

CENTRO UNIVERSITÁRIO CAMPO LIMPO PAULISTA
QUÍMICA BACHARELADO

LUANA CAROLINA RAMALHO

**A IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA APLICADA EM PROCESSOS
DE DECAPAGEM COM ÁCIDO CLORÍDRICO EM AÇO
CARBONO E TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS NA
INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

CAMPO LIMPO PAULISTA

2023

LUANA CAROLINA RAMALHO

**A IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA APLICADA EM PROCESSOS
DE DECAPAGEM COM ÁCIDO CLORÍDRICO EM AÇO
CARBONO E TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS NA
INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Centro Universitário Campo Limpo Paulista para
conclusão do curso de Química Bacharelado sob a
orientação do Prof. Dr. Edison Franco Junior.

CAMPO LIMPO PAULISTA

2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois sem ele não teria chegado aqui.

Também agradeço à minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio incondicional, incentivo e compreensão que me deram ao longo dos anos. O apoio de vocês foi essencial para minha realização acadêmica.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Edison, por sua orientação, paciência ao longo deste processo. Suas orientações e críticas foram fundamentais para a qualidade deste trabalho.

Aos meus colegas de classe e amigos que estiveram comigo durante esse período, obrigado por compartilharem ideias, apoio moral e ajudarem a tornar esta jornada mais significativa e leve.

Agradeço também aos meus professores, por toda dedicação ao ensino e à pesquisa que contribuíram significativamente para o meu crescimento acadêmico.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho e finalização deste curso, mesmo que não tenham sido mencionados aqui. Sua influência positiva não passou despercebida.

Este trabalho não é apenas o resultado de meu esforço individual, mas sim de uma comunidade de apoio que me cercou ao longo dessa jornada. Aqui expresso minha sincera gratidão a todos que contribuíram para o sucesso deste trabalho que representa o culminar de anos de estudo e dedicação.

“Não posso dar a nenhum cientista de qualquer idade melhor conselho do que este: a intensidade da convicção de que uma hipótese é verdadeira não tem nenhuma relação com se é ou não verdadeira”

Peter Medawar

RESUMO

A corrosão é um assunto de interesse para comunidades de pesquisa interdisciplinares, combinando campos de ciência de materiais, química, física, metalurgia e engenharia química. Para compreender os mecanismos de corrosão e a função dos inibidores de corrosão, é necessário descrever as reações nas interfaces entre o eletrólito corrosivo e a superfície do aço, principalmente nos estágios iniciais do processo de corrosão. Naturalmente, estas reações são fortemente afetadas pela natureza e propriedades das superfícies do aço, no entanto, verifica-se que a maioria das investigações recentes sobre corrosão e inibição de corrosão estão limitadas a testes eletroquímicos, com análise ex situ dos aços tratados (análise pós-exposição). A decapagem ácida com ácido clorídrico (HCl) é o processo químico mais utilizado para remover óxidos de ferro da superfície do metal sem qualquer ataque significativo ao próprio aço. O banho de decapagem ácida contém principalmente cloreto ferroso (FeCl_2) produzido pela reação entre o aço e o ácido clorídrico livre. Este estudo também analisa as possibilidades de recuperação das águas de decapagem do carbono e do aço galvanizado.

Palavras-chave: Galvanização por imersão a quente; Ácido clorídrico; Decapagem de aço carbono

ABSTRACT

Corrosion is a subject of interest to interdisciplinary research communities, combining fields of materials science, chemistry, physics, metallurgy and chemical engineering. To understand the mechanisms of corrosion and the function of corrosion inhibitors, it is necessary to describe the reactions at the interfaces between the corrosive electrolyte and the steel surface, especially in the initial stages of the corrosion process. Naturally, these reactions are strongly affected by the nature and properties of the steel surfaces, however, it appears that most recent investigations into corrosion and corrosion inhibition are limited to electrochemical tests, with ex situ analysis of the treated steels (post analysis). - -exhibition). Acid pickling with hydrochloric acid (HCl) is the most commonly used chemical process to remove iron oxides from the metal surface without any significant attack on the steel itself. The acid pickling bath mainly contains ferrous chloride (FeCl_2) produced by the occurrence between steel and free hydrochloric acid. This study also analyzes the possibilities for recovering water from carbon pickling and galvanized steel.

Keywords: Hot dip galvanizing; Hydrochloric acid; Carbon steel pickling.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
JUSTIFICATIVA	14
OBJETIVOS	15
GERAL 15	
ESPECÍFICOS	15
METODOLOGIA	16
CAPÍTULO 1 – INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA	17
1.1. <i>Histórico mundial</i>	17
1.2. <i>Principais metais utilizados</i>	17
1.2.1. Aço	18
1.2.2. Alumínio	18
1.2.3. Magnésio	19
1.2.4. Ferro fundido	19
1.2.5. Cobre	20
1.2.6. Titânio	20
1.3. <i>Relevância da decapagem na indústria automobilística</i>	21
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. <i>Corrosão</i>	22
2.2. <i>Formas de corrosão</i>	22
2.1.1. <i>Eletroquímica</i>	23
2.1.1.1. <i>Reatividade dos metais</i>	24
2.1.1.2. <i>As Leis de Faraday:</i>	26
2.3. <i>Aço carbono</i>	27
CAPÍTULO 3 – PROCESSO DE DECAPAGEM ÁCIDA	29
3.1. <i>Galvanização</i>	29
3.2. <i>Princípios da decapagem ácida</i>	29
3.3. <i>Decapagem com ácido clorídrico</i>	31
3.3.1. <i>Volatilidade ácida</i>	34
3.3.2. <i>Inibidores de Ácido (Passivadores)</i>	34
CAPÍTULO 4 – SEGURANÇA E SUSTENTABILIDADE – TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA DECAPAGEM	36
4.1. <i>Soluções tecnológicas para reutilizar ou reciclar soluções usadas na decapagem com HCl</i>	36
4.1.1. <i>Produção de cloreto férrico</i>	37

4.1.2. Recuperação de ácido clorídrico livre e outros subprodutos para operação de decapagem.....	37
4.1.3. Tecnologias seletivas de recuperação de metal.....	40
CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificações da corrosão segundo sua morfologia (PUC, 2022).....	23
Figura 3: Barras de aço carbono (Disponível em: https://casadoacobrasil.com.br/aco-carbono/)	27
Figura 4: Imersão da peça em tanque para decapagem (Disponível em: https://www.vipsolucoes.com.br/decapagem-acido-cloridrico.html).....	30
Figura 5: Mecanismo de remoção de escamas com ácido. (a) Escala de alta temperatura e (b) Escala de baixa temperatura (STALEY, 1926b)	33

LISTA DE ABREVIATURAS

PIB	Produto Interno Bruto
USP	Universidade de São Paulo
OICA	Organização Internacional de Construtoras de Automóveis
WCO	World Corrosion Organization
UE	União Europeia
DD	Diálise por difusão
CENIM-CSIC	Centro Nacional de Pesquisas Metalúrgicas do Conselho Superior de Pesquisas Metalúrgicas

LISTA DE SÍMBOLOS

<	maior que
>	menor que
g	gramas
l	litros
Er°	potencial padrão de redução
V	volts
HNO ₃	ácido nítrico
HCl	ácido clorídrico
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
Ag	prata
e ⁻	elétron
Fe	ferro
F	Faraday,
N	número de Avogadro
Mn	Manganês
Si	Silício
P	Fósforo
S	Enxofre
C	Carbono
°C	graus Celsius

FeO	óxido de ferro II
Fe ₃ O ₄	óxido de ferro (II,III)
Fe ₂ O ₃	óxido de ferro (III)
H ₂ O	óxido de dihidrogênio (água)
H ₂	gás hidrogênio
FeCl ₂	cloreto de ferro II
Cl ₂	gás cloro
FeCl ₃	cloreto de ferro III
FeSO ₄	sulfato de ferro ii

INTRODUÇÃO

O alto custo da corrosão afeta inúmeras indústrias, aplicações domésticas e setores públicos em todo o mundo e destaca a necessidade de melhores medidas contra a corrosão. A inibição eficaz da corrosão tem um elevado valor económico, uma vez que se estima que o custo anual da corrosão atinja 3-4% do PIB nos países desenvolvidos. (Renner, F. U. et al)

Só nas indústrias do petróleo, do gás e da química, a corrosão é uma das tarefas mais desafiantes e presume-se que que custa 170 bilhões de dólares por ano. Não é apenas o elevado custo da corrosão, mas também os riscos para a saúde e o ambiente associados à potencial falha dos equipamentos, que impulsionaram o desenvolvimento de materiais resistentes à corrosão e de corrosão melhorada. estratégias de mitigação em todo o mundo. (Barmatov, E., et al; Song F. M., et al.)

O processo de decapagem ácida é uma parte importante do acabamento processos. Tem como objetivo eliminar impurezas e a película de óxido na superfície do metal que se formam durante a laminação a quente do aço. No processo de decapagem, ácidos inorgânicos, particularmente ácido clorídrico (Li et al., 2005), ácido sulfúrico (Quraishi e Rawat, 2001), ácido fluorídrico (Li et al., 2005) ou uma mistura de ácidos (Lindell e Pettersson, 2010), têm sido amplamente utilizados como licor de decapagem. Dentre todos os ácidos, o ácido clorídrico tem sido preferencialmente escolhido para produção de aço, considerado mais ambientalmente seguro do que ácido nítrico e ácido fosfórico pois não libera águas residuais enriquecidas com nitrogênio e fósforo (Agrawal e Sahu,2009).

Li et al. (2005, 2008) estudaram o processo de decapagem para aço inoxidável usando ácido sulfúrico e ácido clorídrico, e concluíram que o ácido clorídrico exibiu uma maior eficiência de remoção comparado ao exibido pelo ácido sulfúrico. Yue et al. (2016) investigou a decapagem de aço inoxidável ferrítico usando ácidos diferentes. Seus resultados demonstraram que o uso de cloridrato ácido oferece vantagens únicas, incluindo menos poluição, baixo custo de recuperação de resíduos ácidos e alta eficiência de remoção.

JUSTIFICATIVA

Os metais possuem a tendência em liberar elétrons para se estabilizarem eletronicamente, por isso combinam-se facilmente com espécies oxidantes – por exemplo, o oxigênio –, estas espécies oxidantes, portanto, reagem com o metal de modo a ser corroído. (ATKINS, 2011)

A decapagem é um processo fundamental para remover oxidações, crostas de laminações, excesso de solda e, sobretudo, para promover certa “limpeza” em peças estocadas por um longo período. Para a remoção da carepa ou de outras impurezas são utilizadas soluções de ácido clorídrico, sulfúrico e, em menor escala ácido fosfórico. Tais processos são intitulados por decapagem química. Como a temperatura, o tipo de ácido e a concentração são fatores indispensáveis no processo, levando em consideração que a remoção manual ou mecânica dispõe de muito tempo, a melhor alternativa adotada em processos industriais consiste na decapagem ácida. Esse processo também gera resíduos químicos com importância de tratamento para o meio ambiente, com isso, a abordagem desse assunto torna-se conveniente a diversas áreas.

Durante o período de estágio desta presente pesquisadora na área de tratamento de peças e carroceria de automóveis, despertou-se o interesse de ampliar os estudos relacionados a importância da Química no processo industrial de decapagem na indústria automobilística. Este trabalho visa contribuir para que outros estudantes encontrem suporte teórico e conheçam aplicações práticas atreladas ao processo de decapagem.

OBJETIVOS

Nas literaturas, observam-se diversos materiais relacionados ao tratamento de superfícies, no entanto, o número de materiais de pesquisa disponíveis que associam estes conceitos com aplicações práticas direcionadas ao tratamento de superfícies e resíduos gerados envolvendo a indústria automobilística são restritos. Portanto, o objetivo deste trabalho consiste em apresentar aspectos técnicos e científicos sobre o tratamento de superfície dos principais artigos científicos para compreensão do processo de tratamento em peças automobilísticas de aço carbono.

GERAL

Analisar o processo químico na decapagem, as reações químicas que ocorrem durante o processo, atribuiremos a sua importância na indústria automobilística e por fim relacionar esse processo com a sustentabilidade destacando o tratamento dos resíduos gerados das soluções ácidas após a decapagem.

ESPECÍFICOS

- Compreender o processo de decapagem ácida em aço carbono;
- Conhecer o histórico indústria automobilística;
- Entender pela prática como o processo é realizado;
- Realizar uma revisão bibliográfica da produção científica existente sobre decapagem ácida em aço carbono.

METODOLOGIA

A metodologia apresentada constitui-se de uma pesquisa descritiva e exploratória, a partir de artigos científicos, teses e livros, a pesquisa foi realizada no período de 22 de agosto à 10 de novembro de 2023. A base de dados que compõe a pesquisa se encontra no google acadêmico, teses USP e outras fontes específicas com estudos de 1900 até 2023.

O estudo foi desenvolvido utilizando a metodologia qualitativa e o procedimento nominado por Antonio Carlos Gil como pesquisa bibliográfica e documental. (GIL, 2002)

Utilizaremos análises de documentos, pesquisa de campo e revisão bibliográfica, análise documental em livros, sites, relatórios e artigos.

CAPÍTULO 1 – INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA

1.1.Histórico mundial

A indústria automobilística é a indústria envolvida com o projeto, desenvolvimento, fabricação, publicidade e a venda de veículos de automóveis. Em 2006, mais de 69 milhões de veículos, incluindo automóveis e veículos comerciais, foram produzidos no mundo. Em 2006, mais de 16 milhões de automóveis foram vendidos nos Estados Unidos, mais de 15 milhões na Europa Ocidental e cerca de 7 milhões na China. Em 2007 vem sendo observada uma estagnação nos mercados da América do Norte, da Europa e do Japão, enquanto ocorre um crescimento nos mercados da América do Sul, especialmente do Brasil, e da Ásia, na Coreia do Sul e na Índia. (OICA, 2005-2006)

A indústria de automóveis produz automóveis para auxiliar no deslocamento e/ou transporte da população, de bens ou serviços. Atualmente os automóveis estão entre os bens de maior necessidade, expandindo sua relevância a diversos campos da natureza humana. Com o aumento da população mundial, a redução de custos de produção, a revolução dos materiais, e com técnicas de fabricação inovadoras, a frota de automóveis cresce a cada ano, um conjunto de problemas inimagináveis na época da criação do automóvel. A poluição, o barulho, os acidentes, os congestionamentos, são alguns dos problemas oriundos do número excessivo de automóveis nos centros urbanos.

1.2.Principais metais utilizados

A indústria automobilística constantemente passa por processo de desenvolvimento e evolução, com base nas necessidades de produzir automóveis mais leves, econômicos, seguros e menos poluentes, as montadoras passaram a investir em inovações tecnológicas com o propósito de fabricar veículos de alta performance, zelando pela segurança e economia.

Os metais constituem a maioria das estruturas e componentes de funcionamento existentes no automóvel e por este motivo é o mais utilizado nessa indústria. Sabe-se que os

materiais utilizados estão agrupados segundo a sua natureza em 4 categorias: metais, polímeros, cerâmicas e compósitos, entretanto os metais são utilizados em maior quantidade pela diversificação no mercado.

1.2.1. Aço

O aço é uma liga metálica composta por ferro e carbono, porém também podem ter em sua composição cromo, vanádio, magnésio e tungstênio. No qual permitem que o material fique macio, facilitando o processamento, possuem boas propriedades mecânicas e atendem de forma satisfatória os requisitos ligados à conformabilidade, resistência mecânica e corrosão. (ABNT, 2006)

Um de seus principais atributos é o seu baixo custo de fabricação em relação à outras ligas metálicas e a abundância das matérias-primas (minério de ferro e sucata), além da possibilidade da variação de propriedades mecânicas, para aços com diferentes composições químicas. Existe muitas opções para o consumidor de aço, pois os aços podem ser oferecidos com diferentes tratamentos térmicos, microestruturas, condições de conformação, geometria e acabamentos superficiais. (ABNT, 2006)

Com base na composição química os aços podem ser agrupados em três categorias principais: aços carbono, aços de baixa-liga e aços de alta-liga, os aços carbono são os mais produzidos mundialmente. Sua aplicação mostra uma enorme versatilidade, para indústria automobilística geralmente é fabricado o aço carbono não ligado, como exemplo temos as chapas para estampagem de carrocerias de veículos automotores. (ABNT, 2006)

1.2.2. Alumínio

O alumínio é utilizado na indústria por ser 40% menos denso que o aço, portanto ajuda a reduzir o consumo de combustível, é um material resistente e boa capacidade de absorção de energia na hora do impacto, tem bom desempenho e propriedade mecânica que lhe dão vantagem sobre o aço, possibilitando reduzir o peso do carro. Ele é utilizado para produzir painéis de carroceria, chassi, rodas e motores. (MARTENDAL, 2019)

Mesmo tendo título de segundo material mais utilizado, o alumínio acarreta alguns problemas ainda a serem resolvidos, devido a sua composição química o alumínio apresenta dificuldade na soldadura de diferentes componentes. (MARTENDAL, 2019)

Além disso em comparação ao aço, é um material mais difícil de se obter, contribuindo para o aumento do preço, tornando o alumínio mais caro, porém é um material que pode ser reciclado infinitamente e essa vantagem juntamente com a tecnologia, tornam o alumínio um forte candidato a ultrapassar o aço na indústria. (MARTENDAL, 2019)

1.2.3. Magnésio

Elemento mais leve de todos os metais usados na produção de ligas metálicas, é duro, tem elevada resistência a corrosão e é cerca de 1/3 mais leve que o alumínio, com 1,74g/cm³ o magnésio é o menos denso e o oitavo elemento mais comum no planeta. (FRIEDRICH, 2006)

Diferente do aço e do alumínio, o magnésio tem o desenvolvimento voltado para pequenas peças, porém essenciais componentes para a diminuição de peso, na substituição de componentes pesados, o magnésio apresenta propriedades que o tornam vantajoso. Por exemplo, a substituição de alumínio por magnésio na transmissão, reduz o peso cerca de 20% - 25%; sendo utilizado em cabeças de cilindro, estrutura do motor, coluna de direção, rodas, caixas de câmbio, painéis de instrumentos, volantes e entre outros componentes. (FRIEDRICH, 2006)

1.2.4. Ferro fundido

O ferro fundido é uma liga ternária composta por ferro, carbono (de 2% à 4%) e silício (de 1% a 3%) que é fabricado a partir do ferro gusa (produto imediato da fundição do minério de ferro com carvão e calcário num alto forno). (GUESSER, 2003)

Seu teor de carbono se comparado ao aço é muito maior conferindo um valor de dureza mais elevado ao material. Existem 4 tipos de ferros fundidos: Cinzento, Branco, Maleável e

Nodular. O ferro fundido é usado principalmente em blocos de motor, cabeçotes e outras partes do sistema de exaustão. Ele é escolhido por sua resistência e capacidade de suportar altas temperaturas. (GUESSER, 2003)

1.2.5. Cobre

O cobre é largamente empregado na indústria de geração e transmissão de energia elétrica devido à associação de duas propriedades marcantes, elevada condutividade elétrica e resistência à corrosão ($E^{\circ} = +0,34 \text{ V}$), o que justifica a extensa extração e beneficiamento de seus minérios. Devido às suas propriedades únicas, o cobre desempenha um papel crucial em diversas indústrias, contribuindo para a infraestrutura elétrica, eletrônica, de transporte e construção, entre outras. O cobre é utilizado em sistemas elétricos e eletrônicos do veículo, incluindo fiação, chicotes, bobinas de ignição e componentes de transmissão de dados. (SHAHID, 2019)

1.2.6. Titânio

O Titânio e suas ligas têm excelente resistência à corrosão em água do mar e em soluções aquosas de cloretos. A maior parte das ligas é resistente a uma grande variedade de meios oxidantes como HNO_3 e agentes redutores como HCl e H_2SO_4 , quando estes se encontram diluídos. O titânio é, ainda, resistente à maior parte dos ácidos orgânicos. (SANTOS 2017)

O titânio não é tóxico, mas apesar de fisiologicamente inerte, o pó é carcinogênico. Outra consequência importante da sua atoxicidade é a grande utilização deste metal e suas ligas como biomaterial, devido à excelente resistência à corrosão, alta força específica e biocompatibilidade. (SANTOS, 2017)

Embora seja mais caro do que outros metais, o titânio é usado em algumas aplicações automotivas devido à sua resistência à corrosão e ao seu baixo peso. Ele é encontrado principalmente em sistemas de escapamento, molas de válvulas e outros componentes de alta performance. (SANTOS, 2017)

1.3.Relevância da decapagem na indústria automobilística

A decapagem ácida é um processo crucial na indústria automotiva, utilizado para remover óxidos, escamas de ferrugem e outras impurezas das superfícies metálicas. Esse procedimento é fundamental para preparar as peças para tratamentos posteriores, como revestimentos e pintura, garantindo uma adesão adequada e durabilidade aos acabamentos. Além disso, a decapagem ácida também é vital para garantir a qualidade das soldas em componentes automotivos, pois elimina contaminantes que poderiam comprometer a integridade estrutural dos veículos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corrosão

Corrosão é definida como uma reação química ou eletroquímica em materiais, comumente metais e ligas, podendo ser um processo interno ou envolvendo um ambiente em que o material se encontra, promovendo uma deterioração de suas propriedades. (YANG, 2008)

A corrosão pode ser classificada de maneira geral em: galvanostática, puntiforme ou pite, por placas, intergranular, intragranular, influenciada por microrganismos, por erosão, por *stress corrosion cracking* (corrosão sob tensão) e por fadiga. (YANG, 2008).

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações que, geralmente, se passam na superfície de contato entre o metal e o meio corrosivo. Considerando como oxirredução todas as reações químicas que consistem na cessão ou recepção de elétrons, pode-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância ou oxidante existente no meio corrosivo. (YANG, 2008)

2.2. Formas de corrosão

As formas de corrosão são definidas principalmente pela aparência da superfície corroída, os fatores utilizados para essa classificação são: (PUC, 2022)

- Causas ou mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica ou por correntes de fuga, galvânica, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização por hidrogênio, microbiológica, entre outras;
- Fatores mecânicos: corrosão sob tensão, corrosão sob fadiga, corrosão por atrito, corrosão associada à erosão;
- Meio corrosivo: corrosão atmosférica, corrosão pelo solo, corrosão induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos.

A prevenção da corrosão é fundamental para proteger materiais e estruturas. Isso inclui o uso de revestimentos protetores, seleção adequada de materiais, controle de ambientes corrosivos, técnicas de inibição de corrosão e manutenção regular. De acordo com World Corrosion Organization (WCO), a corrosão é um desafio contínuo em várias indústrias, desde a construção civil até a indústria química e de petróleo, e requer atenção cuidadosa para evitar danos e falhas.

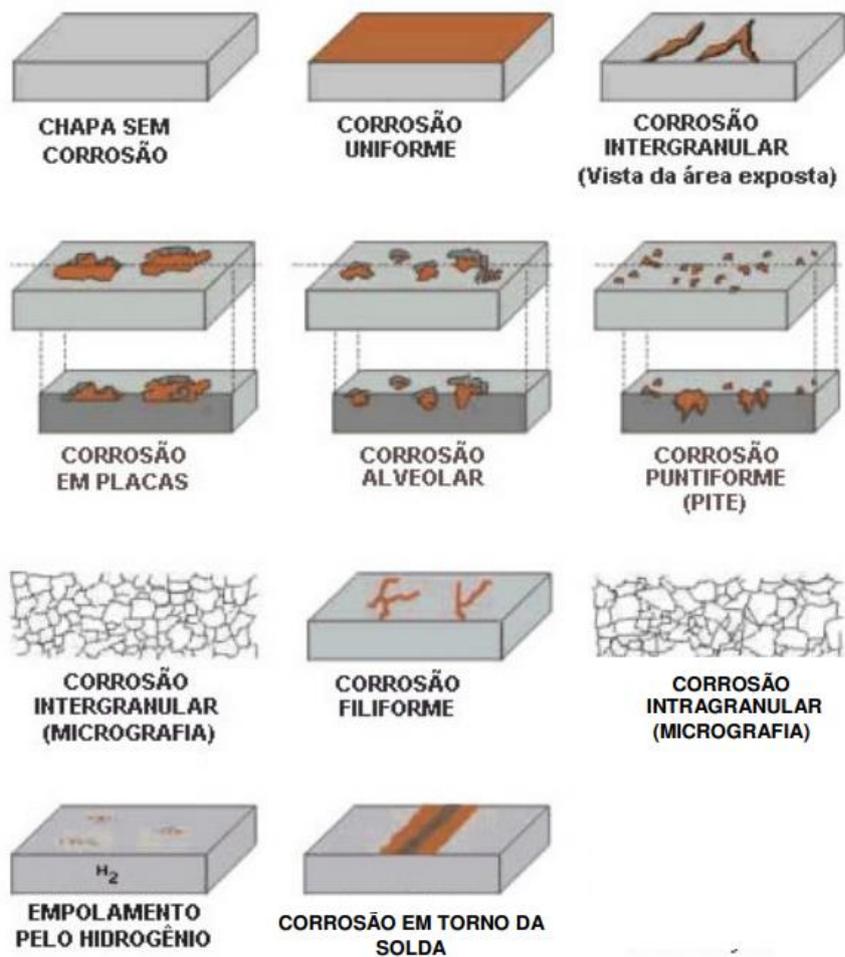


Figura 1: Classificações da corrosão segundo sua morfologia (PUC, 2022)

2.1.1. Eletroquímica

A eletroquímica é o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho útil elétrico a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho útil elétrico (eletrólise). (BRETT, 1996)

Os primeiros estudos foram realizados em 1786 por Galvani. Ele observou que uma perna de rã “movia-se” quando se aplicava uma diferença de potencial elétrico, um dos polos do elemento de descarga elétrica era fixado no nervo e o outro no músculo. Galvani imaginava que o sistema formava um capacitor, descarregando a sua eletricidade na perna, pouco tempo depois ele observa que o tecido da perna permitia a passagem da eletricidade, explicando o fenômeno, nesta época, já eram conhecidos os condutores metálicos, portanto o novo condutor foi reconhecido como um condutor eletrolítico. (BRETT, 1996)

Entretanto, a maior descoberta foi a pilha voltaica de 1796, formada por chumbo e prata imersos em um eletrólito, seguindo assim para a descoberta da eletrólise da água, onde ocorre liberação de hidrogênio e oxigênio segundo Nicholson e Carlisle em 1800. (BRETT, 1996)

No ano de 1835 surgiram as leis de Faraday, que continuam sendo válidas até hoje, visto sua estreita relação com a estrutura fundamental da matéria. Faraday foi quem introduziu termos eletroquímicos como íon, cátion, ânion, eletrodo, eletrólito e demais termos que são utilizados atualmente. (BRETT, 1996)

Sendo a condução de eletricidade a característica intrínseca dos materiais, é apropriado considerar um sistema eletroquímico como composto por, no mínimo, dois condutores eletrônicos, conhecidos como “eletrodos” separados por um condutor eletrolítico. (BRETT, 1996)

2.1.1.1.Reatividade dos metais

A ordem de reatividade é uma lista de metais classificados em ordem decrescente de reatividade, que geralmente é determinada pela capacidade de deslocar o gás hidrogênio da água e de soluções ácidas. Pode ser usado para prever quais metais substituirão outros metais em soluções aquosas em reações de duplo deslocamento e para extrair metais de misturas e flores. A ordem de reatividade também é conhecida como série de atividades.

A série de reatividade segue a ordem, do mais reativo para o menos reativo:

Césio
Frâncio
Rubídio
Potássio
Sódio
Lítio
Bário
Rádio
Estrôncio
Cálcio
Magnésio
Berílio
Alumínio
Titânio (IV)
Manganês
Zinco
Cromo (III)
Ferro (II)
Cádmio
Cobalto (II)
Níquel
Lata
Chumbo
Antimônio
Bismuto (III)
Cobre (II)
Tungstênio
Mercúrio
Prata
Ouro
Platina

Assim, o césio é o metal mais reativo da tabela periódica. Em geral, os metais alcalinos são os mais reativos, seguidos dos alcalino-terrosos e dos metais de transição. Os metais nobres (prata, platina, ouro) não são muito reativos. Os metais alcalinos, bário, rádio, estrôncio e cálcio são suficientemente reativos para reagir com água fria. O magnésio reage lentamente com água fria, mas rapidamente com água fervente ou ácidos. O berílio e o alumínio reagem com vapor e ácidos. O titânio reage apenas com os ácidos minerais concentrados. A maioria dos metais de transição reage com ácidos, mas geralmente não reage com vapor. Os metais nobres reagem apenas com oxidantes fortes, como a água régia.

2.1.1.2.As Leis de Faraday:

Michael Faraday foi um físico e químico britânico explicou que através de uma corrente elétrica de uma interface metal/eletrólito, ocorre reações químicas de oxidação ou de redução nas quais o metal pode, ou não, participar, por exemplo, quando uma corrente elétrica positiva passa através de uma interface, tal como no caso de um eletrodo de prata metálica imerso em uma solução de um sal de prata solúvel, elétrons fluem através da interface no sentido inverso ao da corrente e simultaneamente íons de prata fluem em direção ao interior da solução, ocorrendo a reação a seguir:



Existem outras possibilidades, a mais comum é o caso do eletrodo que não participa da reação, por exemplo, platina ou carbono imersos em uma solução de íons férrico, conforme a reação a seguir:



Os exemplos acima apresentam que a passagem de uma corrente elétrica de um condutor metálico para um condutor eletrolítico, ou vice-versa, é sempre acompanhada por uma reação eletroquímica, segundo Faraday. (DENARO, 1974)

Quantitativamente, Faraday propõe que “A magnitude do efeito químico, em equivalentes químicos, é a mesma tanto na superfície metálica quanto na solução eletrolítica e está determinada somente pela quantidade de eletricidade que passa”. Isso quer dizer que, se um equivalente de elétrons flui através de uma interface, um equivalente-grama da espécie envolvida no processo eletródico deverá ser oxidado ou reduzido. A carga que corresponde a um equivalente de elétrons é conhecida pelo nome do autor da lei (Faraday) e matematicamente é:

$$F=N.e$$

F é Faraday,

N é o número de Avogadro

e é a carga de elétron.

2.3. Aço carbono

O aço carbono é o material preferido para muitas aplicações, incluindo a indústria de petróleo e gás, onde a proteção contra corrosão de aços carbono expostos a condições ácidas é um campo em constante desenvolvimento, visando um melhor desempenho dos aços carbono que fornecem uma opção mais econômica em comparação com outras ligas. (SILVA et al., 2015)

Os aços carbono normalmente contêm menos de 1,5% de teor de carbono junto com a presença mínima de Mn, Si, P e S. Com base na porcentagem de carbono, a classificação é dividida em três formas, aços de baixo carbono (<0,25% C), aços de médio carbono (0,25–0,70% C) e aços de alto carbono (0,70–1,05% C). A variação da porcentagem de teor de carbono permite atingir diferentes propriedades mecânicas, como resistência, ductilidade, dureza, entre outros. (SILVA et al., 2015)



Figura 2: Barras de aço carbono (Disponível em: <https://casadoacobrasil.com.br/aco-carbono/>)

Com base nas propriedades do aço, relacionadas ao teor de carbono, os aços carbono simples são divididos em determinados graus, como o grau 1008 (0,08 % em peso C), que é bom para conformação e tem boa ductilidade; grau 1018 (0,18% em peso C), útil para aplicação geral e bom para soldagem; grau 1030 (0,30% em peso C), que possui baixa temperabilidade;

grau 1045 (0,45% em peso C), que tem aplicações em transmissão de potência e eixos; e X-65, que é uma classe contínua e soldável. (SILVA et al., 2015)

CAPÍTULO 3 – PROCESSO DE DECAPAGEM ÁCIDA

3.1. Galvanização

Galvanização, proteção do ferro ou aço contra a exposição atmosférica e consequente ferrugem através da aplicação de revestimento de zinco. Aplicada corretamente, a galvanização pode proteger da corrosão atmosférica por 15 a 30 anos ou mais. À medida que se desenvolvem discontinuidades ou porosidade no revestimento, ocorre uma ação galvânica ou eletrolítica; o ferro ou o aço, porém, são protegidos pela corrosão sacrificial, fenômeno no qual, enquanto o zinco e o ferro estiverem em contato, a oxidação atmosférica poupa o ferro e afeta o zinco. O zinco pode ser aplicado por dois métodos gerais: imersão a quente e deposição eletrolítica. (BRITANNICA, 2023)

Nos processos de imersão a quente, o ferro ou aço limpo, geralmente em forma de chapa, é passado através de um fluxo como o cloreto de zinco-amônio e guiado através de um banho de zinco fundido. (BRITANNICA, 2023)

3.2. Princípios da decapagem ácida

O tratamento das impurezas metálicas é um processo definido como “esquema de pintura”. A sua preparação varia em função do recobrimento protetor, ou seja, da natureza da tinta/produto a ser aplicada. Como o objetivo é criar uma interface entre o meio corrosivo e a superfície do metal, essa camada protetora pode ser de formação natural ou artificial. (METALS, 1964)

Ferro e aço são materiais com alto consumo industrial, é preciso analisar a película de oxidação que se torna em sua superfície, nos mais variáveis meios corrosivos. Existem películas auto protetoras comuns nos metais não ferrosos descontínuos permeáveis e solúveis, capazes de levar o processo corrosivo até sua destruição total. (METALS, 1964)

Para que se tenha eficiência máxima através dos revestimentos, tudo dependerá do processo que será utilizado na superfície metálica. (METALS, 1964)

A decapagem é um processo de extrema importância, tanto para metais ferrosos como para os não ferrosos, a partir deste processo que se tem um bom aspecto visual, qualidade superficial para que o metal possa receber posteriormente um outro tipo de tratamento (fosfatização, pintura, soldagem). Existem várias técnicas e métodos para realizar a decapagem de metais, dependendo das necessidades específicas e dos tipos de metais envolvidos. (METALS, 1964)

A decapagem ácida é um método de pré-tratamento de metal onde as peças são imersas em tanques ou piscinas, ela também pode ser realizada por pulverização se as peças forem muito grandes para tanques e piscinas, conforme figura 3. Em alguns casos, a decapagem ácida também pode ser realizada no local. Seu objetivo é remover quaisquer impurezas e, se necessário, tornar a superfície áspera para obter a melhor adesão possível e fornecer proteção superficial de primeira classe. (METALS, 1964)



Figura 3: Imersão da peça em tanque para decapagem (Disponível em: <https://www.vipsolucoes.com.br/decapagem-acido-cloridrico.html>)

Numerosos métodos têm sido usados para remover óxidos de ferro de superfícies metálicas. Esses métodos incluem limpeza por jato abrasivo, tubos, escovação, decapagem

ácida, descalcificação em banho de sal, descalcificação alcalina e limpeza ácida. O método preferido na produção de aço é a decapagem em ácido. Uma solução de ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄) é geralmente usada para remover a ferrugem do aço carbono, enquanto para o aço inoxidável uma combinação de ácidos fluorídrico e nítrico é frequentemente usada. A partir de 1964, inúmeras instalações de decapagem de aço mudaram de ácido sulfúrico para ácido clorídrico, oferecendo as seguintes vantagens sobre o ácido sulfúrico e outros ácidos. (Hudson e Warning, 1982)

- Proporciona superfícies brilhantes e lisas;
- Carrega uma menor possibilidade de corrosão localizada do que com outros ácidos;
- Sais ferrosos de cloreto não atuam como inibidores do processo até altas concentrações;
- Lava facilmente devido à alta solubilidade dos cloretos;
- Os revestimentos galvânicos aderem melhor ao metal, são mais uniformes;
- Menos energia é consumida porque a temperatura necessária é menor.

Além disso, o ácido clorídrico em comparação com outros ácidos que têm sido utilizados, por exemplo, ácido nítrico e ácido fosfórico, é mais seguro para o meio ambiente, uma vez que não libera efluentes contendo nitrogênio e fósforo (Agrawal e Sahu, 2009), o que pode causar problemas de eutrofização em corpos de água doce. As principais desvantagens da decapagem com HCl são o custo, superior ao do H₂SO₄, e a necessidade de instalação de sistemas de controle de vapor. (Hudson e Warning, 1969).

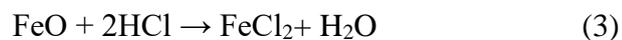
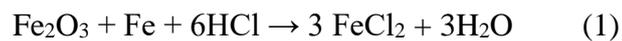
3.3. Decapagem com ácido clorídrico

A decapagem ácida com HCl é um processo químico para dissolver óxidos de ferro da superfície do metal sem qualquer ataque significativo ao próprio aço. É evidente a necessidade da indústria siderúrgica em fornecer uma alta qualidade de seus produtos, devido a isso é exigido uma remoção completa da ferrugem na superfície que não tolera decapagem insuficiente, nem uma permanência muito longa de produtos siderúrgicos no banho de decapagem que possa causar erosão da própria superfície. Ambos os problemas levam a mais despesas ou prejuízos. (Hudson e Warning, 1982)

A decapagem química é um processo industrial para remover a camada superficial de óxidos de ferro que se formam em produtos siderúrgicos expostos à oxidação atmosférica ou nas diferentes etapas da produção de aço carbono para que ele seja revestido e protegido contra corrosão. Ao aquecer o aço carbono a temperaturas entre 575 e 1.370 °C, formam-se óxidos em sua superfície durante as diferentes fases da produção de aço, por exemplo, durante fundição, forjamento, laminação a quente e recozimento. (Hudson e Warning, 1982)

Esse óxido é comumente chamado de casca e consiste em camadas bem definidas, a espessura e composição de que dependem da duração e da temperatura do aquecimento. Em geral, as camadas, da base de aço para fora, compreendem uma espessa camada de wustita, cuja composição aproxima a fórmula FeO, uma camada de magnetita (Fe₃O₄), e uma fina camada de hematita (Fe₂O₃) A casca tende a proteger o metal de oxidação adicional em alta temperatura. (Turgoosee Bullough, 2013).

A camada de oxidação composta por diferentes tipos de óxidos de ferro (Fe₂O₃, Fe₃O₄ e FeO) reage com ácido clorídrico formando cloreto ferroso através de reações, em que o ácido clorídrico penetra na camada de oxidação e ataca o metal subjacente gerando hidrogênio, de acordo com as reações: (Tang et al., 2012).



Na prática, a camada de óxido se rompe, aumentando a espessura do filme, que tende a descascar, aumentando à taxa de oxidação. Temperaturas altas e altas taxas de aquecimento causam rachaduras e quebras em folhas de filme de óxido, embora isso também possa ocorrer em temperaturas relativamente baixas. Flutuações rápidas de temperatura também podem levar à quebra da proteção camadas de óxido (Figura 5).

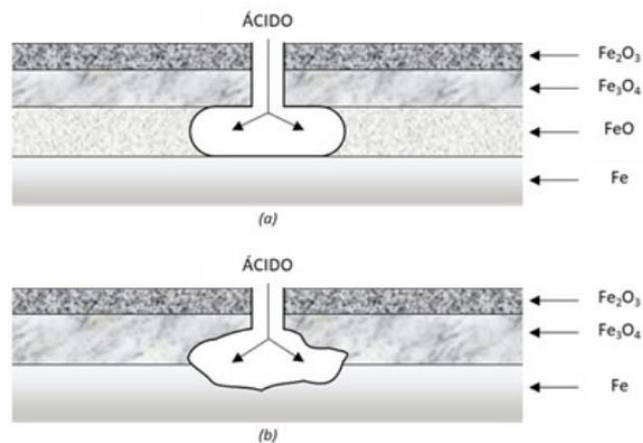


Figura 4: Mecanismo de remoção de escamas com ácido. (a) Escala de alta temperatura e (b) Escala de baixa temperatura (STALEY, 1926b)

No processo de decapagem quando o aço carbono é imerso em ácido, este ácido penetra através das fissuras e poros das camadas superiores da escama e ataca rapidamente a camada wustita, liberando assim camadas insolúveis de magnetita e hematita.

Devido a essas reações, a camada oxidada se desprende da superfície, o que constitui uma ação importante na operação de decapagem (Staley, 1926b; Yang et al., 2020). Embora a maior parte do hidrogênio produzido nas áreas catódicas seja liberada como gás e ajude a remover a escala, reduzindo Fe^{3+} a Fe^{2+} dentro da solução, parte dele se difunde para o aço na forma atômica e pode torná-lo quebradiço (enfraquecimento do aço pela ação do hidrogênio).

O ferro se dissolve para formar íons ferrosos e a magnetita é reduzida, formando mais íons ferrosos. Já que todos os três compostos são bons condutores elétricos, a resistência é tão pequena que a taxa de dissolução da camada da wustita depende da taxa na qual o ácido se difunde através das rachaduras nele, e a taxa na qual o ácido gasto se difunde dele. Uma ação semelhante, mas mais lenta ocorre entre o metal exposto e as camadas de magnetita e hematita que não se soltaram. (Turgoose e Bullough, 2013).

O hidrogênio em solução, como dito acima, pode atuar como um redutor para dissolver e reduzir Fe_3O_4 em Fe_2O_3 na solução de decapagem (Özdemir et al., 2006). No entanto, o hidrogênio formado adsorvido na superfície da base pode penetrar a camada de metal, assim enfraquecendo as forças de ligação da camada e reduzir a capacidade de deformação do metal (Paatsch, 2011; Yang et al., 2020). Devido à reduzida ductilidade, a fratura frágil de materiais

metálicos ocorre quando uma carga externa de tração é aplicada, (Kuron, 1986; Treischel, 1919; Yang et al., 2020) esse processo é comumente conhecido como fragilização por hidrogênio.

Uma das soluções para lidar com este problema é a adição de inibidores na solução de decapagem. Os inibidores são especificamente adsorvidos em locais onde o aço base é exposto para formar camadas finas que impedem a aderência do metal por ácido (Feser et al., 2002; Yang et al., 2020). Outro método prático é reduzir o tempo de imersão do metal na solução de decapagem e, assim, reduzir a absorção de hidrogênio (Staley, 1926a; Yang et al., 2020).

3.3.1. Volatilidade ácida

A principal desvantagem do uso do ácido clorídrico é sua alta volatilidade sob condições de decapagem. O ácido clorídrico gasoso causa corrosão ao equipamento durante e após o processo de decapagem e aumenta o consumo de solução de decapagem (Sittig, 1981; Evans e col., 2011; Yang et al., 2020). Além disso, as emissões de gás HCl, se não forem contidas, podem causar acidificação da terra circundante sendo o em torno de onde fica o produto.

A temperatura favorece o processo de decapagem e sua eficiência pode ser aproximadamente duplicada com um aumento de 10 °C (Garverick, 1994; Yang et al., 2020). No entanto, a volatilização do ácido clorídrico é acelerada com o aumento da temperatura devido à natureza endotérmica do processo de volatilização e a perda de HCl no banho diminui a eficiência da camada. Além disso, à medida que a concentração de HCl na solução aumenta, a evaporação aumenta (Yang et al., 2020).

A existência de íons ferrosos na solução de ácido clorídrico pode efetivamente inibir a volatilização do ácido clorídrico (Yang et al., 2020).

3.3.2. Inibidores de Ácido (Passivadores)

Durante a decapagem do aço carbono, a escala mais fina e solúvel é removida antes que a mais espessa e escala menos solúvel. Conseqüentemente, parte do metal de base exposto é atacada antes que a operação de decapagem seja concluída. Para minimizar esse ataque ácido, inibidores de ácido são usados. Seu uso também provoca um menor consumo de ácido, menos

marcas aparecem na superfície do aço decapado e a quantidade de aerossóis ácidos e vapor de água é reduzida. Além disso, as formações de bolhas de decapagem devido à existência de hidrogênio ocluído sob a face do metal, rugosidade e pite causados pela dissolução excessiva do metal são reduzidas.

A adição de inibidores de corrosão no meio ácido é a mais econômica e conveniente. Embora os inibidores reduzam o ataque de ácidos, eles não previnem o ataque de agentes oxidantes sobre o metal de base exposto. Assim, os íons férricos resultantes da dissolução gradual da magnetita destacada e da hematita atingem o aço exposto mesmo na presença de um inibidor, após este ataque esses íons férricos tornam-se ferrosos.

Muitas substâncias orgânicas solúveis em ácido ou dispersíveis coloidealmente demonstraram ter propriedades inibitórias. Mecanismos de reação composto-metal orgânico baseados na atração eletrostática entre moléculas e o metal carregado têm sido descritos interação de pares de elétrons sem carga da molécula orgânica com o metal, interação de π -elétrons com o metal e, finalmente, a combinação dos do primeiro e do terceiro (Ostovari et al., 2009).

Para prevenir a corrosão, são utilizados inibidores de corrosão. Foi observado que a ausência de inibidores de corrosão leva a um aumento exponencial na taxa de corrosão e podem ser um único componente (orgânico) ou uma mistura de solventes e compostos, compostos-surfactantes ou compostos-cossolventes. Geralmente, as misturas são conhecidas como formulação inibidora de corrosão ou pacote inibidor de corrosão. (Ostovari et al., 2009).

CAPÍTULO 4 – SEGURANÇA E SUSTENTABILIDADE – TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA DECAPAGEM

A natureza corrosiva e a alta concentração de ácidos e metais fazem com que o ácido de decomposição seja considerado resíduo perigoso especial (Dahlgren, 2010; Diretiva UE 2018/851, 2018). Além da corrosividade, os principais efeitos desta efluente sobre o meio receptor são os seguintes:

- A hidrólise de sais ferrosos em hidróxidos ferrosos férricos, insolúveis em água, dá origem a um sedimento de cor ocre;
- O ferro reduz o oxigênio dissolvido na água, o que diminui o poder regenerativo dos rios;
- A proliferação de bactérias ferruginosas, juntamente com os depósitos ferríticos, afeta a flora e a fauna.
- As concentrações de ferro dissolvido na água desqualificam seu uso para fins alimentícios, domésticos e industriais.

A regulamentação cada vez mais rigorosa em matéria de descarga de ácidos e metais no ambiente, bem como a ênfase crescente na reciclagem ou reutilização destes efluentes após tratamento, têm centrado o interesse da comunidade de investigação no desenvolvimento de novas abordagens para a recuperação de ácidos e metais a partir de resíduos industriais. A regeneração de ácidos da decapagem permite vários benefícios: a redução das emissões de gases perigosos, aumento da produtividade da decapagem, maior responsabilidade ambiental e promoção dos princípios da melhor tecnologia disponível (MTD) (Regel-Rosocka, 2010; Tang et al., 2016).

4.1. Soluções tecnológicas para reutilizar ou reciclar soluções usadas na decapagem com HCl

Existem muitos estudos voltados para a recuperação de teores de valor em águas de decapagem, eles são baseados em dois princípios.

4.1.1. Produção de cloreto férrico

O método mais utilizado para obtenção de cloreto férrico baseia-se no uso de licores de decapagem. É um mais método mais econômico do que dissolver sucata ferrosa em ácido clorídrico.

O primeiro passo na produção de cloreto férrico de águas de decapagem é a remoção de ácido livre adicionando sucata. Após esta reação, a solução resultante sem ácido livre é clorado com cloro gasoso para formar cloreto férrico através da reação abaixo. (Inguru Consultores, 2006):



Quando a solução atingir 40% de concentração de FeCl_3 , o processo está concluído e pronto para ser comercializado na forma de solução. O uso final mais comum é coagulante de contaminantes no tratamento de águas residuais.

4.1.2. Recuperação de ácido clorídrico livre e outros subprodutos para operação de decapagem

Várias tecnologias foram propostas para recuperar ácido livre. O HCl é um composto volátil e o equilíbrio líquido-vapor é influenciado tanto pela temperatura e pela concentração de ácidos e sais ferrosos em a solução (Tomaszewska et al., 2001) o que significa que a sua recuperação requer tecnologias que possam envolver um alto custo de investimento. As tecnologias mais destacadas são:

- **Retardo de ácido ou resinas de troca iônica:** é um processo no qual íons metálicos são separados de ácidos pela sua diferença de mobilidade. A solução de decapagem passa através de uma resina de troca iônica do tipo aniônico que favorece a absorção de fortes ácidos. O movimento dos ácidos na troca iônica a resina é atrasada em relação ao movimento do sal e água fluindo mais rápido (Hatch e Dillon, 1963; Bom, 2020). O ácido é dessorvido da resina de troca iônica por retrolavagem com água. Devido à sua

simplicidade, confiabilidade e custo relativamente baixo, é uma das purificações mais comuns para soluções de decapagem gastas (Naushad e Al-Othman, 2013; Bom, 2020). A principal desvantagem são as escamas de ferro ou algumas outras impurezas que podem ser produzidas nas resinas. Por outro lado, este tipo de membrana absorve apenas uma parte do ácido, então o problema é apenas parcialmente reduzido (Palatý e Žáková, 2006).

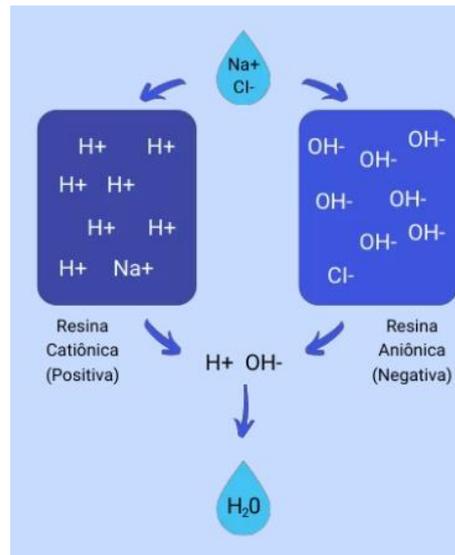


Figura 5: Esquema do processo de troca de íons promovido pelas Resinas, sendo a solução de decapagem através de uma resina de troca iônica do tipo aniônico que favorece a absorção de fortes ácidos (Fonte: SNATURAL, 2023).

- **A diálise por difusão (DD):** é um processo de membrana que opera sob alguns dos mesmos princípios das resinas de troca iônica (atraso ácido) usando material de membrana íon-seletivo. Água destilada é introduzida contracorrente no lado permeado da membrana para absorver o ácido que passa pela superfície semipermeável. A diálise por difusão é um processo contínuo. Em comparação com outras tecnologias de membrana (por exemplo, eletrodialise ou osmose reversa). Além disso, o processo de diálise por difusão não funciona com diferença de potencial ou pressão através da membrana. Para o sistema de decapagem com HCl foram utilizados cloretos de ferro e descobriu-se que fornecem cloretos adicionais em solução que melhoram a passagem do ácido. (Luo et al., 2013; Gueccia et al., 2019; Guuccia et al., 2020; Gueccia et al., 2021) Em contraste, os íons zinco em solução ácida estão presentes principalmente como complexos negativos de cloro, que atuam como competidores da recuperação de ácido, reduzindo assim a passagem de ácido (Jung et al., 2000).

- **A piro-hidrólise:** é um processo de torrefação no qual o cloreto ferroso ácido é queimado para produzir óxido de ferro. e cloreto de hidrogênio gasoso. É usado como maneira eficaz de fixar o ferro como óxido, à venda como subproduto ou para descarte seguro e para produzir gás cloreto de hidrogênio que reage com a água que entra (geralmente água de lavagem do processo de decapagem) para formar ácido clorídrico quase azeotrópico. Lá existem principalmente duas tecnologias disponíveis: fluidizado torrefação em cama e spray (Lee et al., 2006). A principal desvantagem da pirohidrólise é que ela consome muita energia (Stocks et al., 2005; Devi et al., 2014; Gueccia et al., 2021) e sofre com a presença de zinco em solução, devido à formação de compostos de baixo ponto de fusão na alta temperatura de trabalho do processo (Kerney, 1994). Esta tecnologia foi amplamente utilizada no passado, mas a queda no preço do HCl e o alto custo energético tornaram-no pouco atraente. Nas unidades de torrefação por pulverização, os gases de exaustão e os óxidos saem do torrador em fluxo contracorrente em temperaturas na faixa de 400 °C a 500 °C. Devido ao fluxo de contracorrente, a temperatura de saída em o torrador em spray é inferior à temperatura de a zona de reação. O tempo de residência do pulverizado partículas na zona de reação de alta temperatura é muito curto; portanto, gotículas líquidas muito pequenas deve ser criado por atomização, que pode ser aquecido rapidamente. O aquecimento rápido resulta na formação de uma crosta sólida de óxido metálico na superfície de cada gotícula. À medida que a maior parte da gota é aquecida, o conteúdo de água vaporiza e rompe a camada de óxido. Portanto, os óxidos torrados por pulverização geralmente consistem em esferas ocas muito finas. Nos leitos fluidizados, o gás e os sólidos estão completamente misturados e a sua temperatura de saída é normalmente 800 °C a 900 °C, que é o mesmo que o do zona de reação. O gás de combustão quente é normalmente produzido por bicos submersos que injetam ar diretamente no fundo do leito fluidizado. O gás quente flui para cima e fluidiza as partículas cama. À medida que o gás de combustão flui através do bem agitado leito de óxido, atinge rapidamente o equilíbrio térmico com a cama. A dosagem líquida da solução não é pulverizada, mas derramado diretamente no leito de óxido. A solução molha a camada externa das partículas de óxido quente e evapora rapidamente para formar uma camada de novo óxido sólido sobre o óxido existente, produzindo assim partículas densas e homogêneas.

- **Recuperação evaporativa:** pela qual a solução de HCl, água e sal metálico entram em um evaporador a vácuo e é aquecido acima do ponto de ebulição do HCl (108,6 °C) (Cullivan, 2020) Para manter o calor sensível e garantir um ciclo térmico mais eficiente, a circulação forçada da solução de decapagem gasta gera uma ligeira contrapressão. Com o resto o processo operando sob vácuo, a solução pressurizada e aquecida é pulverizada em um separador onde a água e o ácido clorídrico evaporam simultaneamente (Cullivan, 2020). O restante solução de sal de cloreto metálico é concentrada quanto mais o ácido gasto entra no evaporador e a solução de HCl/H₂O vaporiza (Cullivan, 2020). Quando a gravidade específica do sal metálico atinge o alvo, o concentrado de cloreto de metal é bombeado para um tanque de armazenamento para transporte até um usuário final. O vapor HCl/H₂O viaja através de um retificador preenchido com um material resistente a ácidos, onde a água desce do topo e se mistura com o vapor de HCl à medida que desce. Gotículas de vapor condensado aumentam sua concentração de ácido à medida que descem e se aproximam do azeótropo de HCl a 20%. O vapor de água restante sobe através do enchimento, em um condensador resfriado a água. O vapor condensa em água de processo reutilizável. Para ser mais eficiente, a recuperação evaporativa funciona sob vácuo parcial. Isso reduz o ponto de ebulição de HCl de 108,6 °C para menos de 80 °C. O vácuo reduz o consumo de energia, o custo de construção e o potencial de excursões químicas (Culvan, 2020).

4.1.3. Tecnologias seletivas de recuperação de metal

A indústria de tratamento de água utiliza grandes quantidades de cloreto férrico como floculante em águas residuárias tratadas antes da descarga em águas superficiais. Os cloretos férricos não ocorrem naturalmente e são fabricados a partir de soluções de decapagem usadas. No entanto, para reutilizar esta solução de decapagem, é sempre necessário que o cloreto de ferro esteja num nível elevado ($>130 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Fe) e o cloreto de zinco esteja abaixo de um nível especificado ($<1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Zn) (Stocks et al., 2005).

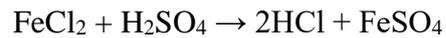
Existem várias técnicas de separação química que poderiam conseguir a separação de ferro e zinco desses resíduos ácidos, como precipitação química, troca iônica e extração por solvente, mas também inclui a cristalização que, embora não seja válida para a separação de metais, se é para recuperar metais na forma de sais.

- **Precipitação química:** consiste na remoção de ferro na forma de hidróxidos de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. No entanto, em águas de decapagem galvânica, não se pode encontrar nenhum produto químico que precipite seletivamente Zn a partir de soluções ricas em Fe^{2+} sem contaminar o precipitado com Fe e deixar o Zn residual dissolvido (Kerney, 1994). Esta técnica é geralmente realizada depois de ter recuperado ou gasto quase todo o ácido clorídrico da solução de decapagem, uma vez que as etapas seguintes requerem a oxidação de FeCl_2 a FeCl_3 e, em seguida, precipitar o ferro aumentando o pH da solução. Se a solução de decapagem contiver ZnCl_2 além de FeCl_2 , o aumento do pH é feito com a adição de hidróxido de amônio. Os íons de zinco permanecem em solução juntamente com os cloretos de amônio, devido aos seus maiores valores de pH de precipitação (Gueccia *et al.*, 2019; Gueccia *et al.*, 2021). Uma vez removido o ferro, a solução resultante formaria um sal duplo de NH_4Cl e ZnCl_2 muito semelhante ao utilizado como fluxo no processo de galvanização, embora deva ser ajustado para ser reutilizado. O precipitado de hidróxidos de ferro é difícil de comercializar, pelo que o seu destino será provavelmente o aterro sanitário.
- **Separação de resinas de troca iônica:** é um procedimento eficaz para remoção de metais presentes em efluentes industriais (Bolto e Pawlowski, 1987; Meltzer, 1990; Marañón *et al.*, 2000), uma vez que íons metálicos dissolvidos são retidos no leito de resina por uma reação reversível. Quando esse leito fica saturado, ele deve se regenerar, passando os íons para a solução regenerada. O volume regenerado é muito menor que o volume de efluente tratado, de modo que os metais estão em uma concentração muito maior no líquido regenerado e podem ser adequadamente tratados por precipitação, destilação ou outros processos de recuperação (Marañón *et al.*, 2000). A afinidade do zinco pelas resinas permite que o ferro seja removido na presença de zinco na solução (Marañón *et al.*, 2000). No entanto, também é necessário oxidar inicialmente Fe^{2+} a Fe^{3+} que então forma um complexo aniônico que ajuda a não interferir com o zinco (Marañón *et al.*, 2000). O uso de resinas de troca iônica para separação de metais só funciona com baixas concentrações de ferro e zinco (Marañón *et al.*, 2000). Portanto, um grande volume de resina, com altos custos de investimento, seria necessário para tratar o ácido gasto atualmente gerado, com seus altos e imprevisíveis teores de zinco.
- **Extração com solventes orgânicos (separação líquido/líquido):** é a tecnologia de separação mais consolidada para a reciclagem de resíduos que precisam separar metais. Os

solventes estão se tornando cada vez mais seletivos, permitindo que moléculas específicas sejam separadas da fase aquosa enquanto outras são preservadas. Kerney, 1994 e Agrawalk et al. (2011) demonstraram que a extração por solvente foi um processo de tratamento viável para separar FeCl_2 e ZnCl_2 do HCl. Para a recuperação de Zn (II), Fe (II), Fe (III) e HCl a partir de solução de decapagem usada, vários agentes de extração como D2EHPA, DBBP, TBP, Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 301, Cyanex 302, Cyanex 272, Alamine 336, Alamine 308, Aliquat 336, TEHA e TiOA foram aplicados exaustivamente (Kerney, 1994). O Zn (II) e o Fe (III) presentes na fase orgânica são posteriormente separados na etapa de reextração (Sinha et al., 2016) A reextração dos metais extraídos na fase orgânica é convencionalmente realizada com reagentes ácidos/base, recuperando-se por precipitação, cristalização ou eletrodeposição. De particular interesse é o uso de Cyanex 923 como agente de extração para a recuperação seletiva de Zn (II) e Fe (III) (Saji John et al., 1999; Alguacil e Martínez, 2001; Regel et al., 2001; Agrawal e Sahu, 2010; Mishra e outros., 2010; Sinha et al., 2016; Regel-Rosocka et al., 2002). Além disso, Cyanex 923 é um reagente estável sob condições altamente ácidas.

- **Cristalização:** a recuperação de ácidos decapantes residuais também pode ser obtida por cristalização, pois quanto menor a temperatura, menor a solubilidade do cloreto ferroso na corrente ácida recuperada, devido à relação inversa da solubilidade do cloreto ferroso com a temperatura (Özdemir et al., 2006). Alguns processos têm sido desenvolvidos na regeneração de líquidos de decapagem usados, incluindo a recuperação de ácidos e metais e novas opções de processo baseadas em cristalização têm sido propostas como métodos alternativos (Özdemir et al., 2006) enquanto técnicas de separação, como evaporação (Anand et al., 2008) parecem ser mais apropriados para o tratamento de líquidos decapantes quando a composição metálica é bastante complexa. Embora quando a composição do metal é homogênea, sem a presença de zinco, a recuperação do ácido pelo Centro Nacional de Pesquisas Metalúrgicas do Conselho Superior de Pesquisas Metalúrgicas (CENIM-CSIC), financiado pela HIASA Contract ID 20200543, obteve cristais de cloreto ferroso com $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em planta piloto de evaporação-cristalização utilizando o licor de decapagem da empresa. HIASA (Astúrias, Espanha). Assim, todos os resultados obtidos revelam que é possível obter cristais de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de alta pureza e alta estabilidade de licores de decapagem (Alcaraz et al., 2021). A técnica de cristalização é padrão para a regeneração de soluções de decapagem com ácido sulfúrico, uma vez que a baixa temperatura o sulfato

ferroso cristaliza muito facilmente. Uma alternativa oferecida pela cristalização é adicionar ácido sulfúrico à solução de decapagem usada. O ácido sulfúrico reage com cloreto ferroso, liberando assim ácido clorídrico livre na solução juntamente com sulfatos ferrosos de acordo com a reação abaixo:



O ácido misto é resfriado abaixo do ponto de congelamento da água, o que provoca a cristalização do sulfato ferroso heptahidratado (Brown, 2006). A solução de decapagem é agora enriquecida com ácido clorídrico, embora contenha traços de ácido sulfúrico, depois separados dos cristais de sulfato ferroso heptahidratados que podem ser facilmente comercializados e o ácido reutilizado (Brown, 2006).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A decapagem ácida é uma técnica crucial na indústria de tratamento de superfície, desempenhando um papel essencial na remoção de óxidos, corrosão e impurezas de superfícies metálicas. Este estudo nos permitiu entender os princípios, os métodos, os desafios e os avanços tecnológicos relacionados a essa técnica.

Ao longo deste trabalho, exploramos os diferentes tipos de ácidos e soluções usados na decapagem ácida, destacando suas aplicações e considerações de segurança. Discutimos a relevância desse processo na indústria automotiva, onde a preparação de superfícies metálicas desempenha um papel fundamental na qualidade e na durabilidade dos veículos.

À medida que avançamos no século XXI, a indústria de tratamento de superfície continuará a evoluir, adaptando-se às demandas de uma sociedade cada vez mais consciente da sustentabilidade e da segurança. A decapagem ácida, com seu histórico de eficácia e sua capacidade de adaptação, certamente continuará a desempenhar um papel essencial nesse cenário em constante mudança.

Este estudo serve como um lembrete do impacto significativo que a pesquisa e a inovação têm no desenvolvimento de técnicas de tratamento de superfície mais eficientes, seguras e ecologicamente responsáveis, e reforça a importância contínua de buscar soluções que atendam às necessidades da indústria e do meio ambiente.

Como o aço carbono continua a ser o material de construção preferido em todos os campos da indústria, é necessário compreender os mecanismos de corrosão e a função dos inibidores de corrosão, envolvendo as reações nas interfaces entre o eletrólito corrosivo e uma superfície de aço, particularmente nos estágios iniciais do processo de corrosão. obrigatório. Naturalmente, estas reações são fortemente afetadas pela natureza e propriedades das superfícies do aço.

A expansão dos estudos de corrosão em superfícies de aço carbono com os métodos analíticos de superfície atualmente usados e emergentes, e suas combinações, conforme identificado nesta revisão, poderia preencher as lacunas na compreensão da corrosão e dos mecanismos de inibição da corrosão. Tal conhecimento é necessário para o desenvolvimento de novas medidas de inibição da corrosão e para a síntese de inibidores de corrosão que sejam

não tóxicos, ecológicos, baratos e proporcionem inibição adequada contra a corrosão. Essas investigações e estudos analíticos de superfície de filmes finos, como os de inibidores de corrosão formadores de filmes, em aços carbono podem ser estendidos a estudos de corrosão em outros substratos metálicos e não metálicos e estudos de monocamadas em geral.

As tecnologias com maior maturidade utilizadas para o reciclagem de licores de decapagem de aço carbono correspondem a pirólise (leito fluidizado e torrefação por spray), além para aqueles orientados para a produção de FeCl_3 . No entanto, nenhuma destas tecnologias é válida para licores galvânicos e estes devem ser tratados com outros menos tecnologias. Neste caso, devem ser escolhidas resinas de troca iônica ou extração por solvente, mas em ambos os casos o as concentrações de metais e as limitações de cada tecnologia devem ser consideradas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT (2006): Projeto de Revisão da Norma Brasileira para Projeto de Estruturas de Aço e de Estruturas Mistas de Aço e Concreto de Edifícios - NBR 8800/06 - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Versão setembro 2006, p. 253.

Alcaraz, L., Sotillo, B., López, F.A., Alguacil, F.J., Marco, J.F., Fernández, P. (2021). Obtention and Characterization of Ferrous Chloride $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ from Water Pickling Liquors. *Materials* 14 (17), 4840. <https://doi.org/10.3390/ma14174840>.

Anand, S., Atul, N.V., Manukoda, S.K., Purushottam, K. (2008). An improved process for beneficiation of pickling wastewater with simultaneous recovery of hydrochloric acid and ferrous sulfate (Patent No. 216825). <https://www.allindianpatents.com/patents/216825-an-improved-process-for-beneficiation-of-pickling-wastewater-with-simultaneous-recovery-of-hydrochloric-acid-and-ferrous-sulfate>.

ATKINS, P.; JONES, L.; Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente; 5ª Ed, Bookman Companhia Ed., 2011 7

BRETT, A.M.; BRETT, C.M.A. Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações. Coimbra, Livraria Almedina, 1996. 470p.

Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "galvanizing". *Encyclopedia Britannica*, 23 Oct. 2023, <https://www.britannica.com/technology/galvanizing>. Acesso em: 15 de dezembro de 2023.

Brown, C.J. (2006). Regeneration of hydrochloric acid pickle liquors by crystallization. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Chemionex Inc

Conheça a história dos caminhões Fenemê: Os Primeiros Do Brasil!». AVEP Brasil. 15 de outubro de 2018. Consultado em 4 de julho de 2023

Dahlgren, L. (2010). Treatment of Spent Pickling Acid from Stainless Steel Production: A review of regeneration technologies with focus on the neutralisation process for implementation in Chinese industry. Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, Stocholm.

Denaro, A. R. Fundamentos de eletroquímica: tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1974.

Devi, A., Singhal, A., Gupta, R., Panzade, P. (2014). A study on treatment methods of spent pickling liquor generated by pickling process of steel. *Clean Techn. Environ. Policy* 16 (8), 1515–1527. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0726-7>

Directive UE 2018/851 (2018). European Union Directive 2018/851 amending Directive 2008/98/EC on waste, 109 (2018). <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-eu-2018-851-of>.

F. M. Song , D. W. Kirk , J. W. Graydon and D. E. Cormack , *Corrosion*, 2004, **60** , 736 — 748 <https://doi.org/10.5006/1.3287853>

F. U. Renner , A. Stierle , H. Dosch , D. M. Kolb , T. L. Lee and J. Zegenhagen , *Nature*, 2006, 707 —710. <https://doi.org/10.1038/nature04465>

FORMAS DE CORROSÃO. [S. l.], 2022. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/20714/20714_4.PDF. Acesso em: 13 nov. 2023.

FRIEDRICH, H. E.; MORDIKE, B. L. Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications. [S. l.]: Springer Science & Business Media, 2006. p. 30–34 Ebook. Disponível em: <https://download.e-bookshelf.de/download/0000/0102/68/L-G0000010268-0002343720.pdf>. Acesso em: 6 Mar. 2023.

Garverick, L. (1994). Corrosion in the petrochemical industry. ASM international.

Gueccia, R., Aguirre, A.R., Randazzo, S., Cipollina, A., Micale, G. (2020). Diffusion dialysis for separation of hydrochloric acid, iron and zinc ions from highly concentrated pickling membranes10060129.

Gueccia, R., Randazzo, S., Chillura Martino, D., Cipollina, A., Micale, G. (2019). Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution. *J. Environ. Manage.* 235, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.028>.

Gueccia, R., Winter, D., Randazzo, S., Cipollina, A., Koschikowski, J., Micale, G.D.M. (2021). An integrated approach for the HCl and metals recovery from waste pickling solutions: pilot

plant and design operations. *Chem. Eng. Res. Des.* 168, 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.02.016>.

GUESSER, W. *et al* Ferros fundidos empregados para discos e tambores de freio. In: Brake Colloquium, SAE Brazil, Gramado – RS, 2003.

Hatch, M., Dillon, J. (1963). Acid Retardation. Simple Physical Method for Separation of Strong Acids from Their Salts. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 2 (4), 253-263. <https://doi.org/10.1021/i260008a001>.

Hudson, R.M., Warning, C.J. (1969). Minimizing Fuming during Pickling with Hydrochloric Acid. *Sheet. Metal. Ind.* 46 (8), 523–525.

Hudson, R.M., Warning, C.J. (1982). Effect of Strip Velocity on Pickling Rate of Hot-Rolled Steel in Hydrochloric Acid. *JOM* 34 (2), 65–70. <https://doi.org/10.1007/BF03339114>.

Inguru Consultores (2006). Estudio de impacto ambiental proyecto de ampliación de las instalaciones de producción de cloruro férrico - ACIDEKA, S.A., P.I. Lantarón (Álava).

Jung Oh, S., Moon, S.H., Davis, T. (2000). Effects of metal ions on diffusion dialysis of inorganic acids. *J. Membr. Sci.* 169 (1), 95–105. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00333-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00333-6)

Kerney, U. (1994). Treatment of spent pickling acids from hot dip galvanizing. *Resour., Conserv. Recycl.* 10 (1–2), 145– 151. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90047-7](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90047-7).

Kuron, D. (1986). Hydrogen and corrosion (Issue Festschrift for Prof. Dr. Hubert Graefen on the occasion of his 60. anniversary. *Wasserstoff und Korrosion. Festschrift zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. Hubert Graefen. Germany, Mater. Corros.* 37 (5), p. 294.

Lee, C., Small, D., Adham, Kamal (2006). Energy consumption for iron chloride pyrohydrolysis: A comparison between fluidized beds and spray roasters. Conference COM 2006 Conference of Metallurgists, Montreal Quebec Canada: Proceedings of the COM 2006. Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum

Luo, J., Wu, C., Wu, Y., Xu, T. (2013). Diffusion dialysis of hydrochloric acid with their salts: Effect of co-existence metal ions. *Sep. Purif. Technol.* 118, 716–722. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.08.014>.

MARTENDAL. Alumínio tem problemas com corrosão. Disponível em: . Acesso em: 15 nov. 2023.

MARTINS, J. I.; MARTINS, F. P. A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. *Corros. Prot. Mater.*, v. 31, n. 3/4, p. 60-64, 2012.

Metals Handbook, "Pickling of Iron and Steel", Heat Treating, Cleaning and Finishing, Am. Soc. Metals, 8th ed., vol 2, 1964, p. 346-355.

Ostovari, A., Hoseinie, S.M., Peikari, M., Shadizadeh, S.R., Hashemi, S.J. (2009). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). *Corros. Sci.* 51 (9), 1935–1949. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.024>.

Özdemir, T., Öztin, C., Kincal, N.S. (2006). Treatment of waste pickling liquors: Process synthesis and economic analysis. *Chem. Eng. Commun.* 193 (5), 548–563. <https://doi.org/10.1080/00986440500192238>.

Paatsch, W. (2011). Hydrogen determination and hydrogen embrittlement - Meaning and advantage. *Galvanotechnik* 102 (1), 48–55.

Pereira, Luiz Humberto Monteiro (22 de julho de 2020). «Caminhões da marca FNM ressurgem em versão elétrica». *Correio do Estado*. Consultado em 4 de julho de 2023

Regel, M., Sastre, A.M., Szymanowski, J. (2001). Recovery of Zinc(II) from HCl Spent Pickling Solutions by Solvent Extraction. *Environ. Sci. Technol.* 35 (3), 630–635. <https://doi.org/10.1021/es001470w>.

Regel-Rosocka, M. (2010). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *J. Hazard. Mater.* 177 (1–3), 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.043>.

Regel-Rosocka, M., Sastre, A.M., Szymanowski, J. (2002). Zinc (II) extraction from hydrochloric acid solutions with basic and solvating extractants. XVII-Th ARS SEPARATORIA–Borówno.

SANTOS, A.M., Usinabilidade de ligas de titânio: uma abordagem metalúrgica, Trabalho de Conclusão de Curso, DEMec/UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2017.

SHAHID, M.B., HAN, S.C., JUN, T.S. *et al*, “Effect of process parameters on the joint strength in ultrasonic welding of Cu and Ni foils”, *Materials and Manufacturing Processes*, v. 24, n. 11, p. 1217–1224, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2019.1643474>.
» <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2019.1643474>

Sittig, M. (1981). Handbook of toxic and hazardous chemicals. Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ. <https://www.osti.gov/biblio/5444143>.

Staley, H.F. (1926a). The Theory of Pickling of Sheet Iron and Steel for Enameling Purposes. *J. Am. Ceram. Soc.* 9 (12), 787–796. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1926.tb17958.x>.

Staley, H.F. (1926b). The theory of pickling of sheet iron and steel for enameling purposes. *J. Am. Ceram. Soc.* 9 (12), 787–796. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1926.tb17958.x>.

Stocks, C., Wood, J., Guy, S. (2005). Minimisation and recycling of spent acid wastes from galvanizing plants. *Resour., Conserv. Recycl.* 44 (2), 153–166. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2004.11.005>.

Tang, B., Su, W., Wang, J., Fu, F., Yu, G., Zhang, J. (2012). Minimizing the creation of spent pickling liquors in a pickling process with high-concentration hydrochloric acid solutions: Mechanism and evaluation method. *J. Environ. Manage.* 98 (1), 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.12.027>.

Tang, J., Pei, Y. Hu, Q., Pei, D., Junpeng Xu, J. (2016) The Recycling of Ferric Salt in Steel Pickling Liquors: Preparation of Nano-sized Iron Oxide. *Procedia Environ. Sci.*, 31, 778- 784. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.071>.

Tomaszewska, M., Gryta, M., Morawski, A.W. (2001). Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation. *Sep. Purif. Technol.* 22–23, 591–600. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00164-7).

Treischel, C. (1919). The cause and control of blistering in sheetsteel enameling. *J. Am. Ceram. Soc.* 2 (10), 774–781. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1919.TB17472.X>.

World Motor Vehicle Production by Country: 2005 - 2006» (PDF). OICA. Consultado em 20 de novembro de 2007. Arquivado do original (PDF) em 7 de agosto de 2007

YANG, L. "Techniques for corrosion monitoring". Woodhead, Publishing Limited. Cambridge, 2008. p. 6.