ARSENIC 2019

L'arsenic est un semi-métal.

Matières premières

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 1,5 ppm.

Minerais : l'arsenic peut se rencontrer sous forme élémentaire, mais, en général, il est associé à divers éléments dans des arséniosulfures, le principal étant l'arsénopyrite ou mispickel, FeAsS, ou présent sous forme de sulfures, l'orpiment As_2S_3 et le réalgar As_4S_4.
Actuellement, la production d'arsenic est issue principalement des métallurgies du cuivre, du plomb, du zinc, du cobalt, de l'or et de l'argent. Dans les gisements sulfurés de cuivre, l'arsenic est souvent présent sous forme d'énargite, qui est un arséniosulfure de cuivre, Cu_3AsS_4.

Métallurgie

L'arsenic est coproduit par diverses métallurgies.

En général, les minerais contenant de l'arsenic sont dans un premier temps grillés, dans un four en lit fluidisé ou à soles multiples. Au cours de cette opération l'arsenic est, en grande partie, éliminé sous forme de trioxyde, As_2O_3, qui se sublime à 218°C, à la pression atmosphérique. Si l'on souhaite commercialiser l'arsenic, l'oxyde, présent dans la phase gazeuse sous forme de dimère As_4O_6, peut être récupéré après passage dans des cyclones, refroidissement et dépôt dans des filtres électrostatiques puis des filtres à manche. Si comme cela est actuellement principalement le cas, l'arsenic est récupéré pour être stocké sous forme stable afin de ne pas polluer l'environnement, l'oxyde est dissous dans de l'eau, oxydé à l'état pentavalent, puis précipité sous forme d'arséniate de calcium, $Ca_3(AsO_4)_2$, de scorodite, $FeAsO_4,2H_2O$ ou d'arséniate ferrique amorphe adsorbé sur de l'oxyhydroxyde de fer(III).
Lors de cette opération, l'antimoine et le mercure accompagnent l'arsenic dans la phase gazeuse issue du grillage.

Métallurgie du cuivre : de nombreux minerais sulfurés de cuivre contiennent de l'arsenic, le principal étant l'énargite, qui est un arséniosulfure de cuivre, Cu_3AsS_4. L'arsenic dégrade de nombreuses propriétés du cuivre : il forme des composés aux joints des grains du cuivre entraînant des ruptures intergranulaires et diminue fortement la conductibilité électrique du métal. Pour cette raison, sa teneur dans le cuivre doit être inférieure à 1 ppm.

Les concentrés livrés aux usines métallurgiques doivent avoir des teneurs en arsenic inférieures à 0,5 % pour être acceptés, sauf cas particuliers (voir ci-dessous l'exemple du traitement du minerai de la mine de cuivre de Ministro Hales). Pour des teneurs comprises entre 0,2 et 0,5 % des pénalités sont appliquées. La concentration des minerais, effectuée par flottation, peut permettre de séparer les minéraux contenant du cuivre, de l'arsenic contenu dans de l'arsénopyrite mais cela n'est pas possible lorsque les deux éléments, cuivre et arsenic, sont présents dans un même minéral comme l'énargite. Par ailleurs, lorsqu'un minerai de cuivre contient des quantités appréciables d'or récupérable, celui-ci est présent dans l'arsénopyrite, et donc, cette dernière, ne sera pas séparée. Une solution adoptée est de réaliser des mélanges de minerais d'origines diverses afin de diluer l'arsenic contenu.

La production d'arsenic coproduit par la métallurgie du cuivre est nettement supérieure à la consommation mondiale. En conséquence, l'arsenic produit doit être stocké dans des conditions stables telles que l'environnement ne soit pas pollué.

Exemple du traitement du minerai de la mine de cuivre de Ministro Hales, exploitée par Codelco, au Chili, près de la mine de Chuquicamata.

- Le minerai, renferme 0,96 % de cuivre, 18,8 ppm d'argent et 996 ppm d'arsenic. Après broyage puis concentration par flottation, la teneur en arsenic atteint de 5 à 6 %, avec une production de 550 000 t/an de concentrés. Opérationnelle depuis fin 2013, la production a été, en 2019, de 151 858 t de cuivre, 61,6 t d'argent et 191 774 t d'acide sulfurique.
  Un grillage partiel du minerai, en lit fluidisé, est réalisé afin de diminuer la teneur en arsenic de 5-6 % à moins de 0,3 %. L'énargite est décomposé à chaud, vers 550-570°C, selon la réaction :

$$2\ Cu_3AsS_{4(s)} = Cu_2S_{(s)} + 4\ CuS_{(s)} + As_2S_{3(g)}$$

La chaleur est apportée par l'oxydation de la pyrite, FeS_2, et de la chalcopyrite, $CuFeS_2$, qui accompagnent l'énargite dans le minerai, selon les réactions :

$$3\ FeS_{2(s)} + 8\ O_{2(g)} = Fe_3O_{4(s)} + 6\ SO_{2(g)}$$

$$4\ CuFeS_{2(s)} + 7\ O_{2(g)} = 2\ Cu_2S_{(s)} + FeS_{(s)} + Fe_3O_{4(s)} + 5\ SO_{2(g)}$$

Ainsi, l'arsenic est en grande partie éliminé sous forme gazeuse en même temps que du dioxyde de soufre qui sera transformé en acide sulfurique.

Après élimination dans un cyclone des particules solides de calcine (minerai grillé) entraînées, le sulfure d'arsenic gazeux est transformé, en présence d'air, en oxyde, As_2O_3, dans une chambre de post-combustion.

$$As_2S_3 + 9/2\ O_2 = As_2O_3 + 3\ SO_2$$

Un ajout d'eau permet de solubiliser l'oxyde d'arsenic. Une série de 3 réacteurs permet de précipiter l'arséniate ferrique. Dans les deux premiers, un ajout de lait de chaux permet d'augmenter le pH vers 4 à 4,5, un ajout, en excès, de sulfate ferreux d'apporter le fer nécessaire et un apport d'air d'oxyder le fer(II) en fer(III) et l'arsenic(III) en arsenic(V). L'arséniate ferrique, $FeAsO_4$, précipite. Dans le troisième réacteur le pH est augmenté à l'aide de lait de chaux jusqu'à des valeurs supérieures à 8 afin de précipiter sous forme d'hydroxydes les impuretés métalliques présentes.

Élaboration de l'arsenic sous forme élémentaire :

La réduction du trioxyde est réalisée, en général, à l'aide de dihydrogène selon la réaction :

$$As_2O_3 + 3\ H_2 = 2\ As + 3\ H_2O$$

Commercialisation : l'arsenic est, en général, commercialisé sous forme de trioxyde, As_2O_3, ou de métal, avec une pureté de 99 %. L'arsenic destiné à la fabrication des semi-conducteurs en arséniure de gallium a une pureté de 99,9999 %.

Productions

La production mondiale est, en 2019, de 33 000 t exprimées en trioxyde As_2O_3, dont 1 000 t, dans l'Union européenne (Belgique) :

en tonnes de trioxyde

Chine	24 000	Belgique	1 000
Maroc	6 000	Namibie	700
Russie	1 500	Iran	110

Source : USGS

Au Maroc, l'arsenic produit provient, depuis 1928, de l'exploitation des gisements de cobalt de Bou Azzer, ces derniers étant sous forme, principalement, d'arséniure de cobalt ($CoAs_2$) et de cobaltite (CoAsS), avec présence d'arsénopyrite (FeAsS) et de nickeline ($NiAs_2$). Les gisements de Bou Azzer, exploités souterrainement par la Compagnie de Tifnout Tighanimine, filiale du groupe Managem, s'étendent sur 50 km, à 120 km au sud de Ouarzazate. Les réserves sont de 1,16 million de t renfermant 1,27 % de cobalt. Par ailleurs, les résidus des exploitations précédentes représentent 1,1 million de t renfermant 0,32 % de cobalt. Une concentration gravimétrique est réalisée sur place pour donner des concentrés contenant, en moyenne, 10,94 % de cobalt, 45 % d'arsenic, 1 % de nickel et 6 g/t d'or.
Les concentrés sont acheminés à Guemassa, à 30 km au sud de Marrakech, pour être grillés puis traités par hydrométallurgie.
Entre 1934 et 1982, les concentrés étaient expédiés en France pour être traités à Pomblières Saint-Marcel (73). De 1971 à 1982, la production a été de 109 011 t de concentrés renfermant 12,79 % de cobalt. Après un arrêt de la production entre 1982 et 1987, les concentrés ont été expédiés en Chine jusqu'en 2001, avec 34 953 t renfermant 10,66 % de cobalt. Depuis, la production est traitée à Guemassa.
En 2019, la production a été de 2 397 t de cathodes de cobalt et, en 2016, de 6 122 t de trioxyde d'arsenic.

Commerce international : en 2019, les importations des États-Unis ont porté sur 7 000 t d'arsenic contenu dans des composés, en 2017, à 55 % de Chine et 44 % du Maroc et 400 t de métal, à 88 % de Chine.

Recyclage

L'arséniure de gallium employé comme semi-conducteur est récupéré ainsi qu'aux États-Unis, les solutions de traitement du bois renfermant de l'arséniate de cuivre et de chrome.

Situation française

En 2019.

Commerce extérieur :

Les exportations d'arsenic étaient de 3,416 t avec comme principal marché à :

- 97 % l'Allemagne.

Les importations d'arsenic s'élevaient à 12,595 t en provenance principalement à :

- 48 % de Chine,
- 29 % du Japon,
- 5 % d'Allemagne.

Utilisations

Consommation : la consommation des États-Unis est, en 2019, de 7 400 t d'arsenic contenu ou non dans des composés.

Secteurs d'utilisation :

- La principale utilisation aux États-Unis est le traitement du bois destiné à des utilisations non résidentielles. La solution aqueuse de traitement contient de l'arséniate de cuivre et de chrome. Pendant longtemps, le traitement a concerné le bois de charpente destiné aux constructions mais depuis fin 2003, il est interdit pour le bois de résidences et limité aux poteaux électriques et téléphoniques, aux traverses de chemin de fer, aux pilotis et aux glissières de sécurité.
- Il est employé dans divers pays comme pesticide. En France, il a été utilisé, sous forme l'arsénite de sodium, $AsNaO_2$ jusqu'en 2001, pour lutter contre l'esca et l'excoriose de la vigne.
- Sous forme d'arséniate méthylique monosodique (MSMA), CH_4AsNaO_3, il a été utilisé à grande échelle comme herbicide, en particulier aux États-Unis pour les terrains de golf. Depuis début 2014, cette utilisation est interdite aux États-Unis. Elle subsiste pour la culture du coton. En France, son utilisation est interdite depuis 1973.
- Il a été employé sous forme de roxarsone, l'acide 3-nitro-4-hydroxyphénylarsonique ($C_6H_6AsNO_6$), comme additif alimentaire pour les volailles jusqu'en 1999, en Europe et son utilisation est suspendue aux États-Unis depuis 2011.
- L'arsenic, sous forme élémentaire, est un élément durcissant du plomb. Il est ajouté, avec une teneur d'environ 1 %, aux munitions militaires et aux grilles des batteries au plomb.
- Il est l'un des composants des semi-conducteurs à l'arséniure de gallium (AsGa) et d'indium. Dans ce secteur, la consommation des États-Unis, en 2015, a été de 24 t.
- L'arsine, AsH_3, composé gazeux à la température ambiante, a été utilisé comme arme chimique pendant la 1ère guerre mondiale. Pendant la guerre du Viet**n**am, entre 1962 et 1971, a été utilisé comme défoliant, par l'armée américaine, l'agent bleu qui est un herbicide contenant de l'acide diméthylarsénique (ou acide cacodylique), $(CH_3)_2HO_2As$.
- Les eaux thermales de La Bourboule (63) renferment de 6 à 7 mg/L d'arsenic. Elles sont réputées soigner l'asthme chez l'enfant et l'adulte.

L'arsenic dans l'environnement

Quelques notions de chimie de l'arsenic :

- Dans des conditions oxydantes, l'arsenic est au degré d'oxydation +V, sous forme d'ion arséniate AsO_4^{3-} ou de pentaoxyde As_2O_5.
- Dans des conditions réductrices, il est au degré d'oxydation +III, sous forme d'ion arsénite AsO_3^{3-} ou de trioxyde As_2O_3.
- La solubilité dans l'eau du pentaoxyde, 1 500 g/L, est plus importante que celle du trioxyde, 37 g/L à 20°C, solubilité qui reste toutefois importante.
- Le trioxyde se sublime à la pression atmosphérique à 218°C alors que le pentaoxyde fond à 315°C.
- La toxicité des composés trivalents est de 10 à 60 fois plus importante que celle des composés pentavalents.

Sources naturelles :
De l'arsenic est émis par des bactéries, des volcans, des feux de forêt et par érosions des sols.

Sources anthropiques :
De l'arsenic provient des activités humaines mais avec la diminution constante de ses utilisations il provient plutôt, actuellement, d'anciennes activités industrielles ou agricoles qui ont laissé des sols pollués. En 2000, il a été estimé que depuis le début de l'ère industrielle, la production industrielle cumulée d'arsenic a été de 4,5 millions de t.
La concentration moyenne des sols « non pollués » étant de 6 mg de As/kg, celle de sols pollués peut atteindre, par exemple à Gasen, en Autriche, près d'une ancienne mine, 700 à 4 000 mg/kg.
Des eaux de drainage de mines peuvent contenir jusqu'à 850 mg/L.
Des sols agricoles traités par des pesticides contenant de l'arsenic peuvent atteindre une concentration de 700 ppm d'arsenic.

Métallurgie de l'or : quelques exemples.

- Mine de Giant, proche du Grand Lac des Esclaves, à Yellowknife, au Canada, dans les Territoires du Nord-Ouest.
  L'exploitation d'un gisement d'or dans de l'arsénopyrite a débuté en 1948. Le minerai était d'abord grillé en formant du trioxyde d'arsenic volatif qui était dans un premier temps rejeté dans l'atmosphère. En 1951, des filtres sont installés et les émissions passent de 7,4 t/jour en 1951 à 2,9 t/jour, en 1956. A compter de 1958, avec l'installation de filtres plus performants, les émissions ne sont plus que de 52 kg/jour, puis se stabilisent à 300 kg/jour.
  237 000 t de trioxyde d'arsenic ainsi récupérées, ont été stockées souterrainement dans des cavités creusées à 76 m de profondeur, en pensant que le permafrost (ou pergélisol) se reformerait autour des chambres de stockage et éviterait une circulation d'eau entraînant une pollution par l'arsenic. Cela n'a pas été le cas et un projet de congélation du sol autour du stockage est en cours de réalisation.
  Entre 1948 et 2004, année de fermeture de la mine, la production totale a été de 218 t d'or.
- Mine de Salsigne (11) : elle a produit, entre 1892 et 2004, année de sa fermeture, 120 t d'or, 200 t d'argent mais aussi 200 000 t de trioxyde d'arsenic commercialisé, à partir d'un minerai d'arsénopyrite. Ce fut la plus importante mine d'arsenic, au monde, avec une production de 10 000 t/an d'arsenic. Les diverses exploitations industrielles qui ont été actives sur le site ont laissé 120 hectares, soit 11,6 millions de t, de sols et résidus pollués par l'arsenic se traduisant par la pollution d'une rivière, l'Orbiel. Avant la réhabilitation du site, par le BRGM et l'ADEME, à La Combe du Saut, l'Orbiel charriait de 3 à 8 t/an d'arsenic, provenant à 90 % de la pollution industrielle des sols. La concentration des sols variait, à proximité des sites miniers, entre 2 500 et 10 000 mg/kg.
  La réhabilitation a consisté à excaver puis rassembler les sols pollués sur 2 sites, les plages de l'Artus pour les sols peu concentrés en arsenic avec un dépôt de 7 millions de m^3 et le massif de Montredon avec les sols les plus concentrés avec 1 million de m^3. Les sols les plus pollués ont été déposés sur une couche d'argile de 5 m puis sur une géomembrane de 2 mm d'épaisseur. Les eaux provenant des stockages sont traitées dans une unique station d'épuration à l'aide de chaux, la consommation est de 0,6 kg/m^3, pour donner de l'arséniate de calcium qui est stocké. En 2010, le stockage d'Artus fournissait 7,7 m^3/h d'eau contenant 7,12 mg de As/L, celui de Montredon, 0,64 m^3/h contenant 39 mg de As/L. La teneur

moyenne de l’eau entrant dans la station d’épuration étant de 15,48 mg de As/L et sortant avec 0,94 mg/L. Ainsi, la teneur en arsenic de l’Orbiel qui est de 8 µg/L en amont du site industriel, est de 45 µg/L en aval.

Toxicité

L’intoxication chronique à l’arsenic, à développement très lent, est appelée arsénicisme. Elle provient principalement d’eaux souterraines destinées à la consommation polluées par de l’arsenic. La valeur guide de l’OMS pour une eau potable est de 10 µg/L. Au Bangladesh, 27 % des puits peu profonds ont une concentration en arsenic supérieure à 50 µg/L, cela concerne de 33 à 77 millions de personnes.
Les premiers symptômes, après une exposition d’environ 5 ans, sont une hyperpigmentation de la peau, puis après plus de 10 années d’exposition des cancers de la peau et après 20 à 30 ans des cancers du poumon.