

ESTUDO PRELIMINAR SÔBRE A CINÉTICA DO PROCESSO HARRIS MODIFICADO PARA O CASO DA ELIMINAÇÃO DE BAIXOS TEORES DE ARSÊNICO E DE ANTIMÔNIO EM CHUMBO DEZINCADO (1-3)

Eng. Tharcisio D. de Souza Santos (2)

RESUMO

Neste trabalho o autor descreve as experiências preliminares feitas sôbre a eliminação de pequenos teores de arsênico e de antimônio contidos em chumbo dezincado pelo processo Harris realizado por meio de misturador e com composição da carga de reagentes diferente da indicada por Harris. As determinações experimentais, realizadas em um forno de panela de 21 t de capacidade, evidenciaram que, a temperatura constante, a concentração da impureza diminui segundo função exponencial do tempo. Os logaritmos das concentrações, decrescentes no curso na operação, à temperatura constante, variam linearmente com o tempo da reação. A equação das retas foi determinada para os dados experimentais obtidos a 370, 420 e 460°C; de pares de equações pôde ser determinada a variação da velocidade da reação com a temperatura, o valor encontrado para a energia de ativação sendo de 6800 cal/mol. A uma dada temperatura, a velocidade de reação decresce linearmente com a concentração.

Os dados obtidos constituem os primeiros elementos para elucidar a cinética do processo, ainda não abordada na literatura técnica disponível.

Os valores obtidos aconselham realizar a operação em temperaturas mais elevadas do que é recomendado pela literatura e indicam a conveniência de executá-la a temperatura crescente, em lugar de a temperatura constante.

-
- (1) Trabalho a ser apresentado ao 8.º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, C.T. n.º 198, São Paulo, SP., Julho de 1952.
 - (2) Membro ABM; Professor interino de Metalurgia dos Metais Não-Ferrosos, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; Engenheiro-chefe da Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, SP.
 - (3) A Secretária da Associação Brasileira de Metais deseja receber discussões sôbre este trabalho. Preferivelmente, a discussão poderá ser apresentada pessoalmente durante o 8.º Congresso Anual, São Paulo, 21 a 26 de julho de 1952. A discussão poderá também ser enviada por escrito (duas vias) à Secretária da A.B.M. O prazo para apresentação das discussões escritas é 15 de agosto de 1952.

1. INTRODUÇÃO

A eliminação de baixos teores de arsênico e de antimônio, resultante do processo utilizado pelo autor para a operação de eliminação do zinco contido no chumbo desargentado pelo processo Parkes, como última etapa do refino de chumbo de obra produzido em sua Usina Experimental de Apiaí pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas, é feita por meio do processo Harris, com as modificações que foram descritas em outro trabalho do autor (1).

Não consigna a literatura técnica acessível sobre o processo Harris (2) (3) (4) qualquer estudo, experimental ou teórico, sobre a cinética do processo, nem sobre a influência da temperatura sobre a velocidade das reações.

É óbvia a importância prática de tais estudos. De um lado, permitiriam, para as condições particulares de composição do chumbo e para o aparelhamento empregado, prevêr os tempos necessários para as reações (isto é, para que a concentração de uma ou mais impurezas elimináveis por tal processo atinja um determinado valor); de outro, conhecida que seja a velocidade de reação em função da temperatura, poder-se-á conduzir a operação de forma a realizá-la em menos espaço de tempo, simultaneamente aumentando a capacidade do aparelhamento disponível e baixando o custo dessa operação.

Por essas razões, no decurso dos trabalhos de refino de chumbo contendo baixos teores de arsênico e de antimônio, diligenciou o autor em obter os dados experimentais necessários.

Os estudos feitos se limitam, exclusivamente, a soluções muito diluída de arsênico e de antimônio em chumbo (respectivamente, no máximo 0,05 % e 0,100 %) e não contendo outras impurezas senão em teores muito reduzidos (0,001 % max de ferro, 0,003 % max de cobre, 0,0001 % max de estanho, 0,003 % max de prata, 0,001 % max de zinco, 0,0001 % max de cádmio e 0,003 % max de bismuto) e ao forno e ao aparelho que vêm sendo utilizados (forno de panela de ferro fundido, aquecida por combustão de lenha, e misturador de hélice de eixo vertical), já descritos no trabalho citado (1).

Com toda a probabilidade, as reações realizadas no reator Harris devem ser intrinsecamente mais rápidas, em virtude de contacto muito maior que o correspondente às superfícies relativamente limitadas que decorrem do misturador empregado. Em consequência, os dados obtidos não devem ser verificados em operações realizadas por meio do reator Harris.

Infelizmente não pôde o autor dispôr em tempo dos dados de análises de quasi uma centena de amostras de diversas outras campanhas, realizadas em temperaturas outras que as adotadas. Tais resultados quando obtidos, virão ampliar consideravelmente a base experimental

dêste trabalho. Por essa razão, esta contribuição deve ser considerada como «nota preliminar», sujeita a eventuais alterações que poderão decorrer dos resultados das novas experiências já realizadas.

2. DETERMINAÇÕES EXPERIMENTAIS SÔBRE A ELIMINAÇÃO DE ARSÊNICO E DE ANTIMÔNIO

No decurso de quatro campanhas de eliminação de arsênico e de antimônio contidos em chumbo dezincado, e realizadas na condições descritas (1), em temperatura praticamente constante (variação máxima durante a operação de 10°C), foram retiradas amostras médias, em intervalos de tempo determinados.

Atingida a temperatura desejada em cada campanha (370 em duas, 420 e 460°C, respectivamente) e previamente retirada a drosse superficial, foi feita a adição dos reagentes, de uma só vez, e, imediatamente em seguida, ligado o misturador.

A origem dos tempos foi tomada a correspondente ao momento em que era feita a adição.

As temperaturas foram registradas em aparelho Micromax série 20.000; o par termoelétrico, constantemente imerso no banho em contínua agitação por meio do misturador, era protegido por tubo de inonel; afim de evitar o aquecimento dos terminais do par termoelétrico de cromel-alumel, bem como do condutor que os liga ao potenciômetro, dispunha-se de um tubo resfriado por água, para o condutor, e de resfriamento por ar comprimido, para o terminal do par.

A partir do momento da adição da carga de reagentes, foram retiradas diversas amostras, cada qual em intervalo de tempo pré-determinado. A amostragem foi feita com o misturador em movimento (afastando previamente, por meio de uma escumadeira, a solução líquida de sais que sobrenada ao banho de chumbo) por meio de aspiração do líquido em tubo de vidro Pirex, de cerca de 3 mm de diâmetro interno. Obtiveram-se assim como amostras, entre 4 e 6 pequenas barras cilíndricas delgadas, de 80 a 140 mm de comprimento. O líquido solidifica quasi instantaneamente no tubo, evitando assim que possa a amostra apresentar segregação. Tais barras foram posteriormente analisadas, cortando-as por meio de tesoura em fragmentos de comprimento conveniente para o ataque. Dessa forma, não somente consegue o autor uma amostra verdadeiramente representativa do líquido (em movimento, no caso), como também, por desnecessária qualquer outra operação, fica evitada a possibilidade de qualquer contaminação ulterior.

Os resultados obtidos constam da tabela n.º 1.

Com os resultados acima foram traçadas as curvas de variação de concentração e de porcentagem de eliminação de antimônio em função do tempo (para as experiências a 370 e 460°C) (fig. n.º 1).

TABELA N.º 1

VARIAÇÃO DE ARSÊNICO E DE ANTIMÔNIO NO CURSO DO REFINO

Tempo decorrido mm	t = 370°C		t = 370°C		t = 420°C		t = 460°C	
	As %	Sb %	As %	Sb %	As %	Sb %	As %	Sb %
0	0,001	0,035	0,001	0,030	0,030	0,070	0,004	0,010
30	0,001	0,020	—	—	0,015	0,040	—	0,003
45	—	—	< 0,001	0,015	—	—	—	0,001
60	0,001	0,014	—	—	—	—	0,001	0,001
90	—	0,007	—	—	—	0,008	—	—
110	—	—	—	0,003	—	—	—	—
120	< 0,001	0,003	—	—	—	—	—	—
135	—	—	—	0,002	—	—	—	—
150	—	0,0002	—	—	0,001	0,002	—	—
180	—	—	—	0,001	0,001	0,001	—	—

As concentrações iniciais de arsênio já eram muito baixas em ambas as campanhas (0,001 % e < 0,001 % respectivamente). Não puderam ser traçadas as curvas de eliminação dessa impureza, em virtude da imprecisão dos valores das concentrações residuais desse elemento.

As concentrações de antimônio da tabela n.º 1 foram representada sem escala logarítmica, e em escala linear os tempos. Os pontos assim obtidos (fig. n.º 2) estão dispostos segundo retas.

3. EQUAÇÕES DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM FUNÇÃO DO TEMPO

Em cada uma das experiências realizadas, em uma determinada temperatura t °C ou T °K, chamando: c_i a concentração inicial e c a concentração de antimônio em um tempo t , sendo $0 < t < t_f$ e sendo t_f o tempo necessário para atingir uma determinada concentração residual (0,001% por exemplo), resulta que

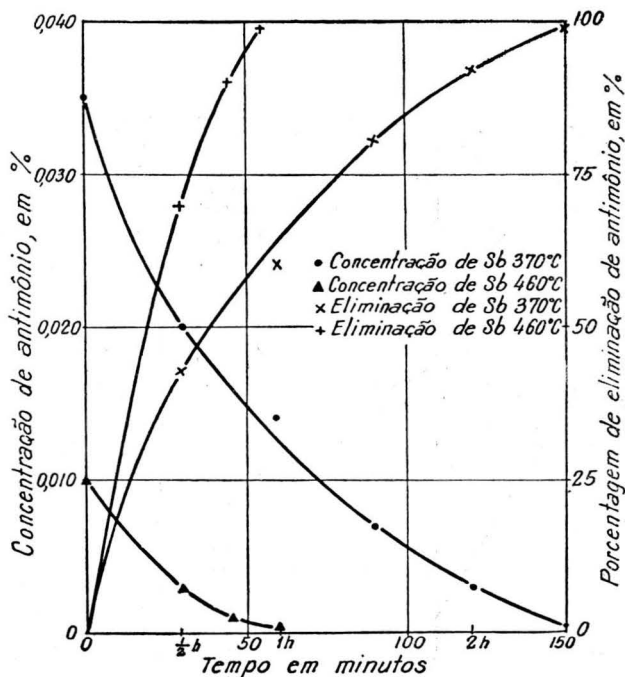


Fig. 1 — Variação das concentrações de arsênio e de antimônio em função do tempo.

$$\frac{\log c}{\log c_i} = \frac{t_f - t}{t_f} \quad (1)$$

ou

$$c = c_i \frac{t_f - t}{t_f} \quad (2)$$

Os dados experimentais permitem calcular a concentração em qualquer instante.

Para a primeira experiência realizada a $t = 370^\circ\text{C}$ ou $T = 643^\circ\text{K}$, e para a concentração inicial $c_i = 0,035\%$ (em lugar de mols, por ser porcentagem unidade mais prática, no caso) para a equação geral da reta

$$\log c = a + bt \quad (3)$$

sendo c a concentração a um instante qualquer t , a contar do início do processo, encontram-se os seguintes valores para as constantes:

$$a = -1,4559$$

$$b = -0,009068$$

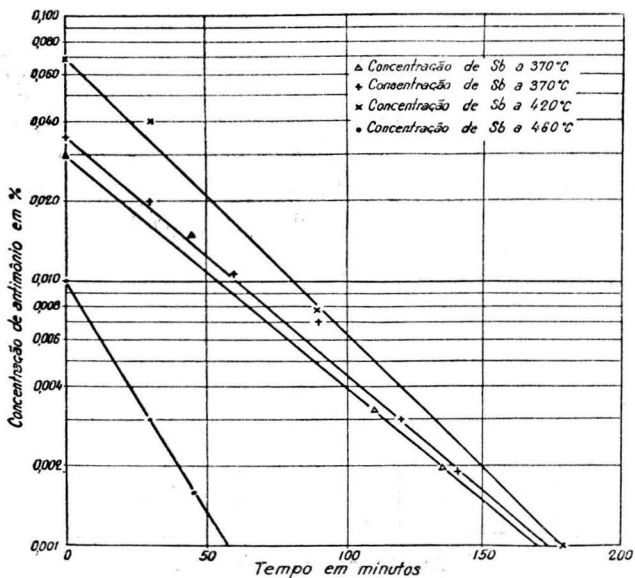


Fig. 2 — Logarítmos das concentrações de antimônio em função do tempo.

A equação para $t = 370^{\circ}\text{C}$ fica então:

$$\log c = -1,4559 - 0,009068 t \quad (4)$$

ou

$$c = 0,035 e^{-0,02088 t} \quad (5)$$

Procedendo de forma análoga, resultam as seguintes equações para os demais dados experimentais:

Para a segunda experiência a 370°C e para $c_i = 0,030\%$:

$$c = 0,030 e^{-0,02040 t} \quad (5a)$$

Para a experiência a 420°C e para $c_i = 0,070\%$:

$$c = 0,070 e^{-0,02360 t} \quad (6)$$

Para a experiência a 460°C e para $c_i = 0,010\%$:

$$c = 0,010 e^{-0,04011 t} \quad (7)$$

4. EQUAÇÕES DA VELOCIDADE DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO

A variação das concentrações em função dos tempos, para os dados experimentais obtidos, é dada pelas equações (5) a (7) permite obter a velocidade instantânea de reação em função do tempo. A velocidade de reação v , em % por unidade de tempo, é dada por:

$$v = \frac{dc}{dt}$$

A equação da concentração é da forma:

$$c = k^{at}$$

e a derivada da concentração em relação ao tempo é:

$$\frac{dc}{dt} = a \cdot k^{at} \quad (8)$$

Para $t = 370^{\circ}\text{C}$ ou $T = 643^{\circ}\text{K}$ a velocidade é dada por:

$$v = -0,0007308 e^{-0,02088 t} \quad (9)$$

E para $t = 460^{\circ}\text{C}$ ou $T = 733^{\circ}\text{K}$:

$$v = - 0,0004011 e^{-0,04011 t} \quad (10)$$

5. VARIACÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO

Substituindo na expressão da velocidade da reação o tempo extraído da equação da variação de concentração em função do tempo, resulta a velocidade em função da concentração.

Para os valores referentes a 370°C , resolvendo a equação (5) em relação a t , resulta:

$$t = - \frac{1}{0,02088} \ln \left(\frac{c}{0,035} \right)$$

e substituindo em (9) resulta:

$$v_{370} = - 0,0209 c \quad (11)$$

para c expressa em $\%$. O mesmo valor é encontrado para a equação (5a), também relativa a 370°C .

Procedendo da mesma forma para os valores obtidos para as reações realizada a 420 e a 460°C , isto é, resolvendo as equações (6) e (7) em relação a t e substituindo êsses valores na equação (10) vem:

$$v_{420} = - 0,0236 c \quad (12)$$

$$v_{460} = - 0,0401 c \quad (13)$$

Mostram as equações obtidas que as velocidades decrescem linearmente com as concentrações.

Cumpra observar que tais conclusões resultam dos dados experimentais, e referentes a concentrações muito baixas de antimônio no chumbo. Não obteve o autor dados referentes a eliminação de maiores concentrações, nada podendo prevêr se tal lei regerá o mecanismo da eliminação de maiores concentrações ou não.

6. VARIACÃO DA VELOCIDADE DE REAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Em se tratando, como nos casos experimentais em apreço, de soluções muito diluídas, de antimônio em chumbo líquido, é de se supôr que a velocidade de reação, a um dado tempo, ou a uma dada concentração de antimônio, varie com a temperatura segundo a lei de Arrhenius, segundo a qual:

$$v = ke^{-\frac{Q}{RT}} \quad (14)$$

sendo k uma constante, Q a energia de ativação, em cal/mol, R a constante dos gases perfeitos 1,987 cal/mol/°C, e T a temperatura absoluta.

O valor de Q pode ser calculado tomando dois pares de valores de v para duas temperaturas conhecidas. Escrevendo a equação (14) para as temperaturas de 460 e 370°C e dividindo membro a membro, resulta:

$$\log \frac{v_{460}}{v_{370}} = -\frac{Q}{R} \left[\frac{1}{733} - \frac{1}{643} \right] \log e \quad (15)$$

Visto como as velocidades de reação variam com a concentração (conforme foi visto pelas fórmulas (11) e (12)), é necessário tomar os valores das velocidades a essas temperaturas para uma mesma concentração de antimônio. Escolhendo o valor de 0,010 %, para ambos os casos, resultam:

$$v_{460} = - 0,000401 \text{ \% / min}$$

$$v_{370} = - 0,000209 \text{ \% / min}$$

donde

$$\frac{v_{460}}{v_{370}} = 1,92$$

Substituindo êsse valor no primeiro membro da equação (14):

$$\log 1,92 = -Q (0,001364 - 0,001555) \log e$$

donde:

$$Q = 6800 \text{ cal/mol}$$

Na equação geral da lei de Arrhenius (13) pode agora ser calculado o valor da constante k , tomando o valor da velocidade de reação para a concentração de 0,010 % a 370°C ou a 460°C. O valor encontrado assim é:

$$k = 0,0427$$

e a equação geral fica:

$$v = 0,0427 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (16)$$

Conforme mostram os resultados acima, é grande o aumento da velocidade de reação com a temperatura: a velocidade de reação a 460°C é quase dupla (1,92) vezes maior) que a velocidade a 370°C, para igual concentração da impureza considerada. Convém lembrar aqui que êstes resultados decorrem diretamente das experiências realizadas, uma vez

que todos os elementos utilizados nos cálculos foram dados experimentais do autor.

Convém agora calcular as velocidades de reação para diversas temperaturas para as quais seja possível realizar o processo Harris modificado em panelas de ferro fundido. Essas panelas podem ser operadas até cerca de 730°C sem que fique grandemente reduzida sua duração em consequência de oxidação e fluência, conforme experiência pessoal do autor. Por outro lado, a menor temperatura em que é possível operar é 327°C, ponto de fusão do banho.

A tabela n.º 2 reúne os valores calculados para as velocidades de reação para a concentração de 0,010 % nas temperaturas de 327, 527, 627 e 727°C, bem como os valores que decorreram das experiências e referentes a 370, 420 e 460°C.

Observa o autor que tais valores se referem às condições do aparelhamento usado, conforme foram descritas (1) e a soluções muito diluídas de antimônio em chumbo.

O aumento da velocidade de reação com a temperatura pode ser apreciado de uma outra forma. Para uma dada temperatura, já foi visto que a velocidade de reação decresce com a concentração de antimônio. Tomando-se os valores das reações entre as velocidades de reação entre duas temperaturas, esse índice independe da concentração. Adotando para velocidade de comparação a velocidade de reação a 327°C, menor temperatura em que a reação pode ser realizada, o quociente do valor da velocidade a uma temperatura determinada superior a 327°C e a velocidade à esta temperatura, dá o índice da velocidade do processo a essa temperatura. Utilizando os dados da tabela n.º 2 podem ser calculados os índices para as demais temperaturas; os resultados obtidos constam da fig. n.º 3.

7. ELIMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM TEMPERATURAS CRESCENTES

O estudo feito no parágrafo anterior mostrou que, a uma dada concentração, a velocidade de reação aumenta com a temperatura, segundo a expressão (16). Por outro lado, a uma mesma temperatura, a velocidade de reação decresce linearmente com a concentração: em outras palavras, a reação se torna intrinsecamente mais lenta à medida que diminua a concentração de antimônio no banho.

Por essas razões, parece apenas lógico que, na prática, em lugar de realizar a reação segundo uma isotérmica, a uma temperatura constante, se deva realizá-la sob temperatura crescente. Dessa forma, se obvia o inconveniente de, por efeito do abaixamento da concentração, tender a velocidade de reação a se reduzir progressivamente, para, em virtude da elevação da temperatura, tender ela a ser acelerada da forma indicada na equação (16).

TABELA N.º 2

VELOCIDADE DE REAÇÃO PARA 0,010% DE ANTIMÔNIO EM
FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Temperatura		Velocidade de reação %/min	Observação
°C	°K		
327	600	0,000 144	calculado
370	643	0,000 209	experimental
420	693	0,000 236	experimental
460	733	0,000 401	experimental
527	800	0,000 616	calculado
627	900	0,000 996	calculado
727	1000	0,001 410	calculado

Nenhuma dificuldade prática oferece a realização da reação em temperaturas crescentes: basta que seja mantido o aquecimento do forno para que a temperatura do banho seja elevada continuamente. No forno que utiliza o autor na operação de eliminação de teores residuais de arsênico e de antimônio, obtem-se facilmente a elevação da temperatura do banho, de 21.000 kg de chumbo líquido, de 100°C/hora (pelo menos para temperaturas até de 665°C). Nessas condições, e de acôrdo com os dados da tabela n.º 3, se conseguem velocidades instantâneas de eliminação de antimônio de cêrca de seis vêzes maior que a velocidade que decorria da reação isotérmica.

Muito embora não tenha o autor obtido ainda os resultados das análises de operações de eliminação de arsênico e de antimônio em temperaturas crescentes, os resultados obtidos indicam, pelo menos qualitativamente, que, de fato se comprova tem a aceleração mencionada na eliminação de antimônio sob temperaturas crescentes.

O autor deixa aqui consignados seus agradecimentos ao Eng. Dr. Luiz C. Corrêa da Silva, da Divisão de Metalurgia do Instituto de Pesquisas Tecnológicas, pela crítica que fez do manuscrito e pela valiosa colaboração que recebeu na análise e dedução das expressões obtidas. Agradece também ao Eng. Victor Lo Ré, Eng. Chefe da Sub-Secção de Análises de Metais Não-Ferrosos pelas análises químicas de longo série de amostras das experiências feitas.

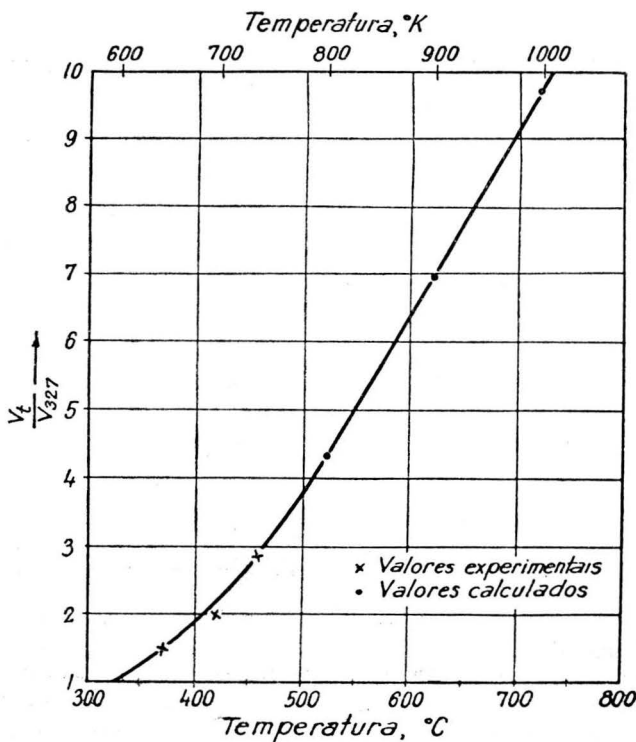


Fig. 3 — Velocidades relativas de reação (para uma dada concentração de antimônio) em função da temperatura.

8. CONCLUSÕES

1. Os dados experimentais referentes à eliminação de antimônio pelo processo Harris modificado, no caso de chumbo contendo baixos teores desse elemento, e nas condições do aparelhamento usado (1), mostram que as concentrações de antimônio decrescem em função exponencial do tempo decorrido.

2. Os dados experimentais obtidos para as temperaturas de 370 (duas experiências), 420 e 460°C e em cargas que inicialmente tinham baixos teores de antimônio e de arsênico (0,070 % de antimônio e 0,030 % de arsênico no máximo) mostram que os logaritmos das concentrações variam linearmente com o tempo de operação. Foram determinadas as equações correspondentes aos dados experimentais.

3. As velocidades de reação variam linearmente com a concentração, como consequência das equações anteriormente citadas.

4. Para a velocidade de reação em função da temperatura segundo a lei de Arrhenius, a partir dos dados experimentais, pôde se calculado o valor da energia de ativação ($Q = 6800$ cal/ mol) e da constante ($k = 0,0427$).

5. O cálculo das velocidades de reação para temperaturas entre 327°C (temperatura mínima de reação) e 727°C (temperatura utilizável em panelas de ferro fundido) mostrou que a velocidade de reação nesta última temperatura é cerca de dez vezes mais rápida que a 327°C .

6. A grande aceleração da reação com temperatura sugere a vantagem em realizar a reação em temperaturas crescentes, em lugar de a uma temperatura constante.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SOUZA SANTOS, T. D. — **Eliminação de baixos teores de arsênico e de antimônio contidos em chumbo por modificação do processo Harris**, A.B.M. — Boletim da Associação Brasileira de Metais, vol. 8, n.º 28, pg. 280, São Paulo, 1952.
- (2) WINTER, R. — *Engineering & Mining Journal*, n.ºs 5-5, 19-5 e 16-5, New York, 1928, citado em (3), pg. 212 e seguintes.
- (3) PROST, E. — **Metallurgie des metaux autres que le fer. Compléments à la 2^e édition**, pgs. 212-226, Librairie Polytechnique Ch. Beranger, Paris, 1931.
- (4) BRAY, J. L. — **Non Ferrous Production Metallurgy**, pg. 245, John Wiley & Sons, New York, 1942.