperação do ácido clorídrico.

### 2.4.1 Recuperação de ácido clorídrico proveniente da obtenção de monoclorobenzeno e diclorobenzeno

A produção dos clorobenzenos teve um pico de produção na década de 1969, mas sua produção vem caindo vertiginosamente pela sua substituição por substâncias mais amigáveis em relação ao meio ambiente. Entretanto, no cenário internacional, tais moléculas vêm sendo utilizadas como aditivos, intermediários químicos em borracha, tintas, anilinas, inseticidas, corantes e etc [21].

O processo de obtenção de monoclorobenzeno e diclorobenzeno consiste na reação do cloro com benzeno em presença de um catalisador à base de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ). O cloro é borbulhado a uma temperatura variando de 40 a 60°C, de tal forma, que o rendimento da síntese do monoclorobenzeno varie entre 60 a 75%, ao passo que a de diclorobenzeno fique entre 10 a 20%.

As reações envolvidas neste processo são:



O fluxograma simplificado apresentado na Figura 8 mostra que, após a formação dos organoclorados no reator, o cloreto de hidrogênio passa por um condensador para reter os organoclorados, benzeno e o cloro para retornarem ao clorador. O cloreto de hidrogênio é absorvido na torre de absorção com água para formar o ácido clorídrico. Os produtos organoclorados provenientes do clorador passam por um tanque de neutralização para neutralizar os traços de HCl e o  $\text{Cl}_2$  e, a seguir, os organoclorados vão para uma coluna de destilação e de retificação para separar o monoclorobenzeno do diclorobenzeno.

As reações de neutralização ocorridas no tanque de neutralização são:

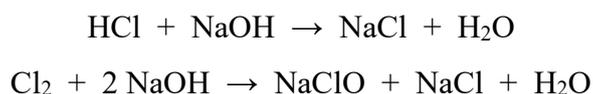
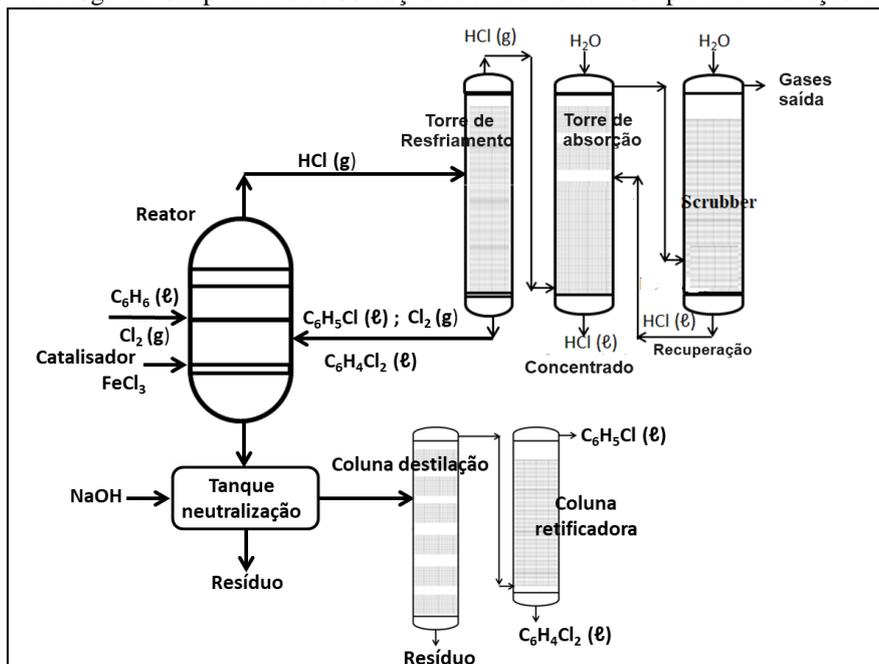


Figura 8 - Fluxograma simplificado de obtenção de ácido clorídrico a partir da cloração de benzeno



Conforme mostra o esquema apresentado na Figura 8, dependendo das condições operacionais ou de *by-pass*, é possível a ocorrência das seguintes contaminações:  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_4Cl_2$ ,  $Cl_2$  e  $C_6H_6$ .

#### 2.4.2 Recuperação de ácido clorídrico proveniente da obtenção de cloreto de benzila

Este produto é utilizado como intermediário químico na fabricação de fármacos, especialmente na síntese do fenobarbital, benzedrina e etc. Também é usado na obtenção de plastificantes para tintas e similares [15, 22].

O processo consiste na reação direta do cloro com o tolueno em reator com ausência de luz, conforme mostra a reação e o fluxograma da Figura 9:

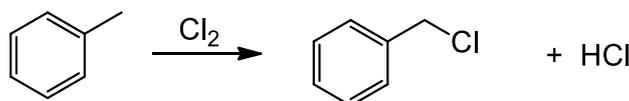
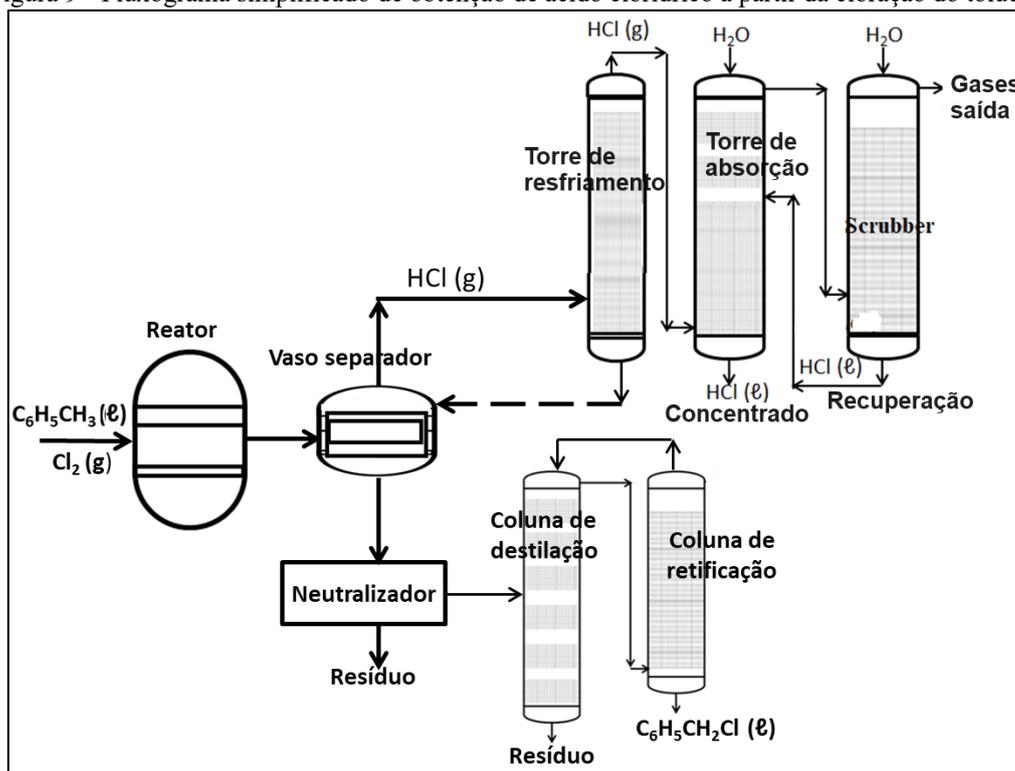


Figura 9 - Fluxograma simplificado de obtenção de ácido clorídrico a partir da cloração do tolueno



A mistura constituída de cloreto de benzila e cloreto de hidrogênio, que sai do reator de cloração, passa por um vaso separador onde a corrente gasosa de cloreto de hidrogênio é separada da fase líquida constituída de cloreto de benzila. O cloreto de hidrogênio é absorvido em água, formando uma solução de ácido clorídrico.

Com base no processo de obtenção, verifica-se a possibilidade do ácido clorídrico obtido na torre de absorção possa estar contaminado principalmente com cloro e tolueno devido à operação de reciclo.

### 2.4.3 Recuperação de ácido clorídrico proveniente de processo de obtenção de tetracloreto de carbono a partir de resíduos organoclorados

O tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) é usado como intermediário químico na indústria da borracha e como solventes nas indústrias químicas e farmacêuticas. Entretanto, seu uso tem sido questionado em função das contaminações ambientais por ser considerado como um composto orgânico volátil (VOC) [15, 22-24].

Do ponto de vista das contaminações de ácido clorídrico este é um processo interessante, pois tem por objetivo transformar vários hidrocarbonetos e organoclorados em tetracloreto de carbono.

O processo consiste na reação direta, de mistura de organoclorados com cloro a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  em um reator de cloração, visando à produção do tetracloreto de carbono e ácido clorídrico, como mostram as reações e o fluxograma apresentado na Figura 10.

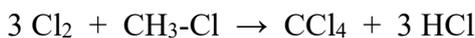
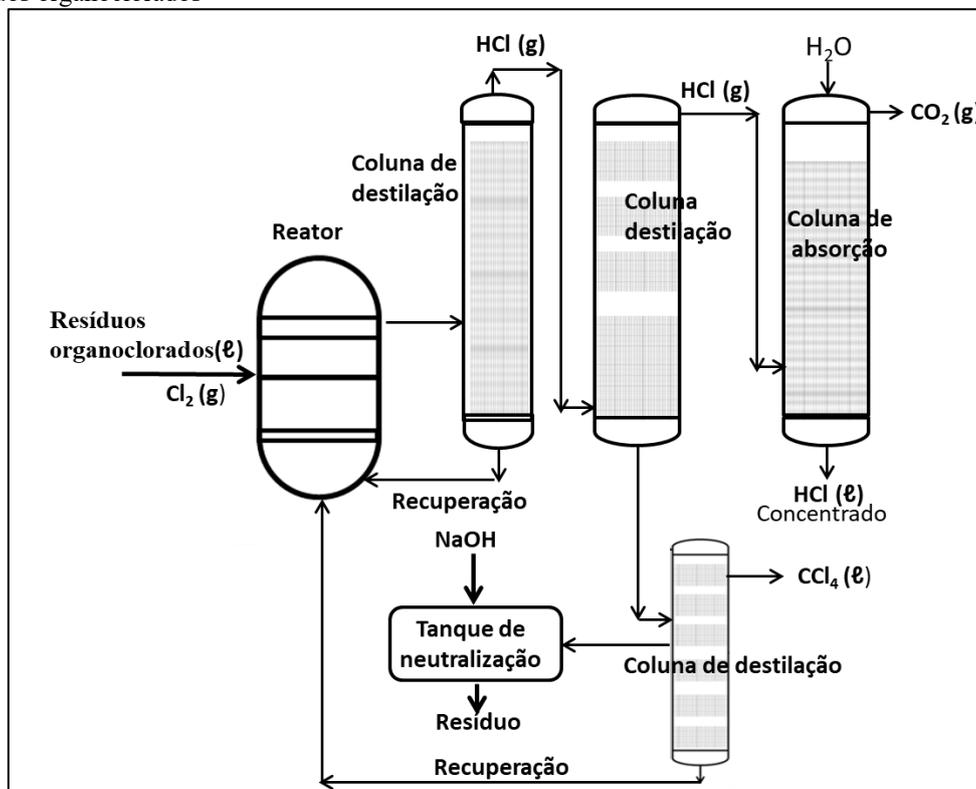


Figura 10 - Fluxograma simplificado de recuperação de ácido clorídrico a partir da obtenção de tetracloreto de carbono a partir de resíduos organoclorados

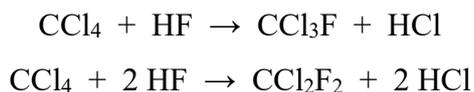


Considerando a origem desta matéria prima (compostos organoclorados) é possível visualizar os organoclorados e o cloro como possíveis contaminantes do ácido clorídrico obtido na torre de absorção.

#### 2.4.4 Recuperação de ácido clorídrico proveniente de processo de obtenção de diclorodifluormetano (Freon-12)

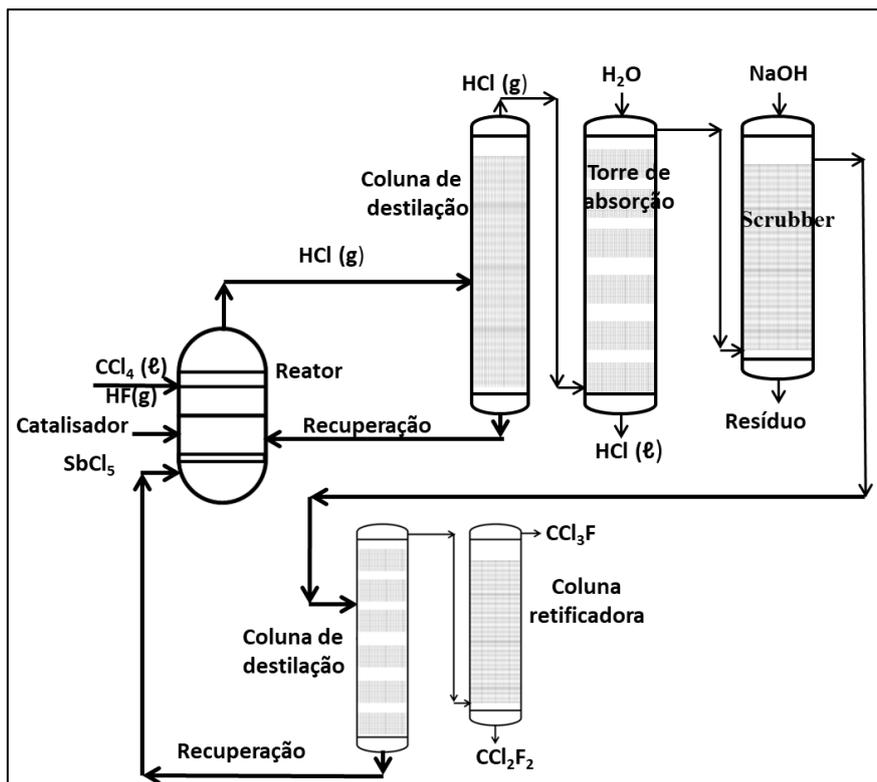
Atualmente, a produção industrial alguns produtos organoclorofluorados têm sido descontinuadas, em função de problemas ambientais. Entretanto, algumas unidades internacionais ainda existem, considerando a demanda do produto sem a preocupação ambiental, próprio dos mercados livres internacionais.

O processo de obtenção industrial consiste, essencialmente, do borbulhamento de fluoreto de hidrogênio (HF) anidro e tetracloreto de carbono em pentacloreto antimônico ( $\text{SbCl}_5$ ) fundido, que funciona como um catalisador da reação. Dependendo da relação molar pode haver a formação de diclorodifluormetano e tricloromonofluormetano. As reações são endotérmicas e ocorrem na faixa de temperatura de 65 a 100°C e na presença do catalisador [25].



O cloreto de hidrogênio produzido na reação é removido através de uma torre de absorção com água e a possibilidade de contaminação com o fluoreto de hidrogênio com formação de ácido fluorídrico. Os teores de HF podem variar entre 100 e 1.000 ppm.

Figura 11 - Fluxograma simplificado da recuperação do ácido clorídrico do processo de obtenção do diclorodifluorometano (Freon-12)



### 3 ANÁLISE DOS CONTAMINANTES PROVENIENTES DOS PROCESSOS DE OBTENÇÃO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

Conforme referido anteriormente, o ácido clorídrico é um insumo básico utilizado nos vários segmentos industriais. É oferecido no mercado livre internacional desde soluções concentradas a 37% (em massa), de alta pureza para fins analíticos, farmacêuticos e para a indústria de alimentos; como também são ofertadas em concentrações comerciais variando de 10 a 30% (em massa).

A Ficha de Dados de Segurança do Material [26] deve acompanhar a venda do ácido clorídrico para os diversos fins e apresenta 16 seções identificadas como: a) Identificação de Produtos Químicos e Empresas; b) Composição e informação sobre ingredientes; c) Identificação de perigos; d) Medidas de primeiros socorros; e) Dados sobre incêndios e explosões; f) Medidas de liberação de acidentes; g) Manipulação e armazenamento; h) Controles de exposição/proteção pessoal; i) Propriedades físicas e químicas; j) Dados de estabilidade e reatividade; k) Informações toxicológicas; l) Informações

ecológicas; m) Considerações sobre a eliminação; n) Informações sobre transportes; o) Outras informações regulamentares; p) outras informações.

As fichas de dados nem sempre relatam os contaminantes, o processo de produção e a matéria prima utilizada. Portanto, o objetivo deste estudo é identificar e quantificar os principais processos industriais, os possíveis contaminantes que podem estar presentes nas soluções de ácido clorídrico. Desta forma, são propostos critérios nos quais são estabelecidas as possibilidades de ocorrência dos contaminantes com seus níveis, visando sua utilização em diversos segmentos industriais (Tabela 1).

A possibilidade de contaminante existir nos processos de obtenção de ácido clorídrico vai depender de vários fatores diretos ou indiretos, embora a matéria prima seja a mais importante, pois ela pode agregar os contaminantes e repassá-los ao ácido.

Tabela 1 - Possibilidade de contaminantes e ácido clorídrico

<i>Possibilidade de contaminantes</i>	<i>Legenda</i>
Muito provavelmente	VL
Possível	PO
Muito improvável	VU
Improvável	UN

Na Tabela 2 são estabelecidos os prováveis níveis de contaminantes que podem estar agregados à solução de ácido clorídrico.

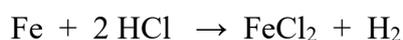
Tabela 2 - Nível de prováveis contaminantes na solução de ácido clorídrico

<i>Nível de contaminante (ppm)</i>	<i>Legenda</i>
0 – 1	A
1 – 10	B
10 - 100	C
100 - 1000	D
> 1000	E

Os principais contaminantes que podem estar presentes no ácido clorídrico serão analisados, a seguir:

### 3.1 FERRO TOTAL

Geralmente, o ferro total encontrado nas análises químicas de ácido clorídrico é referido como ferro total, considerando na forma de  $Fe^{2+}$  (ferroso) e  $Fe^{3+}$  (fêrrico). O íon  $Fe^{2+}$  pode ser oriundo das contaminações do cloreto de sódio obtido evaporação solar da água do mar ou na mineração do sal-gema [10-13]. Outra possibilidade é o ataque ácido às tubulações de aço carbono, gerando cloreto ferroso conforme a reação:





A ocorrência do íon férrico pode ser explicada pela oxidação do íon  $\text{Fe}^{2+}$ , por meio do oxigênio solubilizado no ácido clorídrico. A alta concentração dos íons  $\text{H}^+$  não favorece a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , porém à medida que a concentração dos íons  $\text{H}^+$  diminui, há uma tendência da hidrólise dos íons férricos e, conseqüentemente, o aumento da velocidade de oxidação. A transformação cloreto ferroso a cloreto férrico pode ser evidenciado pela reação:



Caso haja a presença de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) na solução ácida o cloreto ferroso pode ser oxidado a cloreto férrico com base na reação:



Os teores de ferro total variam de 0,2 a 10 ppm, entretanto, em alguns ácidos clorídricos comerciais ofertados no Mercado Livre Internacional esses valores podem ser superiores a 100 ppm.

### 3.2 CLORO E ORGANOCOLORADO

O cloro ( $\text{Cl}_2$ ) livre, presente nas soluções de ácido clorídrico, pode ser oriundo de processo sintético ou de processos de recuperação de ácido clorídrico provenientes da cloração de substâncias orgânicas. Contudo é impossível que o cloro venha de processos que tenha como matéria prima o cloreto de sódio ou o cloreto de potássio.

No processo sintético, a ocorrência de cloro é devido à reação incompleta do hidrogênio com o cloro, de tal forma que há um excesso de cloro que fica solubilizado na solução ácida, ao passo que o hidrogênio, devido a sua baixa solubilidade, é despreendido, e desta forma, não se solubiliza na solução ácida.

No processo de recuperação de ácido clorídrico, a presença de cloro livre na solução ácida é devido às deficiências ocorridas durante o processo de separação e purificação, ou seja, depende da eficiência dos processos de separação de gases.

O teor de cloro, presente nos ácidos comerciais, esta na faixa de 2 a 10 ppm, embora, têm-se observado valores até 50 ppm, principalmente em ácido clorídrico comercial recuperado de processos de cloração.

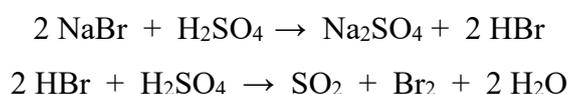
A presença de organoclorados no ácido clorídrico recuperado de processos de cloração de substâncias orgânicas, geralmente, é decorrente de deficiências operacionais no sistema de extração e purificação do ácido recuperado. O teor de contaminantes é função das reações envolvidas e da

solubilidade destes compostos clorados no ácido clorídrico produzido. As concentrações de organoclorados podem variar desde 5 a 1.000 ppm.

### 3.3 BROMO E ÁCIDO BROMÍDRICO

A ocorrência de bromo ( $\text{Br}_2$ ) e ácido bromídrico ( $\text{HBr}$ ) em solução de ácido clorídrico pode ser explicada supondo que este ácido é oriundo do processo sal-ácido. O cloreto de sódio utilizado como matéria prima pode ser extraído da mineração de sal-gema, que dependendo da formação rochosa pode conter brometo de sódio ( $\text{NaBr}$ ).

O brometo de sódio ao reagir com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em altas temperatura pode gerar o  $\text{Br}_2$  e o  $\text{HBr}$ , como mostram as reações:

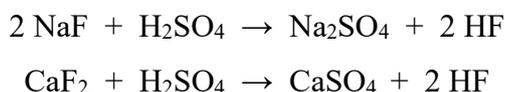


O  $\text{Br}_2$  e o  $\text{HBr}$  podem ser arrastados para a torre de absorção do ácido clorídrico sendo absorvidos e se incorporando como um contaminante neste ácido. A concentração em brometo ( $\text{HBr}$ ) pode estar na faixa de 0,01 a 10 ppm.

### 3.4 FLUORETO E ORGANOFLUORADOS

A ocorrência de fluoreto ( $\text{F}^-$ ) ou sob forma de ácido fluorídrico ( $\text{HF}$ ) ocorre nos processos sal-ácido, na recuperação de ácido clorídrico provenientes da fluoração de compostos orgânicos (Figura 11). A ocorrência de  $\text{HF}$  só não ocorre no processo sintético.

Considerando que a matéria prima salina pode conter fluoreto de sódio ( $\text{NaF}$ ) e/ou fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e as reações que ocorrem com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no processo sal-ácido como apresentadas, a seguir:



O fluoreto de hidrogênio ( $\text{HF}$ ) gasoso pode escapar do forno e ser arrastado para a torre de absorção do ácido clorídrico sendo absorvido e se incorporando como um contaminante neste ácido. No processo de produção de organofluorados o  $\text{HF}$  (g) pode ser arrastado para a torre de absorção de ácido clorídrico e ser incorporado como contaminante.

As análises químicas realizadas em ácido comerciais ofertados no Mercado Livre Internacional têm demonstrado valores até superiores a 1.000 ppm em  $\text{HF}$ .

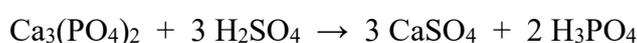


### 3.5 SULFATO

Geralmente a ocorrência de sulfato em soluções de ácido clorídrico é decorrente do araste de gotículas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e partículas sólidas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> que acompanham o desprendimento do cloreto de hidrogênio nos processos sal-ácido. As análises químicas revelam valores de 10 a 1.000 ppm que dependem das condições operacionais do processo.

### 3.6 FOSFATO

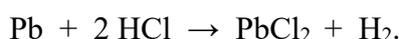
A ocorrência de fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) ou ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) em soluções de ácido clorídrico é improvável. Contudo, pode-se admitir as contaminações caso o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizado no processo sal-ácido esteja contaminador por ácido fosfórico. Tal possibilidade poderia ocorrer na recuperação de ácido sulfúrico provenientes de indústria de fertilizantes, onde ocorreria a reação:



### 3.7 CHUMBO

A ocorrência de íons Pb<sup>2+</sup> nas soluções de ácido clorídrico é praticamente improvável, pois tal contaminante não está relacionado às rotas industriais de fabricação. No caso dos processos sal-ácido que utilizam ácido sulfúrico, a única hipótese seria o uso de um ácido sulfúrico contaminado com esse íon. Por exemplo, a recuperação de baterias de chumbo e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> associado ao processo poderiam resultar numa provável contaminação.

Outra possibilidade de encontrar íons Pb<sup>2+</sup> seria o ataque às gaxetas de chumbo utilizadas em bombas pelo ácido clorídrico resultando no cloreto de chumbo conforme mostra a reação:



### 3.8 SÓDIO

Os íons Na<sup>+</sup> não costumam estar presentes nas soluções de ácido clorídrico, no entanto, tem sido observado em ácido clorídrico comercial ofertados no Mercado Livre Internacional. Tal fato se deve as adições de cloreto de sódio fraudulentas visando aumentar a densidade do ácido e de certo modo iludir o aumento da concentração ácida. Algumas amostras analisadas mostraram valores de sódio superiores a 1.000 ppm.

### 3.9 COMPOSTOS ORGÂNICOS

Nas operações de reciclo, durante a recuperação de ácido clorídrico proveniente da cloração e/ou fluoração de compostos orgânicos é possível que essas moléculas se desprendem e se incorporem

à corrente ácida na torre de absorção do ácido clorídrico. Alguns compostos orgânicos também podem solubilizar em pequenas quantidades em soluções ácidas, como: benzeno, tolueno, álcool metílico e etc.

Os teores de hidrocarbonetos presentes nas soluções de ácido clorídrico podem variar de 1 a 100 ppm, o que dependerá da eficiência do processo de remoção conforme mostram as Figuras de 9 a 11.

Com base nas Tabelas 1 e 2 que apresentam a possibilidade de contaminação e os níveis de contaminação, foi construída a Tabela 3, inter-relacionando esses índices com os principais processos de produção de ácido clorídrico.

Tabela 3 - Matriz de possibilidade e níveis de contaminantes com os principais processos de produção de ácido clorídrico

<i>Contaminantes</i>	<i>Possibilidade e nível de contaminantes</i>			
	Processo Sal-Ácido	Processo sintético	Recuperação de HCl da cloração de compostos orgânicos	Recuperação de HCl da fluoração de compostos orgânicos
Fe <sup>2+</sup> (ferroso)	VL,C	PO,B	PO,B	PO,B
Fe <sup>3+</sup> (férico)	VL,C	PO,B	PO,B	PO,B
Cloro (Cl <sub>2</sub> )	UN	PO,B	PO,C	PO,B
Organoclorado	UN	UN	PO,D	PO,B
Bromo (Br <sub>2</sub> )	VU,A	UN	VU,A	VU,A
Ácido bromídrico (HBr)	VU,A	UN	VU,A	VU,A
Ácido fluorídrico (HF)	VL,E	UN	VU,A	VL,C
Organofluorados	UN	UN	VU,A	VL,C
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	VL,E	UN	VU,A	VU,A
Fosfato (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	PO,A	UN	UN	UN
Chumbo (Pb <sup>2+</sup> )	VU,A	UN	UN	UN
Sódio (Na <sup>+</sup> )	UN	UN	UN	UN
Compostos orgânicos	UN	UN	PO,C	PO,C

LEGENDA 1: (VL) Muito provável; (PO) Possível; (VU) Muito improvável; (UN) Improvável.

LEGENDA 2: A (0–1 ppm); B (1–10 ppm); C (10-100 ppm); D (100-1.000 ppm);

E (> 1.000 ppm)

## 4 UTILIZAÇÃO E A INFLUÊNCIA DO ÁCIDO CLORÍDRICO EM PROCESSOS INDUSTRIAIS

Conforme apresentado na Figura 2, o ácido clorídrico é utilizado em vários segmentos industriais contemplando a fabricação de alimentos, produtos farmacêuticos, corantes, cloretos metálicos, decapagens de produtos metálicos, entre outros, e também é injetado em poços de petróleo para remover as incrustações calcárias visando aumentar sua produtividade de óleo e gás natural.

A Tabela 4 mostra resultados de análises de ácido clorídrico em quatro amostras utilizadas como exemplos para fins industriais ofertadas no Mercado Livre Internacional e denominadas de: Grau alimento, Comercial 01, Comercial 02 e Comercial 03.

Tabela 4 - Análise de ácido clorídrico de amostras ofertadas no Mercado Livre Internacional

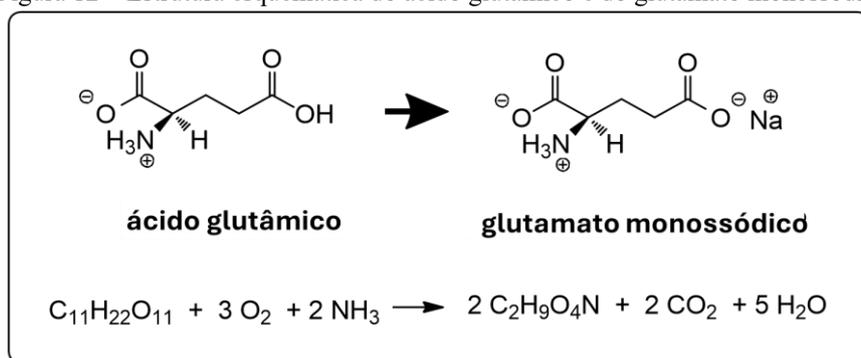
Contaminantes	Grau alimento	Comercial 01	Comercial 02	Comercial 03
Concentração, % em peso	37.0	32.4	27.4	15.2
Massa específica, 20°C, g/cm <sup>3</sup>	1.19	1.16	1.14	1.11
Ferro como Fe total, ppm	0.1	0.1	25	35
Cloro (Cl <sub>2</sub> ), ppm	0	13.1	10.3	15.2
Organoclorado, ppm	0	0	2.0	1.5
Ácido bromídrico (HBr), ppm	0	0	0	0
Ácido fluorídrico (HF), ppm	0	0	25	23
Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), ppm	0.1	10	50	34
Chumbo (Pb <sup>2+</sup> ), ppm	0	< 1.0	< 2.0	< 2.0
Compostos orgânicos, ppm	0	0	0	0

Para avaliar o uso de ácido clorídrico em função das possíveis contaminações, foram escolhidas a produção industrial do aditivo alimentar (glutamato monossódico) e a injeção ácida em poços de petróleo. O uso de ácidos contaminados no processo pode resultar em produtos com contaminações, que na maioria das vezes, não estão relacionadas nas especificações técnicas e que podem trazer problemas de saúde pública, ao meio ambiente ou ao processo em si com grandes prejuízos.

#### 4.1 AVALIAÇÃO INDUSTRIAL DA PRODUÇÃO DE GLUTAMATO MONOSSÓDICO

O glutamato monossódico (Figura 12) é um carboxilato de sódio, ou seja, um sal orgânico derivado do ácido glutâmico, obtido por fermentação de carboidratos. É um importante condimento usado na alimentação. Embora não possua um gosto próprio, tem a função de acentuar os sabores dos alimentos realçando a percepção sensorial, particularmente, os aromas de carnes e derivados em enlatados, sopas prontas, salsichas etc. [27-31].

Figura 12 – Estrutura esquemática do ácido glutâmico e do glutamato monossódico



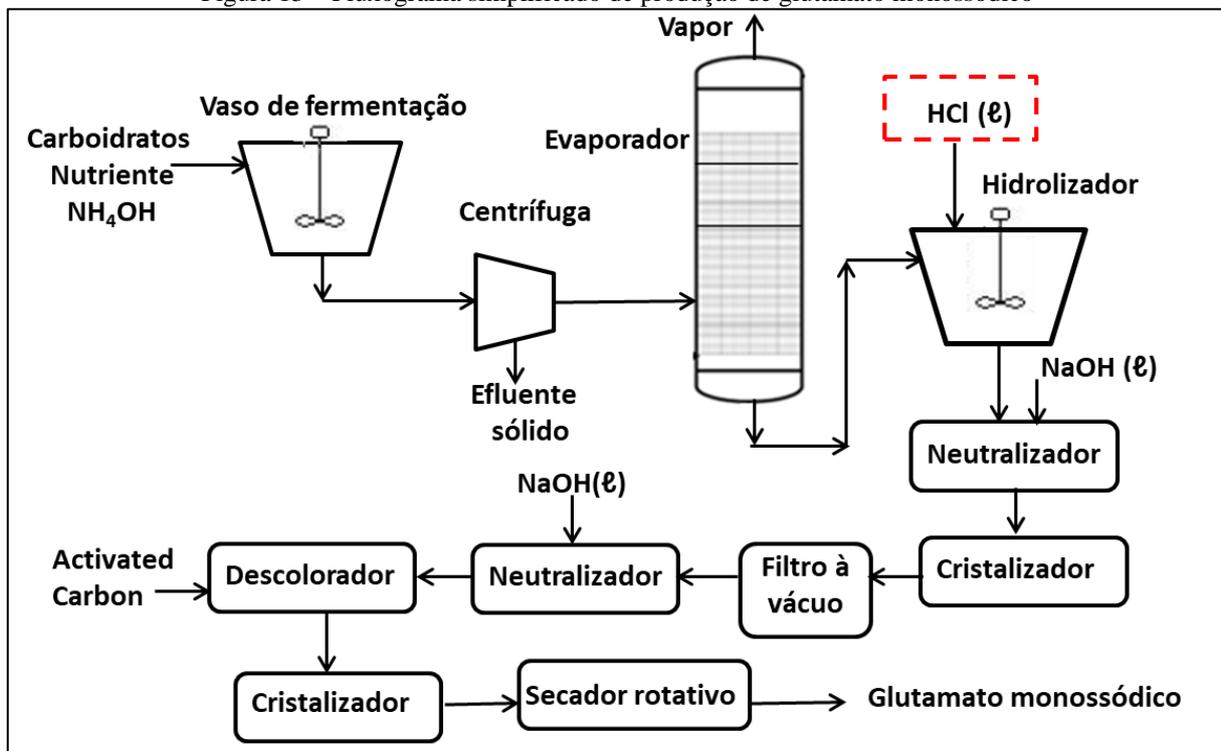
O processo de fermentação para a produção do glutamato monossódico, é representado pelo fluxograma simplificado da Figura 13, constando das seguintes etapas:

- a) concentração e preparação da matéria fermentativa.
- b) hidrólise com adição de hidróxido de sódio.
- c) acidificação com ácido clorídrico.

- d) Remoção dos ácidos inorgânicos formados pela ação do hidróxido com o ácido.
- e) cristalização, separação e purificação do ácido glutâmico formado.
- f) neutralização com hidróxido de sódio.
- g) desodorização.
- h) cristalização, centrifugação e secagem do produto final (27, 28).

No processo de obtenção do glutamato monossódico (Figura 13) verifica-se que o ácido clorídrico é adicionado ao hidrolisador visando formar o ácido glutâmico. Isto significa a necessidade da utilização do ácido clorídrico com alta pureza. Caso seja usado um ácido com impurezas é evidente que o glutamato monossódico irá incorporar esses contaminantes ao produto. Conseqüente o produto se constituirá um problema de saúde pública.

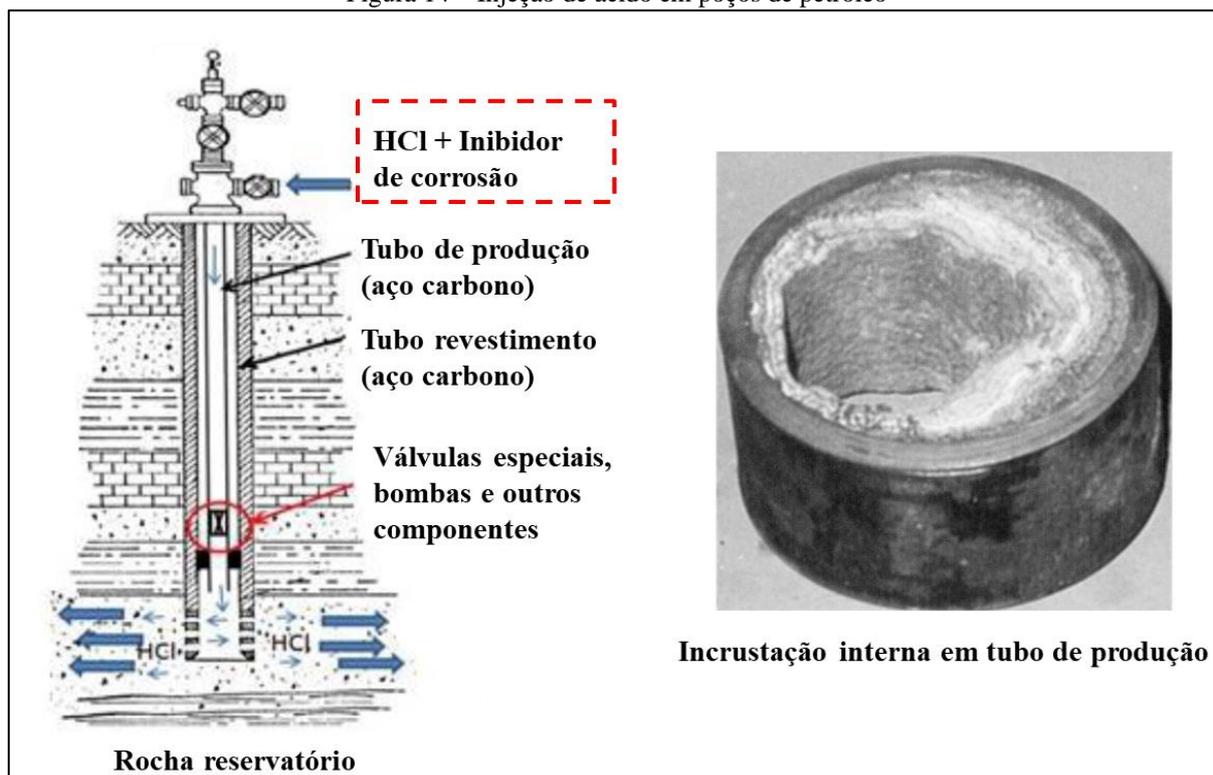
Figura 13 – Fluxograma simplificado de produção de glutamato monossódico



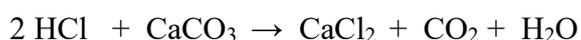
#### 4.2 AVALIAÇÃO DA ACIDIFICAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

A acidificação de poços de petróleo também denominada de estimulação ácida, compreende a injeção de ácido clorídrico (10 a 28%) na rocha reservatório, visando aumentar a produtividade do poço. Além disso, essa injeção também dissolve a incrustação interna nos tubos de produção de petróleo e gás natural. A injeção do ácido no poço e a incrustação interna nos tubos são mostradas na Figura 14.

Figura 14 – Injeção de ácido em poços de petróleo



A principal determinação deste processo é remover danos na formação de poços, promovendo a dissolução da rocha reservatório e conseqüentemente aumentando a permeabilidade da rocha à passagem do petróleo e do gás natural [32, 33]. O HCl é o mais utilizado nas acidificações devido à sua facilidade de dissolver rochas carbonáticas, como o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) e a dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). A formação dos sais solúveis ( $\text{CaCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2$ ) ocorre quando o HCl penetra na rocha reservatório conforme mostram as reações:



A injeção do ácido clorídrico é feita pelo tubo de produção e conexões que são de aço carbono (Figura 14), enquanto que outros equipamentos envolvidos na operação (válvulas, anéis, rotores de bombas especiais, etc.), geralmente são de aço inoxidável. Para evitar a corrosão destes materiais é fundamental a adição de um inibidor de corrosão, cuja função é evitar ou minimizar o ataque acentuado do ácido clorídrico aos materiais metálicos.

Um poço de petróleo vale milhares de dólares e o dano à permeabilidade da rocha reservatório pode significar na perda total do poço, ou seja, a perda da produção. Por outro lado, caso ocorra à corrosão das tubulações e equipamentos envolvidos o custo também é muito elevado. Os equipamentos

podem ser trocados ou recuperados, mas na maioria dos casos, o dano à rocha reservatório, a recuperação do poço é irrecuperável.

Diante deste cenário catastrófico é fundamental a utilização de um ácido clorídrico que atenda uma especificação e que não venha causar um dano na produção de petróleo ou na corrosão dos equipamentos. Desta forma, é fundamental que os teores máximos de ferro, sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e organoclorados não ultrapassem os valores apresentados na Tabela 5.

Os íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  presentes no ácido clorídrico podem reagir com os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  das águas de produção de petróleo e precipitar os respectivos sulfatos ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ) e fosfatos [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ], pois são insolúveis e podem ocluir e tamponar o fluxo de fluidos.

De acordo com a literatura, os ensaios laboratoriais realizados com corpos de prova de aço carbono e com adições de íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e cloro livre ( $\text{Cl}_2$ ) no ácido clorídrico de alta pureza, concluem que tais substâncias podem afetar o desempenho da proteção exercida por inibidores de corrosão [34-36].

Tabela 5 - Concentrações máximas de contaminantes que podem estar presentes em solução de ácido clorídrico para operações de acidificação em poços de petróleo

<i>Concentrações máximas de contaminantes (%)</i>	<i>Valor</i>
Ferro como Fe total	0.002
Cloro ( $\text{Cl}_2$ )	0.0005
Organoclorado	0.0005
Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	0.005
Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	0.002

## 5 EXEMPLOS DE EXPERIMENTOS QUE MOSTRAM A INFLUÊNCIA DO CONTAMINANTE EXISTENTE NO ÁCIDO CLORÍDRICO

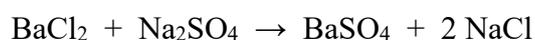
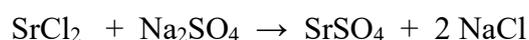
Visando demonstrar que algumas contaminações presentes no ácido clorídrico podem, direta ou indiretamente, contaminar o processo ou o produto foram desenvolvidos experimentos laboratoriais com essa finalidade.

### 5.1 PRECIPITAÇÃO DE SULFATO DE BÁRIO E SULFATO DE ESTRÔNCIO EM ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO CONTENDO ÍONS $\text{Ba}^{2+}$ E $\text{Sr}^{2+}$

Este experimento simples procura demonstrar que a acidificação de um poço de petróleo com ácido clorídrico pode se tornar um problema referente às incrustações ou às deposições insolúveis quando o ácido clorídrico contaminado com sulfato encontra uma água produzida de petróleo contendo íons  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ .

A simulação da água produzida em campo petrolífero para testes laboratoriais é considerada como uma solução salina contendo 20% em massa de NaCl, 200 mg/L de SrCl<sub>2</sub> e 100 mg/L de BaCl<sub>2</sub> representando, respectivamente, 110 mg/L de Sr<sup>2+</sup> e 66 mg/L de Ba<sup>2+</sup>.

Três soluções de 15% (em massa) de ácido clorídrico de alta pureza foram preparadas. A primeira sem sulfato, a segunda com adição 400 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e a terceira com adição 800 mg/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em seguida, foram vertidos 10 mL de cada solução ácida em três tubos de ensaio contendo 10 mL da água produzida de petróleo contendo íons Ba<sup>2+</sup> e Sr<sup>2+</sup>. Verificou-se que no primeiro tubo não ocorreu a formação de precipitado, enquanto nos outros dois houve uma precipitação intensa de cor branca, devido a formação de sulfato de estrôncio e sulfato de bário, representada pelas reações:



Conclui-se que a formação de sulfatos insolúveis pode comprometer a operação de acidificação.

## 5.2 AVALIAÇÃO DA AÇÃO DOS ÍONS FÉRRICOS PRESENTES NO ÁCIDO CLORÍDRICO USADOS NA ACIDIFICAÇÃO DE UM POÇO DE PETRÓLEO OU NA DECAPAGEM DE AÇO CARBONO

O ensaio consta da imersão total de corpos de prova de aço carbono (dimensões: 45 x 15 x 1.2mm) em recipiente de vidro (Figura 15), a temperatura de 65°C, durante 1 h em solução a 15% em massa de ácido clorídrico contendo 100, 500, 1.000 e 5.000 mg/L de Fe<sup>3+</sup> e adições de 300, 500 e 1.000 mg/L de inibidor de corrosão. O inibidor de corrosão utilizado nesses ensaios é uma mistura de 70% em massa de álcool propargílico, 20% em massa de aminas de alto peso molecular e 10% em massa de solvente. A taxa de corrosão é calculada através da perda de massa dos corpos de prova antes e depois do ensaio.

Figura 15 - Ensaio de perda de massa por imersão de corpos de prova de aço carbono em solução de ácido clorídrico a 15% em peso



Três cupons foram utilizados para verificar a reprodutibilidade dos resultados. A taxa de corrosão (CR) foi definida pelas seguintes expressões:

$$\text{Corrosion rate} = \text{CR} = (W_o - W_i)/S \cdot h \text{ (mg/cm}^2 \cdot \text{h)}.$$

Onde:  $W_o$  e  $W_i$  são as perdas de massa em ausência e presença do inibidor de corrosão.

Os resultados laboratoriais mostrados na Tabela 6 demonstram que o íon férrico interfere na ação protetora exercida pela mistura de inibidores de corrosão, aumentando a perda de massa do aço carbono, ou seja, diminuindo a eficiência do inibidor. O inibidor de corrosão reduz o ataque ácido, entretanto não impede o ataque de agentes oxidantes como é o caso dos íons férricos presentes na solução ácida. O experimento também demonstra que a presença de íons férricos no ácido clorídrico pode atuar como um oxidante reduzindo a eficiência do inibidor de corrosão e podendo, em tese, comprometer a acidificação do poço de petróleo.

Tabela 6 - Resultados dos testes de perda de massa de cupons de aço carbono em 15% em peso de HCl a 65 °C, com adição de inibidor de corrosão (70% em peso de álcool propargílico, 20% em peso de aminas de alto peso molecular e 10% em peso de aminas de baixo peso molecular e 10% em peso de aminas de alto peso molecular). solvente)

Concentração de inibidor de corrosão (mg/L)	Perda de massa, mg/cm <sup>2</sup> .h				
	Concentração de íons férricos, Fe <sup>3+</sup> , mg/L				
	0	100	500	1000	5000
300	0.50	0.55	0.80	3.10	7.50
500	0.30	0.40	0.70	2.55	6.85
1000	0.25	0.35	0.55	1.50	5.45

### 5.3 AVALIAÇÃO DA AÇÃO CLORO PRESENTE NO ÁCIDO CLORÍDRICO USADOS NA ACIDIFICAÇÃO DE UM POÇO DE PETRÓLEO OU NA DECAPAGEM DE AÇO CARBONO

O ensaio consta da imersão total de corpos de prova de aço carbono (dimensões: 45 x 15 x 1.2mm) em recipiente de vidro (Figura 15), a temperatura de 60°C, durante 1 h em solução a 10 a 15% em massa de ácido clorídrico contendo 100, 500, 1.000 e 1.500 mg/L de cloro (Cl<sub>2</sub>) e adição 1.000 mg/L de inibidor de corrosão. O inibidor de corrosão utilizado nesses ensaios é o álcool propargílico. O cloro foi adicionado ao ácido clorídrico sob a forma de hipoclorito de cálcio.

A taxa de corrosão foi calculada através da perda de massa dos corpos de prova antes e depois do ensaio.

Os resultados laboratoriais apresentados na Tabela 7 atestam que o cloro (Cl<sub>2</sub>) interfere na ação protetora exercida pelo inibidor de corrosão, aumentando a perda de massa do aço carbono, ou seja, diminuindo a eficiência do inibidor. Tais fatos estão alicerçados nos estudos realizados por vários pesquisadores.

Tabela 7- Resultados dos testes de perda de massa de cupons de aço carbono em 10 a 15% em peso de HCl a 60 °C, com adição de inibidor de corrosão (álcool propargílico)

Concentração de cloro (Cl <sub>2</sub> ), mg/L	Perda de massa, mg/cm <sup>2</sup> .h	
	10% HCl	15% HCl
0	0.478	0.595
100	0.585	0.778
500	0.703	0.790
1000	0.748	1.033
1500	0.854	1.683

A literatura referenciada mostra que os inibidores de corrosão à base de álcool propargílico apresentaram excelente desempenho na proteção do aço carbono em soluções de ácido clorídrico em todas as combinações de concentração e temperatura [37-39].

A capacidade de proteção contra corrosão baseia-se na boa capacidade de adsorção das moléculas de álcool propargílico pelo aço carbono que está ligado aos seus  $\pi$ -elétrons, que interagem com superfícies metálicas e, conseqüentemente, formam ligações triplas, HC≡C-CH-OH [40]. Entretanto, outras teorias demonstram que as moléculas de álcool propargílico polimerizam sobre o aço carbono e formam um filme e/ou um revestimento adsorvido impedindo a ação corrosiva das soluções de ácido clorídrico [41].

Pode-se concluir que certos níveis de cloro no ácido clorídrico causam problemas na proteção anticorrosiva dos equipamentos referentes às operações de acidificação em poços de petróleo.

## 6 CONCLUSÕES

Com base no estudo conclui-se que:

- É necessário o desenvolvimento de uma consciência técnica crítica que deve ser construída na sociedade, principalmente, na Universidade, visando o entendimento das rotas industriais e as possíveis agregações de contaminantes durante o processamento industrial.
- É fundamental que a formação da consciência técnica crítica possa determinar com base na garantia de qualidade o uso correto de soluções de ácido clorídrico nos diversos segmentos industriais.
- É importante que sejam fixados critérios gerais e específicos de qualidade, culminando com uma responsabilidade que unir o fabricante do ácido, o fabricante do produto intermediário e, finalmente o cliente final.
- Os ensaios laboratoriais mostraram que alguns contaminantes presentes em ácido clorídrico utilizados em operações de acidificações podem acarretar problemas de incrustação ou de corrosão impedindo ou restringindo a ação protetiva exercida pelos inibidores de corrosão em meio ácido.
- Finalmente, é importante reforçar o uso de ácido clorídrico proveniente do processo sintético, ou seja, de alta pureza, na obtenção de produtos alimentícios e farmacêuticos.

## REFERÊNCIAS

- [1] SALAGER, J. L., MARQUEZ, R., BULLON, J. & FORGIARINI, A. (2022). Formulation in surfactant systems: from-Winsor-to-HLDN. Encyclopedia, 2 (2), 778-839. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia2020054>.
- [2] MAKRA, L. (2019). Anthropogenic air pollution in ancient times. In Toxicology in Antiquity, 267-287. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815339-0.00018-4>.
- [3] AFRIN, S. & GUPTA, V. (2020). Pharmaceutical formulation. <https://europepmc.org/article/NBK/nbk562239>.
- [4] PAREZANOVIĆ, G. Š., LALIC-POPOVIC, M., GOLOCORBIN-KON, S., VASOVIC, V., MILIJAŠEVIĆ, B., AL-SALAMI, H. & MIKOV, M. (2019). Environmental transformation of pharmaceutical formulations: a scientific review. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 77, 155-161. <https://doi.org/10.1007/s00244-019-00630-z>.
- [5] HONIKEL, K. O. (2008). The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. Meat Science, 78, 1-2, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.05.030>.
- [6] SINDELAR, J. J. & MILKOWSKI, A. L. (2011). Sodium nitrite in processed meat and poultry meats: a review of curing and examining the risk/benefit of its use. American Meat Science Association White Paper Series, 3, 1-14. <http://www.meatscience.org/SodiumNitriteReview.aspx>.
- [7] MAINIER, F. B., BARROS, E. F., MAINIER, R. J. and TORRES, L. (2022). Sodium nitrite as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated oilfield produced water system, Current Topics in Electrochemistry, Vol. 24, 51–56. [http://www.researchtrends.net/tia/title\\_issue.asp?id=19&in=0&vn=24&type=3](http://www.researchtrends.net/tia/title_issue.asp?id=19&in=0&vn=24&type=3).
- [8] LANDES, D. S. (2003). The unbound Prometheus: technological change and industrial development in Western Europe from 1750 to the present. Cambridge: Cambridge University Press, 590.
- [9] REED, P. (2008). Acid towers and the control of chemical pollution 1823–1876. Transactions of the Newcomen Society, 78 (1), 99-126. <https://doi.org/10.1179/175035208X258310>.
- [10] LEFOND, S. J. (2012). Handbook of world salt resources. Springer Science & Business Media.
- [11] HUSSAIN, S. A., FENG-QING, H., YUNQI, M., KHAN, H., JIAN, Y., HUSSAIN, G. & WIDORY, D. (2021). An overview of Pakistan rock salt resources and their chemical characterization. Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research Series A: Physical Sciences, 64 (2), 137-148.
- [12] LOGANATHAN, P., NAIDU, G. & VIGNESWARAN, S. (2017). Mining valuable minerals from seawater: a critical review. Environmental Science: Water Research & Technology, 3 (1), 37-53. <https://doi.org/10.1039/c6ew00268d>.
- [13] SUMADA, K. & DEWATI, R. (2018). Improvement of seawater salt quality by hydro-extraction and re-crystallization methods. In Journal of Physics: Conference Series (Vol. 953, No. 1, p. 012214). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/953/1/012214>.
- [14] HIGNETT, T. P. (Ed.). (2013). Fertilizer manual (Vol. 15). Springer Science & Business Media.
- [15] PATEL, H. J. (2023). Handbook for Chemical Process Industries. CRC Press.

- [16] GARRETT, D. E. (2012). Potash: deposits, processing, properties and uses. Springer Science & Business Media.
- [17] MCEACHERN, R., WIST, W. & LEHR, J. H. (2009). Water softening with potassium chloride: process, health, and environmental benefits. John Wiley & Sons.
- [18] STRINGER, R. & JOHNSTON, P. (2001). Chlorine and the environment: an overview of the chlorine industry. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- [19] ACID HYDROCHLORIC (2001). Chemicals Economics Handbook. SRI international, 733-4000.
- [20] YUE, Z., XIAOQU, Q., YUNJU, G. & YUHUI, W. (2014). Synthetic hydrochloric acid production and energy consumption process monitoring system. In: 2014 IEEE Workshop on Advanced Research and Technology in Industry Applications (WARTIA), 472-475). IEEE.
- [21] SYALOM, M. N., DANUWIJAYA, F. A., RUSULLY, L. M. I. & ARADHEA, M. A. T. (2024). Maximizing chlorobenzene product yield by modifying the benzene chlorination process. Journal of Chemical Engineering Research Progress, 1 (1), 1-10. <https://doi.org/10.9767/jcerp.20097>.
- [22] MORRISON, R. D. & MURPHY, B. L. (2015). Chlorinated Solvents: A Forensic Evaluation. Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.
- [23] RAMAMOORTHY, S. & RAMAMOORTHY, S. (1997). Chlorinated organic compounds in the environment: regulatory and monitoring assessment. CRC press.
- [24] DAI, C., ZHOU, Y., PENG, H., HUANG, S., QIN, P., Zhang, J., ... & ZHANG, X. (2018). Current progress in remediation of chlorinated volatile organic compounds: A review. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 62, 106-119. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.049>.
- [25] MEISSNER, E. & MILCHERT, E. (2003). Kinetics of tetrachloromethane fluorination by hydrogen fluoride in the presence of antimony pentachloride. Journal of Fluorine Chemistry, 119(1), 89-95. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00241-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00241-5).
- [26] WATER, H. C (2019). MATERIAL SAFETY DATA SHEET (MSDS) Hydrochloric acid. Itthad Chemicals Limited.
- [27] MUSTAFA, A., MISAILIDIS, N. & PETRIDES, D. (2020). Production of monosodium glutamate (MSG) modeling and evaluation with SuperPro Designer®. Intelligen, Inc.
- [28] SÁNCHEZ, A. P. (2021). Evaluación técnico-económica del proceso de producción de glutamato monosódico por la ruta fermentativa utilizando bagazo de caña de azúcar. Revista EIA, 18(36), 36014. <https://doi.org/10.24050/reia.v18i36.1489>.
- [29] WONG, D. W. (2018). Mechanism and theory in food chemistry, Second Edition, Springer International, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-50766-8>.
- [30] WALKER, R. & LUPIEN, J. R. (2000). The safety evaluation of monosodium glutamate. The Journal of Nutrition, 130 (4), 1049S-1052S. <https://doi.org/10.1093/jn/130.4.1049S>.
- [31] ROGERS, M. D. (2016). Monosodium glutamate is not likely to be genotoxic. Food and chemical toxicology, 94, 260-261. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2016.05.001>.

[32] ECONOMIDES, M. J. & NOLTE, K. G. (1989). Reservoir stimulation. Third Edition, Prentice Hall. Englewood Cliffs, NJ, USA:

[33] FINK, J. K. (2003). Oil field chemicals. Massachusetts, USA: Gulf Professional Publishing.

[34] MAINIER, F. B., DE FREITAS, A. E. R. & GONÇALVES, M. V. S. (2020). Corrosion inhibition effect of thiourea on mild steel in hydrochloric acid contaminated with chlorine. International Journal of Advances in Engineering & Technology, 13 (3), 72-79.

[35] MAINIER, F. B., FREITAS, A. E. R., FIGUEIREDO, A. A. M., & TEOBALDO SILVA, T. (2016). Reduction of the protective action of corrosion inhibitors for carbon steel in acidification by using hydrochloric acid contaminated with chlorine. Journal of Materials Science and Engineering A, 6 (9-10), 260-269. <https://doi.org/10.17265/2161-6213/2016.9-10.004>.

[36] NANI, B. F. (2016). Comportamento do inibidor de corrosão álcool propargílico em solução de ácido clorídrico contendo íon férrico. Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense. (In Portuguese).

[37] YU, Q., JIANG, X., ZHOU, L., LIAO, Y., DUAN, M., WANG, H. & PU, Q. (2014). Synthesis and anticorrosion for X70 steel of propynol derivatives in acid medium. Journal of Materials and Environmental Science, 5, 13-32.

[38] PATI, B. B., CHATTERJEE, P., SINGH, T. B. & SINGH, D. D. N. (1990). Effect of propargyl alcohol on corrosion and hydrogenation of steel in hydrochloric acid solution. Corrosion, 46 (5), 354-359. <https://doi.org/10.5006/1.3585116>.

[39] JAYAPERUMAL, D. J. M. C. (2010). Effects of alcohol-based inhibitors on corrosion of mild steel in hydrochloric acid. Materials Chemistry and Physics, 119 (3), 478-484. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.09.028>.

[40] FENG, Y., SIOW, K. S., TEO, W. K. & HSIEH, A. K. (1999). The synergistic effects of propargyl alcohol and potassium iodide on the inhibition of mild steel in 0.5 M sulfuric acid solution. Corrosion Science, 41 (5), 829-852. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00144-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00144-9).

[41] AVDEEV, Y. G., ANFILOV, K. L. & KUZNETSOV, Y. I. (2022). Some aspects of the mechanism of steel protection in hydrochloric acid solutions by propargyl alcohol. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 11 (2), 577-593.