Lama arsenical - opção hidrometalúrgica de recuperação de cobre e arsênio

Parísio Pinheiro Cangussú *
Laerte N. da Conceição **

1. INTRODUÇÃO

2. A LAMA ARSENICAL

3. PROCESSO ATUAL DA CARAÍBA METAIS PARA TRATAMENTO DA LAMA ARSENICAL

4. ALTERNATIVA HIDROMETALÚRGICA PARA O PROCESSAMENTO DA LAMA ARSENICAL

5. USOS DE COMPOSTOS À BASE DE ARSÊNIO

6. CONCLUSÃO

7. BIBLIOGRAFIA

* Engenheiro Químico da Caraíba Metais S/A

** Engenheiro Químico/Metalúrgico da Caraíba Metais S/A

Resumo

Devido ao fato do Brasil ser importador de arsênio e matérias-primas à base de arsênio, o que no período 1979/81 corresponderam a cerca de 545 t (US$ 707.201 FOB) tornou-se bastante atrativa sua produção ou recuperação.

A Caraíba Metais S/A dentro de sua linha de produção gera um subproduto à base de arsênio, que é eletrobtido nas células de desarseniagem na fase de purificação de eletrólito.

O presente trabalho fundamenta-se em um tratamento hidrometalúrgico à lama arsenical, constando basicamente de etapas de produção de cobre impuro, perfeitamente reciclável para a Metalurgia, eliminação de impurezas, tais como antimônio e bismuto, e recuperação de arsênio.

1. Introdução

Devido ao fato do Brasil ser importador de arsênio e matérias-primas à base de arsênio, e a Caraíba Metais S/A, dentro de sua linha de produção, gerar um subproduto à base de arsênio, que é eletrobtido em células de desarseniagem na fase de purificação de eletrólito, tornou-se bastante atrativo o desenvolvimento de um processo visando sua recuperação.

No período de 1979/1983 foram importadas cerca de 2.427 t de arsênio e produtos de arsênio, correspondente a US$3.309.885 FOB, com maior participação para o trióxido arsenioso e o ácido arsênico. (Tabela I)

TABELA I - Importação de Arsênio e derivados.

PRODUTOS	IMPORTAÇÃO									
	1979		1980		1981		1982		1983 *	
	t	US$ FOB	t	US$ FOB	t	US$ FOB	t	US$ FOB	t	US$ FOB
ARSÊNICO	59,0	268.597	54,1	255.934	5,6	52.301	2,0	19.998	1,0	8.875
AC. ARSÊNICO	30,0	34.464	-	-	-	-	0,012	170	25,1	44.800
ANIDRIDO ARSÊNICO	0,03	545	30,0	36.362	31,7	51.621	10,1	16.722	0,0	17
ANIDRIDO ARSENIOSO	830,1	731.365	495,6	524.509	100,1	157.997	392,2	668.528	359,5	419.906
ARSENIATO DE SÓDIO	0,2	309	0,03	457	-	-	0,082	1.264	0,012	236
ARSENITO DE SÓDIO	0,2	348	0,061	1.547	0,1	2.718	0,13	4.065	0,066	2.921
NITRETO DE ARSÊNIO	0,1	197	0,038	310	-	-	-	-	0,16	579
CLORETO DE ARSÊNIO**	-	-	0,003	2.023	-	-	0,004	19	-	-
COMPOSTO DE As	-	-	-	-	-	-	0,0	181	-	-
SUBTOTAL	919,631	1.035.825	579,83	821.142	137,5	264.637	404,5	710.947	385,8	477.334

Fonte: SIC

* Dados até Nov/83

** Qualquer outro cloreto de arsênio

Obs. : Os dados correspondentes as exportações foram mínimos e durante esse período não ultrapassou US$5.000 FOB.

2. A lama arsenical

A operação de desarseniagem se realiza em células eletrolíticas, como anodos insolúveis de chumbo e catodos constituídos de sucatas pesadas de anodos. As sucatas de anodos, uma vez raspadas e lavadas, retornam às células. Sendo a forma, na qual o As se precipita pulverulenta, ele se deposita também como lama no fundo das células.

Está previsto para a Caraíba Metais operando a plena carga, uma produção de 430t/a de lama arsenical, com as características apresentadas na Tabela II.

TABELA II

Elemento	% W/W	t/ano
Arsênio	50 - 60	215 - 258
Cobre	20 - 25	86 - 108
Antimônio	4 - 5	17 - 22
Bismuto	2 - 3	9 - 13
Ácido livre	10 - 15	43 - 64

3. Processo atual da Caraíba Metais para tratamento da lama arsenical

O atual processo de tratamento de lama arsenical consiste numa lixiviação ácida, com a utilização de ar para oxidação e vapor para aquecer até a faixa de 80 a 90°C. Nesse processo, todo arsênio e cobre existentes são dissolvidos em 42 horas de reação e a solução enviada aos reatores de oxidação e neutralização, da Planta de Tratamento de Efluentes.

O arsênio e cobre precipitam juntamente com os demais metais pesados presentes nas várias outras correntes de efluente do Complexo. O precipitado resultante é separado por filtração e posteriormente descartado, sendo este, o efluente sólido do processo.

Esse processo tem as seguintes desvantagens principais:
Quantidades significativas de arsênio e cobre são descartadas.
Elevado consumo de vapor e ar comprimido, devido ao tempo prolongado de dissolução da lama.

4. Alternativa hidrometalúrgica para o processamento da lama arsenical

Baseado nos diagramas de equilíbrio - potencial x pH - para arsênio e cobre, pode-se verificar os diferentes comportamentos desses elementos, quanto à solubilidade em meio alcalino (Gráficos 1 e 2).

Diagrama de Bloco - Lixiviação Alcalina

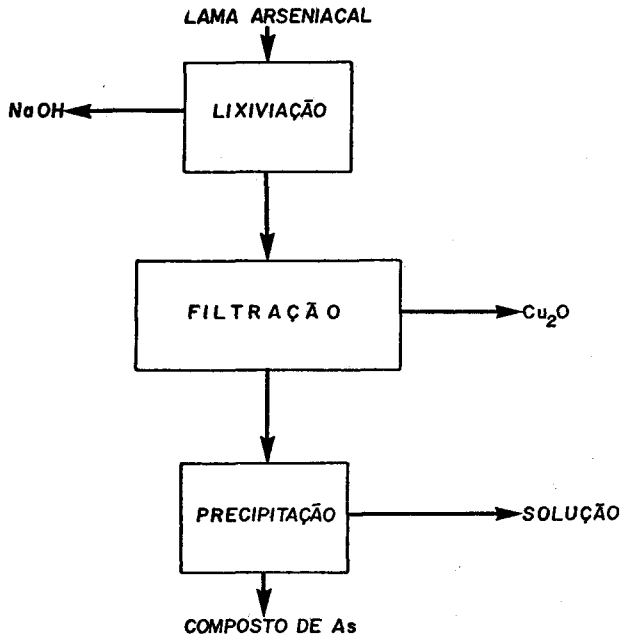
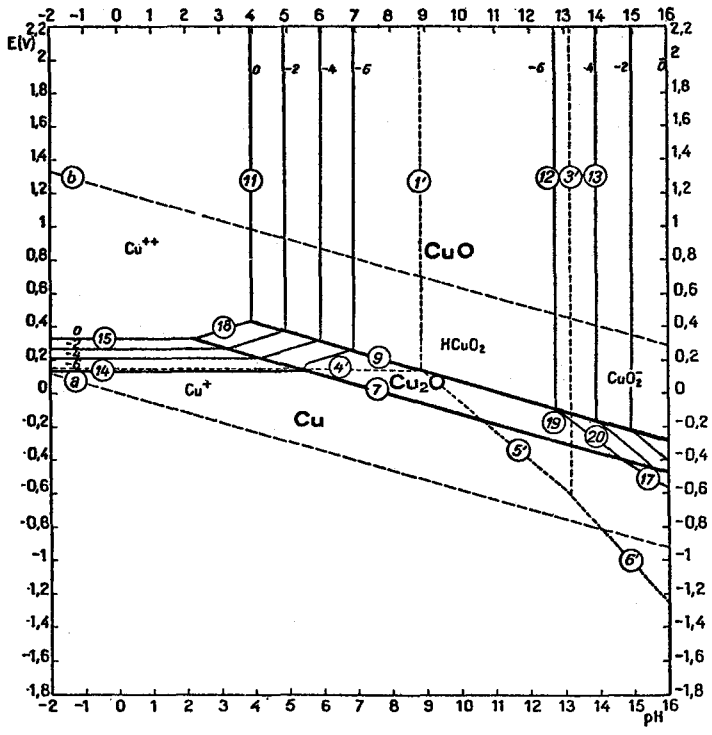


Gráfico 1

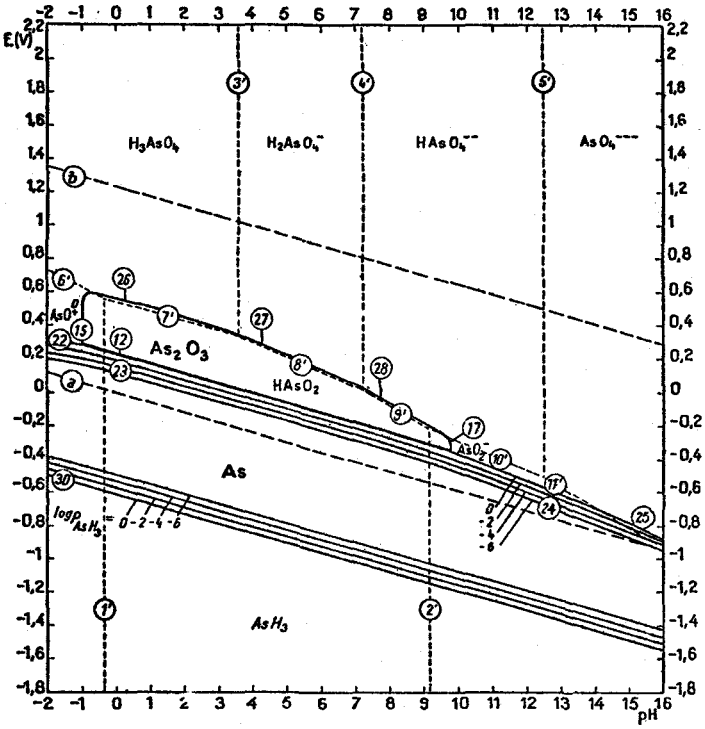


Fonte: MARCEL POURBAIX - "Atlas of Eletrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" 2nd Edition (1974).

O arsênio pode ser separado do cobre, produzindo compostos insolúveis de cobre tais como CuO e Cu_2O, e compostos solúveis de arsênio, tais como $HAsO_4^{=}$ e $AsO_4^{=}$, a depender do potencial de oxidação empregado.

O hidróxido de sódio pode ser utilizado como regulador de pH e oxigênio como agente oxidante.

Gráfico 2



Fonte: MARCEL POURBAIX - "Atlas of Eletrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"
2nd Edition (1974).

Os sólidos resultantes desta lixiviação alcalina, basicamente óxido de cobre, (86 - 108 t/ano Cu) podem ser reciclados para a fundição ou a depender da pureza, comercializados.

A solução que conterá o equivalente a 215 - 258 t/ano de arsênio e impurezas, tais como, pequenas quantidades de antimônio e traços de bismuto, pode ser tratada em etapas de purificação, com o auxílio de agentes seletivos à precipitação dessas impurezas, para recuperação do arsênio (Gráficos 3 e 4)

4.1. Testes experimentais

4.1.1. Testes efetuados pelo CEPED

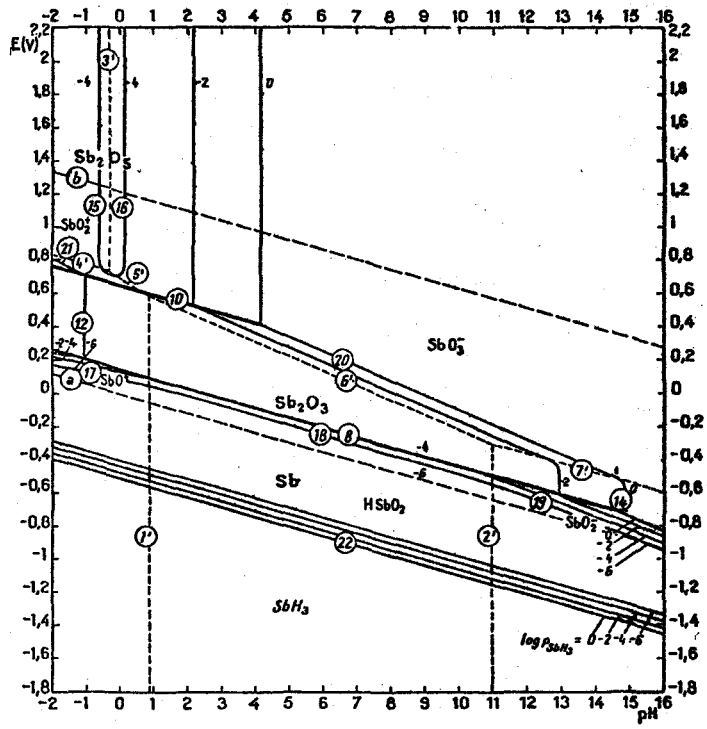
Testes foram efetuados pelo CEPED, em 1979, para investigar a possibilidade de remoção seletiva de arsênio e recuperação de cobre (como óxido) de lamas arsenicais. Duas amostras típicas de lama arsenical foram submetidas a testes preliminares; essas amostras foram obtidas de uma planta no Chile e outra da Outokumpu-OY(Finlândia).

Procedimento experimental

Uma amostra de 100 g de lama foi misturada com 1,0 litro de uma solução de NaOH 10%. A polpa foi aquecida e mantida a 70-90°C e agitada com aeração.

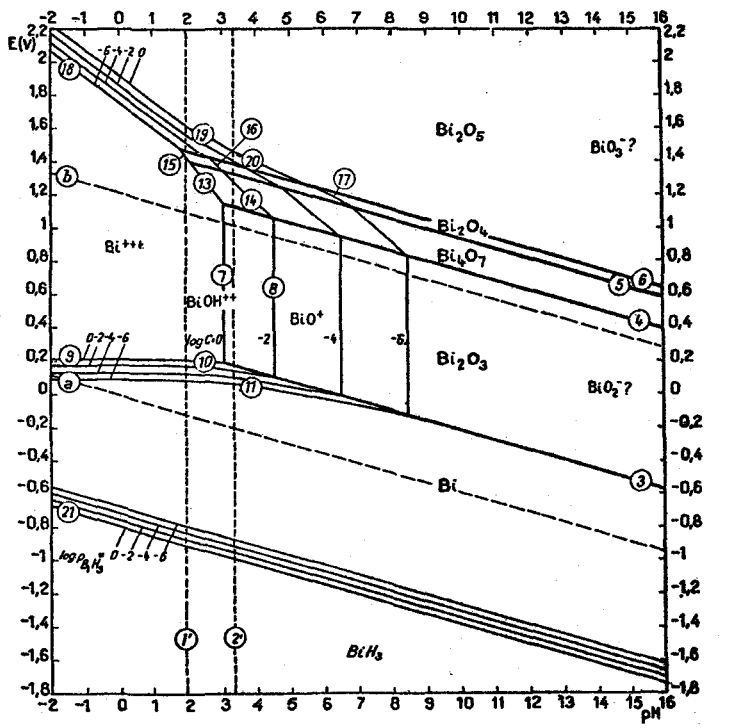
A intervalos de 60 minutos tomou-se alíquotas da solução, então analisadas para Cu e As; após 5-6 horas, a agitação/aeração foram interrompidas e a polpa resultante filtrada.

Gráfico 3



Fonte: MARCEL POURBAIX - "Atlas of Eletrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"
2nd Edition (1974).

Gráfico 4



Fonte: MARCEL POURBAIX - "Atlas of Eletrochemical Equilibria in Aqueous Solutions"
2nd Edition (1974).

O resíduo sólido foi secado, pesado e analisado para Cu e As. Na solução filtrada e avolumada para 100 mℓ, com água destilada, determinou-se Cu e As.

Os resultados obtidos, com ambas amostras, são apresentados na Tabela III.

Tabela III

TEMPO DE REAÇÃO (h)	As NA SOLUÇÃO (g/ℓ)		RENDIMENTO DISSOLUÇÃO As (%)		Cu NA SOLUÇÃO (mg/ℓ)		Cu NA SOLUÇÃO (%)		RECUPERAÇÃO DE COBRE (%) (RESIDUO)	
	Chile	OKO	Chile	OKO	Chile	OKO	Chile	OKO	Chile	OKO
1,0	11,67	19,80	95,27	100,0	14	490	0,04	0,77	-	-
2,0	10,95	19,80	89,39	100,0	12	20	0,03	0,03	-	-
3,0	11,43	18,96	93,31	95,76	14	50	0,04	0,08	-	-
4,0	11,67	19,11	95,27	96,52	12	40	0,03	0,06	-	-
5,0	11,90	19,56	97,14	98,79	12	30	0,03	0,05	99,97	-
6,0	-	19,11	-	96,52	-	30	-	0,05	-	99,95

Observação: Composição das amostras

	% Cu	% As
Chile	37,18	12,25
OKO	64,04	19,80

Os resíduos apresentavam basicamente Cu, na forma de CuO e arsênio, devido à lavagem insuficiente. Assim obteve-se resíduos com as seguintes composições:

	% Cu	% As
Chile	54,54	0,52
OKO	73,93	0,80

O CEPED registra que a temperatura, tempo de reação e quantidade de NaOH requeridos para se obter resultados similares são, provavelmente, mais baixos que aqueles usados nesses testes.

4.1.2. Testes efetuados pela CMSA

O objetivo desses testes, a exemplo daqueles efetuados pelo CEPED, é remover da lama arsenical o cobre como óxido e o arsênico como um composto comercializável, além de melhorar o processo previsto em projeto.

As amostras testadas apresentavam as seguintes composições químicas (%):

	Lama I	Lama II	Lama III
Cu	59,66	54,47	52,03
As	11,35	10,36	13,13
Sb	0,93	1,10	1,86
Bi	0,28	0,33	0,66

Procedimento experimental

Recuperação do cobre

Os testes preliminares efetuados pela Caraíba Metais, executados em condições idênticas àquelas usadas pelo CEPED, utilizou-se lama arsenical obtida nos testes da área de purificação de eletrólito, em início de operação.

Os ensaios, entretanto, foram feitos para tempos determinados (de 1,0 a 6,0 horas), tendo sido analisados químicamente a solução e o resíduo para Cu e As, após filtração e lavagem do resíduo.

Na 1ª bateria de ensaios utilizou-se excessos de 600% e 50% para NaOH e O_2, respectivamente, para a reação considerada.

Na 2ª bateria utilizou-se um excesso de 100% de NaOH, para garantir a neutralização do H_2SO_4 presente, e a quantidade de O_2 foi reduzida, sem contudo ter sido medida.

Reação:

$$(2\ Cu + As) + 3NaOH + \frac{7}{4}O_2 \longrightarrow Cu_2O + Na_3AsO_4 + \frac{3}{2}H_2O$$

Considerando-se 100 g de uma amostra de lama arsenical contendo 54,47% de Cu e 10,36% de As, a participação estequiométrica dos reagentes e produtos para a reação dada será:

$$54{,}47\ Cu + 10{,}36\ As + 16{,}57\ NaOH + 12{,}35 O_2 \rightarrow$$
$$61{,}33\ Cu_2O + 28{,}73\ Na_3AsO_4 + 3{,}69\ H_2O$$

Daí, para 100 g da amostra, contendo as porcentagens de Cu e As mencionadas, as quantidades de NaOH e ar (21% O_2) seriam:

NaOH = 33,14 g (100% excesso)

Ar = 82 ℓ (50% excesso)

Como testou-se amostras de composições diferentes, as quantidades de soda e oxigênio foram calculadas proporcionalmente à estequiometria da reação.

Recuperação do arsênio

Os testes de precipitação de arsênio são inconclusivos e, portanto, não são apresentados. Porém, estão sendo utilizados dois métodos para recuperar o arsênico, a saber:

Método 1 - Precipitação como arsenato de sódio

Este método prevê a precipitação do arsenato de sódio pelo abaixamento do pH da solução. É sabido que a pH's inferiores a 5,0 o arsenato precipita, o que pode ser feito pela adição de H_2SO_4 à solução alcalina da dissolução do arsênio.

Método 2 - Precipitação como arsenato de cálcio

Neste caso, o arsenato seria precipitado segundo a reação abaixo, adicionando-se leite CaO.

$$2\ Na_3AsO_4 + 3\ Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2 + 6NaOH$$

Caso esses métodos não sejam técnica ou economicamente viáveis, a solução de arsênio poderá ser, após separação do óxido de cobre, precipitado como arsenato férrico e descartado conforme já previsto nas instalações de tratamento de efluentes da Caraíba Metais. Este composto é o mais estável dos compostos de arsênio, do ponto de vista de controle ambiental.

Os resultados dos testes preliminares efetuados na Caraíba Metais para recuperação de Cu da lama arsenical são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV - Testes de tratamento da lama arsenical - rendimentos
Lixiviação com NaOH

TESTE	Tempo Dissolução (h)	As na Solução g/l	Rend. As %	Cu na Solução mg/l	Cu Dissolvido %	Resíduo % Cu % As	Recuperado Cu %	OBSERVAÇÕES
LA-1	1,0	4,33	76,30	88,4	0,30	81,13 3,93	70,0	Amostra de Lama I (moída) 600%excesso NaOH
LA-2	2,0	3,87	68,19	16,0	0,05	81,12 3,84	95,0	Amostra LamaI (moída) 600% excesso NaOH
LA-3	4,0	4,695	82,73	145	0,49	83,0 2,61	99,51	Amostra LamaI 600% excesso NaOH
LA-4	2,0	4,695	90,64	200	0,73	78,2 1,69	99,27	Amostra LamaII (moída)-600% excesso NaOH
LA-5	6,0	5,03	97,10	70	0,26	78,03 0,69	99,74	Amostra LamaII excesso NaOH
LA-6	2,0	3,872	74,75	3,62	0,01	76,06 3,82	99,99	Amostra LamaII 100% excesso NaOH
LA-7	6,0	4,15	80,16	3,5	0,01	78,81 3,25	99,99	Amostra LamaII 100% excesso NaOH
LA-8	2,0	4,85	73,88	5,0	0,02	72,21 3,87	99,98	Amostra LamaIII (moída)-100% excesso NaOH
LA-9	1,0	4,675	71,12	3,5	0,01	71,75 4,31	99,99	Idem
LA-10	2,0	4,695	71,51	4,0	0,01	73,51 3,64	99,99	Idem
LA-11	4,0	5,35	81,50	3,8	0,01	73,09 3,20	99,99	Idem
LA-12	6,0	5,45	83,01	4,9	0,02	73,52 2,93	99,98	Idem

5. Usos de compostos à base de arsênio

O trióxido de arsênio - As_2O_3, ou arsênio branco é um produto de cor branca no estado de pó ou pedra e utilizado como iscas contra insetos e roedores, devendo ser colorido de azul para sua comercialização. O arsenato de sódio em mistura com cromato de potássio ou sódio, dinitrofenol e fluoreto de sódio é utilizado para preservação de madeira, através de pincelagem ou imersão.

Os arseniatos são empregados na forma de: arseniato de alumínio, arseniato de chumbo ou de cálcio. Caracterizam-se pelo teor de As_2O_3 na faixa de 30-33%. São produtos altamente tóxicos.

O arseniato de cálcio tem sido empregado sob a forma de pó e seu emprego como inseticida tem sido decrescente, sendo que seu consumo nos EUA em 1966 foi de 1.300 t.

Arseniato de sódio é utilizado como inseticida na cultura da uva, sendo altamente tóxico (ex. carpinox).

Outros derivados orgânicos são utilizados como pesticidas, ex. derivados do ácido metil-arsênico.

O arsênio e cobre são utilizados conjuntamente em derivados orgânicos, possuindo elevado grau de toxidez, ex. acetoarsenito de cobre ou verde de Paris.

O ácido dimetil-arsênico (ácido cacodílico) é utilizado para fins farmacêuticos.

6. Conclusão

Os testes experimentais, descritos anteriormente, demonstram a viabilidade

técnica de se obter uma solução de arsênio e um resíduo sólido de óxido de cobre, perfeitamente reciclável para a metalurgia do cobre ou vendável, partindo da lama arsenical.

Os resultados preliminares obtidos, indicam a possibilidade de recuperação acima de 90% do cobre contido na lama.

É virtualmente possível a conversão da solução, seja ela arseniato de sódio ou arsenito de sódio, para anidrido arsênico (As_2O_5), anidrido arsenioso (As_2O_3), ácido arsênico, arsênio etc., através de etapas de neutralização, acidificação, oxidação ou eletrólise.

A Caraíba Metais se propõe estudar a recuperação do As como um composto de sódio ou cálcio, conforme citado.

7. Bibliografia

(1) MELLOR, J.W. A comprehensive treatment on inorganic and theoretical chemistry. s.n.t.

(2) MARCEL POURBAIX. Atlas of elerochemical equilibria in aqueous solutions. 2. ed. s.l., s.ed.,1974.

(3) SEALEY AND FREMAN. Recovery of arsenic. (Patent 144058).

(4) CEPED. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento. Tests on treatment of Cu/As. (SLIME-MD-743-20-007).

(5) EMATERBA. Empresa de Assistência Técnica e Assistência Rural da Bahia.