

# La Metalurgia del Cobre

# INTRODUCCIÓN

El cobre es un material de color rojizo que se encuentra ligado a la humanidad desde que se descubriera en forma nativa. Se encuentra (a veces) en la naturaleza en forma metálica (al igual que el oro), y fue por esta razón que fue uno de los primeros metales conocidos y usados por el ser humano (Edad del Cobre) para la elaboración de utensilios, adornos, herramientas y armas. Su segunda época de utilización masiva fue en los siglos XIX y XX con la extensión de la electricidad.

La mitad del cobre se utiliza en la industria eléctrica y una cuarta parte en la construcción. Las principales aleaciones son los latones (Cu-Zn), los broncees (Cu-Sn) y cuproaluminios (Cu-Al), se emplean ampliamente en la industria naval en base a su resistencia a la corrosión.

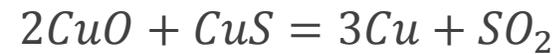
La obtención de cobre por metalurgia a partir de los sulfuros es relativamente reciente. Unos siglos antes de Cristo se conseguía el cobre probablemente por medio de sucesivas tostaciones y fusiones. El primer bronce se obtuvo a partir de menas complejas de cobre y estaño. El latón se conoce desde el 1000 a. C. y fue ampliamente utilizado en la época romana.

En el siglo XVI el cobre se producía según el proceso Mansfeld, constituido por 7 operaciones de tostación y fusión. Primero se separaba la ganga escorificada de una mata de bajo contenido metálico y luego ésta se enriquecía por una fusión concentradora, intentando llevar a la escoria, por oxidación el contenido en hierro.

# INTRODUCCIÓN

La mata enriquecida se tostaba “a muerte” para obtener un óxido el cual luego se llevaba a una fusión reductora para obtener cobre negro, que posteriormente se afinaba.

En el entorno de 1700 (con 10 operaciones, se queda en 6-7 en 1830) aparece el proceso Welsh. La diferencia básica con el resto de procesos tradicionales era el uso extensivo de la reacción de tostación o proceso de descomposición doble, en el que se hacía uso del azufre como reductor:



Las técnicas utilizadas modernamente en la producción de cobre se describen a continuación.



# APLICACIONES Y USOS

Las aplicaciones del cobre de alta calidad (99.99%), del que se produce el 95% del cobre primario se utiliza debido a su conductividad eléctrica en aplicaciones eléctricas (>50% del consumo mundial) de baja tensión fundamentalmente. Máquinas eléctricas, como generadores, motores y diversos equipos eléctricos.

Debido a su conductividad térmica encuentra aplicación en vasijas y tuberías de intercambio térmico (tuberías de calefacciones, etc.)

Se emplea el cobre en la industria química y alimentaria por su resistencia a la corrosión. También se emplea en la industria naval, del automóvil o en la de equipos de medida.

También se usa en construcción en conducciones y recubrimientos. En electrodomésticos, decoración y moneda. Munición en cobre y latón.

Las sales y compuestos de cobre (particularmente el sulfato pentahidrato) se usa en agricultura para evitar hongos con baja toxicidad. Otros compuestos de cobre se usan como insecticidas y conservantes.

El cobre y compuestos de cobre se emplean como catalizadores en cierto tipo de reacciones, también se emplea como pigmento en vidrios, cerámicas y esmaltes.



# PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas dependen de su pureza, y esta de la mena y del proceso de obtención. Las impurezas pueden formar soluciones sólidas o fases segregadas en los bordes de grano debidas a los tratamientos del metal, lo que altera sus características. En este sentido, se establecen dos grupos en función del efecto de las impurezas:

- Aquellas independientes del ordenamiento cristalino, véase algunas termodinámicas o el comportamiento magnético.
- Aquellas que dependen de los defectos cristalinos (dislocaciones, soluciones sólidas sustitucionales), véase la conductividad térmica y eléctrica, el comportamiento plástico y la resistencia a la corrosión.

El cobre de elevada pureza es muy dúctil. El trabajo en frío incrementa la dureza y la resistencia a la tensión, el recocido por su parte elimina el endurecimiento. El cobre puro presenta buena trabajabilidad en caliente, sin fragilidad, pero la resistencia a altas temperaturas es baja (las impurezas que causan esta pérdida de resistencia a alta temperatura son: bismuto, antimonio, plomo, selenio y azufre). La concentración de óxidos de tales elementos en los bordes de grano, durante el calentamiento causa su fragilización, lo que facilita el corte.

La conductividad eléctrica del cobre es la más alta de todos los metales tras la plata (0.6% la de ésta). La conductividad disminuye con el trabajo en frío y con los elementos que forman solución sólida y se recupera por recocido.

# PROPIEDADES QUÍMICAS

El cobre es un metal de transición perteneciente al grupo del oro y la plata en la tabla periódica con estados de oxidación +1 y +2 que forma compuestos coloreados. El  $\text{Cu}^{2+}$  es el estado de oxidación más estable a relativamente baja temperatura. Por encima de los  $800^{\circ}\text{C}$  predomina el  $\text{Cu}^{1+}$ , lo cual es importante para los procesos pirometalúrgicos.

Se trata de un metal noble comparado con otros elementos. El cobre, en aire seco y a temperatura ambiente, se cubre de una capa delgada de óxido cuproso. A elevadas temperaturas, al aire, el cobre forma primero óxido cuproso y luego óxido cúprico. En la atmósfera, la superficie del cobre se oxida con el paso de los años formando una capa delgada, decorativa y protectora de color verde (formada por sulfato y carbonato básicos).

En atmósfera seca, el cobre resiste el ataque de productos agresivos aunque presenta gran afinidad por los halógenos y el azufre. Los ácidos no oxidantes como el sulfúrico, clorhídrico y otros orgánicos diluido atacan mal al cobre.

El cobre se ataca por oxidación y formando iones complejos. El cobre es soluble en ácidos oxidantes (como el nítrico o el crómico) o ácidos no oxidantes (como el sulfúrico) que contengan un agente oxidante (oxígeno o peróxido de hidrógeno). Por ejemplo el ácido acético ataca el cobre formando una capa de color verde, gris o azul verdoso.

# PROPIEDADES QUÍMICAS

El agua pura no corroe el cobre, por el contrario el agua del mar produce un ataque moderado.

**HIDROMETALURGIA:** sulfuros de cobre se atacan con sales férricas. El hierro (III) pasa a hierro (II) oxidando el azufre de los sulfuros, reacción que se potencia con la presencia de bacterias. El cobre se disuelve en agua formando iones complejos.

La solubilidad del oxígeno en el cobre líquido es importante. El  $\text{SO}_2$  también se disuelve en el cobre fundido formando sulfuros.

El hidrógeno es soluble en el cobre líquido. El hidrógeno reacciona con el oxígeno disuelto formando agua vapor que al no ser soluble en el cobre se escapa o forma porosidad residual.

# MENAS DE COBRE

Aproximadamente el cobre se encuentra en una concentración de 40 ppm en la corteza terrestre.

Existen más de 100 minerales de cobre de los que menos de 20 tienen importancia como menas del metal. El azufre es un elemento calcófilo, de ahí que los principales minerales de cobre son sulfuros:

Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )

Bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )

Calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )



Acompañados por pirita, galena y otros sulfuros de arsénico, antimonio y bismuto.

La acción del clima provoca, a partir de estos sulfuros, cerca de la superficie terrestre, en la zona oxidante (carbonatos y sulfatos básicos), óxidos de cobre y silicatos. En condiciones reductoras, el cobre se transforma en sulfuros secundarios (calcosina y covelina ( $\text{CuS}$ )) y puede aparecer cobre nativo.

Otros minerales de cobre importantes son: cuprita (óxido,  $\text{Cu } 1+$ ), tenorita (óxido,  $\text{Cu } 2+$ ), enargita (sulfuro de arsénico y cobre), azurita (2 carbonato e hidróxido), malaquita (carbonato e hidróxido), atacamita (hidróxido y cloruro) y crisocola (silicato).

Metales asociados: plata y oro.

Depósitos minerales: los depósitos hidrotermales con cobre en forma de calcopirita cubren el 50% de las necesidades, conocidos como pórfidos.

# PIROMETALURGIA DEL COBRE

El cobre primario en la actualidad se obtiene a partir de menas de sulfuros de baja ley, las cuales se tratan por vía pirometalúrgica. El material es concentrado por flotación (pocas veces sometido a tostación, si cabe a un ajuste de la composición en azufre). Después el concentrado se somete a fusión para mata, y posteriormente a una conversión y finalmente, a un afino térmico y electrolítico para la obtención de calidad eléctrica.

El cobre primario de muy baja ley o menas mixtas (oxidadas y sulfuradas) se obtiene por vía hidrometalúrgica (20%), con perspectivas de crecimiento. Grandes masas de minera pobre sin tostar se lixivian con la ayuda de bacterias en algunos casos.

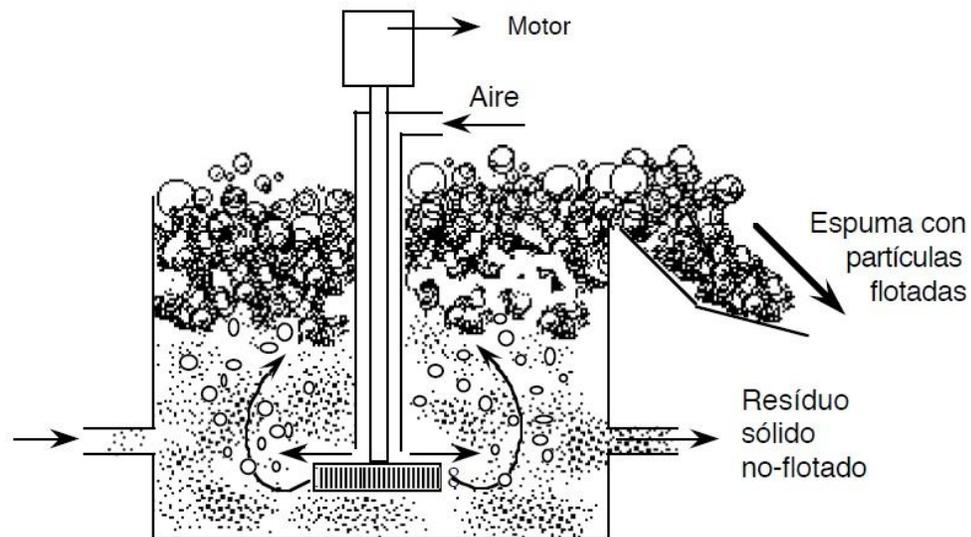
# CONCENTRACIÓN DE MENAS DE COBRE

Permiten incrementar el contenido en cobre del mineral dado que las menas que se explotan son de baja ley. La forma tradicional de concentración es por medio de flotación por espumas. Previamente el material es triturado y molido hasta unos tamaños entre 10 y 200  $\mu\text{m}$  para optimizar la liberación. Hay dos tipos de flotación:

- Flotación masiva, con el fin de concentrar todos los minerales que contengan algo de contenido metálico.
- Flotación diferencial o selectiva, con el fin de separar los distintos minerales.

Un concentrado de calcopirita seco tiene contenidos superiores al 30% de cobre (por ejemplo).

La flotación es una técnica típica en la industria del cobre debido a la hidrofobicidad de los minerales sulfurados de cobre, si no se puede incrementar mediante la adición de agentes químicos.



# TOSTACIÓN DE LAS MENAS DE COBRE

El objetivo de la tostación es oxidar los concentrados de cobre para el resto de operaciones de la pirometalurgia e hidrometalurgia.

EN LA PIROMETALURGIA: la tostación tiene como objetivo la reducción del contenido de azufre hasta un valor óptimo para la fusión de la mata. Modernamente la tostación no se lleva a cabo como tal en una etapa separada, sino que se realiza a la vez que se lleva a cabo la fusión de la mata con un incremento del aprovechamiento energético.

EN LA HIDROMETALURGIA: La tostación está poco extendida, aunque permite formar compuestos que se pueden lixiviar totalmente o parcialmente. Caso especial: separación del cobre (óxido) y cobalto (sulfato) de menas mixtas`.

En la tostación, los sulfuros metálicos se queman con el oxígeno del aire. *La tostación a muerte* se basa en formar óxidos a partir de los sulfuros. La tostación sulfatante persigue la obtención de sulfato, y la tostación clorurante si se obtienen sales cloruradas del metal.

La tostación se lleva a cabo en tostadores de lecho fluido, o en cadenas de Dwight-Lloyd. El  $\text{SO}_2$  se puede emplear en la fabricación de ácido.

# PRINCIPIOS DE LA FUSIÓN PARA MATA

Los procesos pirometalúrgicos de fusión de cobre se basan en el principio de oxidación parcial de concentrados de sulfuros, puesto que la oxidación completa de los sulfuros con posterior reducción del metal supone consumos importantes de combustible, escorias ricas en cobre y cobre producido con un elevado nivel de impurezas.

La fusión de concentrados de cobre, que pueden estar parcialmente tostados como se mencionaba o sin tostar, con adición de fundentes va a generar dos fases fundidas: la MATA, que es la fase más pesada y que contiene la mayoría de los sulfuros y que es el producto de concentración del cobre; y la ESCORIA, que contiene una fase oxidada y ferrosa.

La oxidación del azufre de los sulfuros y del hierro es exotérmica, permitiendo alcanzar los niveles adecuados de composición de la masa. La escoria se va a formar por reacción del óxido de hierro (II) con la sílice fundente, dando la fayalita ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ , silicato ferroso de bajo punto de fusión), que es el componente más importante de la escoria, y la separación, por lo tanto, del hierro de la mata es un proceso exotérmico.

# REACCIONES EN LA FUSIÓN PARA MATA

Las reacciones de la fusión para mata son:



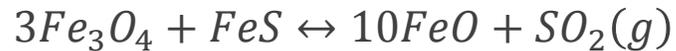
Y:



Otra de las reacciones de importancia, es el equilibrio entre las fases mata y escoria, entre los óxidos y sulfuros de cobre y hierro:



La presencia de sulfuro de hierro en la mata va a contribuir a la reducción del óxido de hierro (III) a óxido de hierro (II):



Esta reacción anterior contribuye a eliminar la magnetita con la presencia de sílice, pues complica las operaciones del horno debido al elevado punto de fusión (>1500 °C), que conduce a su cristalización y a elevar la viscosidad, incrementando el cobre que queda retenido en la escoria.

LA FUSIÓN PARA MATA ES UN PROCESO CONCENTRADOR DE COBRE. Tras es proceso de fusión, los metales que acompañan el cobre:

- Calcio, magnesio y aluminio, pasan a la escoria sin reducirse.
- Los metales preciosos que se encuentran disueltos en los sulfuros pasan a la mata casi en su totalidad.
- El resto de metales (Ni, Co, Pb, Zn, As, Sb, Bi, etc.) se distribuyen entre la mata y la escoria, o se separan con los gases del horno de fusión.

# REACCIONES EN LA FUSIÓN PARA MATA

El arsénico y el antimonio son solubles en la mata fundida, disminuyendo su solubilidad al aumentar el porcentaje de cobre en la mata y según el nivel oxidante y la temperatura (se volatilizan). El exceso de arsénico y condiciones reductoras en el horno pueden dar lugar a una fase conocida como SPEISS.

Las escorias de la fusión para mata del cobre contienen un 30-40% de hierro en forma de óxidos, y alrededor de un 25-40% de sílice, principalmente como silicato de hierro (II).

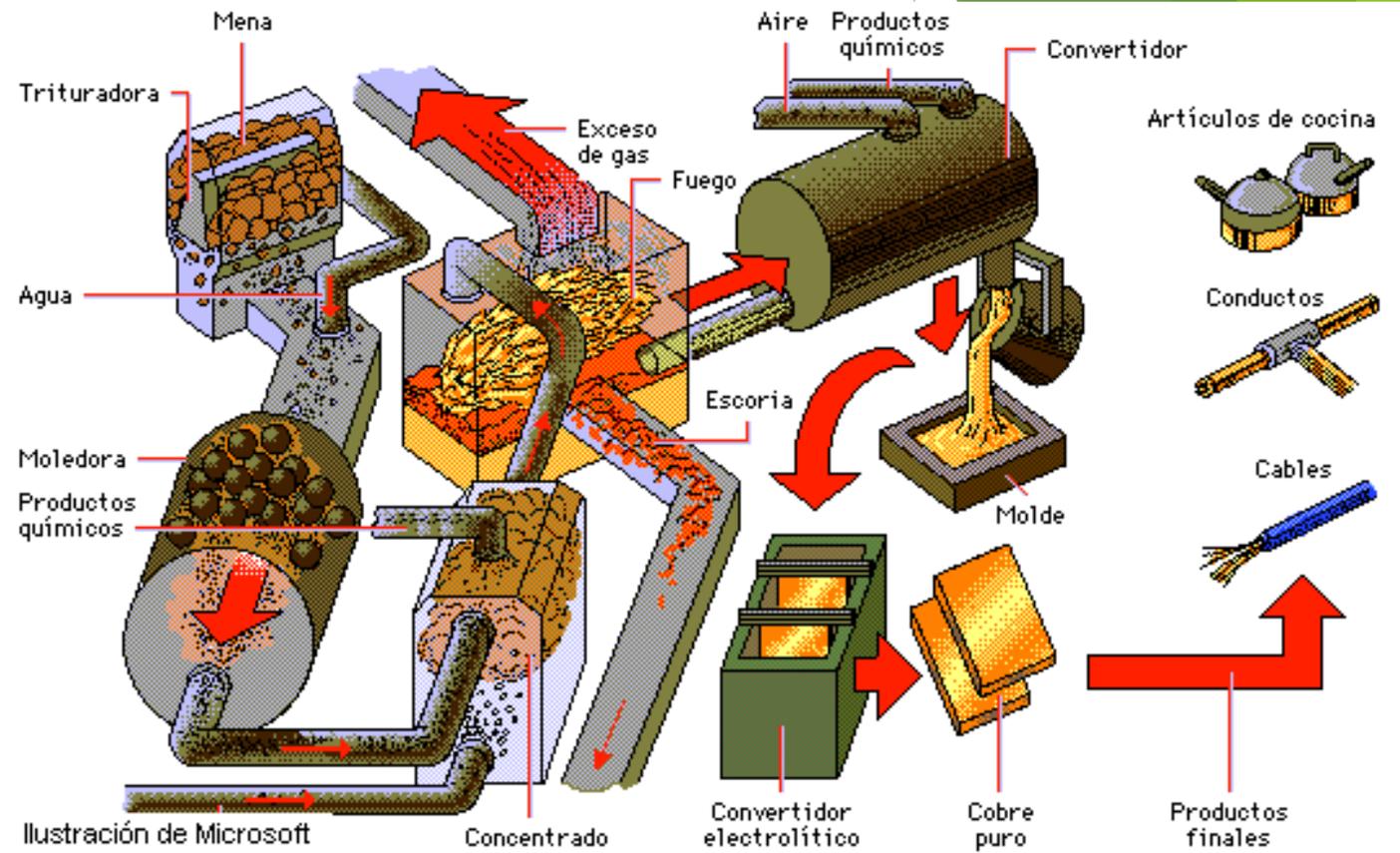
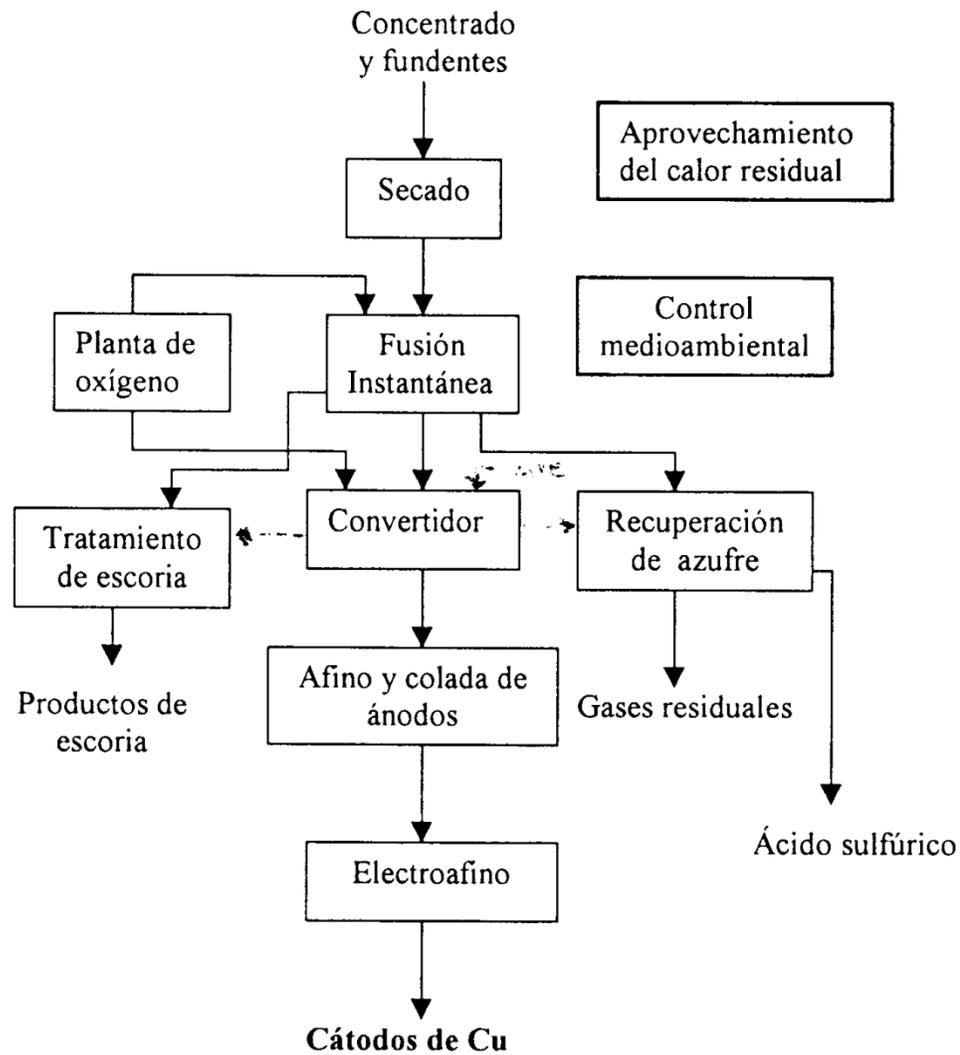
La fusión para mata va a permitir la rápida separación entre la mata y la escoria, enriquecida la primera en cobre y empobrecida la segunda. La separación de las fases se va a ver producida por:

- La diferencia de enlace en la mata y en la escoria (covalente e iónico, respectivamente).
- La diferencia de densidades entre las dos fases (del orden de  $1 \text{ g/cm}^3$ ).

Pese a que la mayor parte del cobre va a la mata (100 veces a 1, es una cantidad de cobre importante que se pierde en la escoria), una parte va a la escoria. Esta pérdida de cobre en la escoria va a depender de la riqueza de la mata (cuanto más rica más cobre en la escoria, mayores pérdidas), y luego de la riqueza de los concentrados (más ricos los concentrados, menos escoria y menos pérdidas de cobre).

El cobre en la escoria va a aparecer como sulfuro (mata), atrapado o disuelto y como óxido asociado a los demás óxidos. Escorias con  $<0.8\% \text{ Cu}$  se tiran o venden como abrasivos o para firmes

# FUSIÓN TRADICIONAL DE LOS SULFUROS DE COBRE

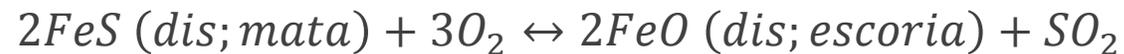


# CONVERSIÓN

Es el proceso que trata la mata de fusión en estado fundido por soplado con aire. El azufre de la mata se oxida, a la vez que el hierro, para producir lo que se denomina metal blanco, el cual se somete a soplado para obtener cobre blíster. La escoria de la primera fase se separa por adición de sílice (formando fayalita), mientras que en la segunda apenas hay producción de escoria. Los gases contienen  $SO_2$  y vapores de los metales más volátiles.

Son dos los pasos para la conversión:

1- Llamado escorificante, se obtiene una fase formada por sulfuro de cobre que se conoce como metal blanco, con no más de un 1% de sulfuro de hierro. Se vuelve a llenar el convertidor para obtener de nuevo más metal blanco. Se repite el proceso hasta que el convertidor se llena de sulfuro de cobre. Se verifica la siguiente reacción:



2- Mediante soplado de la carga se oxida el azufre del sulfuro formando cobre blíster. Siendo las reacciones que tienen lugar:



Que de modo resumido quedaría:



# CONVERSIÓN

El elevado potencial oxidante dentro del convertidor y la ineficacia de la reacción destructora de la magnetita, hacen inevitable la presencia de importantes cantidades de magnetita (aun con un 1% de FeS), que origina el arrastre de cantidades importantes de óxido de cobre (15% Cu). En la segunda etapa, los arrastres son aun más importantes por la ausencia de FeS. La escoria es por tanto reciclada al horno de fusión primaria para mata.

La conversión es una manera de afinar pequeños contenidos de metales. Así, los metales más nobles como el níquel y el cobalto permanecen en el cobre blíster. La escoria se carga en zinc (aunque parte se volatiliza). El As, Sb, parte del Sn, Pb y Bi se encuentran en los polvos volantes que salen por la chimenea. El cobre blíster contiene 1% S, 0.5-0.6% O y trazas de los metales mencionados.

La exotermicidad de los procesos oxidantes permite que la conversión sea autógena, y que el excedente térmico permita la carga en el convertidor de chatarras, cementados de cobre o incluso concentrados.

El horno empleado en la conversión es el Pierce-Smith. El proceso de conversión dura entorno a 7-8 horas.

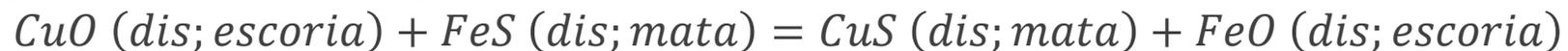
Dos procesos de recuperación del cobre de la escoria:

- 1- Tratamiento de la escoria en horno eléctrico.
- 2- Molienda y flotación de la escoria una vez solidificada.

# FUSIÓN INSTANTÁNEA (FLASH)

La fusión instantánea puede ser autógena o no, la principal característica es la rapidez del proceso de fusión al realizarse en un quemador con aire precalentado, enriquecido con oxígeno o bien con oxígeno industrial. Que el proceso sea autógeno va a depender de que la generación de calor sea lo suficientemente elevada como para que se formen separadamente una mata y una escoria. Se añade calor mediante quemadores dentro del horno, pues la generación de calor por la combustión de aire enriquecido en oxígeno y precalentado solamente aporta la energía necesaria para la fusión, pero no para mantener el baño fundido y permitir la separación de fases. La tostación y fusión oxidante se llevan a cabo de modo simultáneo con gran aprovechamiento de calor.

La principal problemática de esta tecnología es el alto nivel de cobre en las escorias debido al elevado nivel oxidante en el proceso, y la cantidad de magnetita. No se consigue así vaciar de cobre la escoria por la reacción:



Tampoco se logra la destrucción de la magnetita por los sulfuros de hierro de la mata en presencia de sílice.

# FUSIÓN INSTANTÁNEA (FLASH): PROCESO OUTOKUMPU

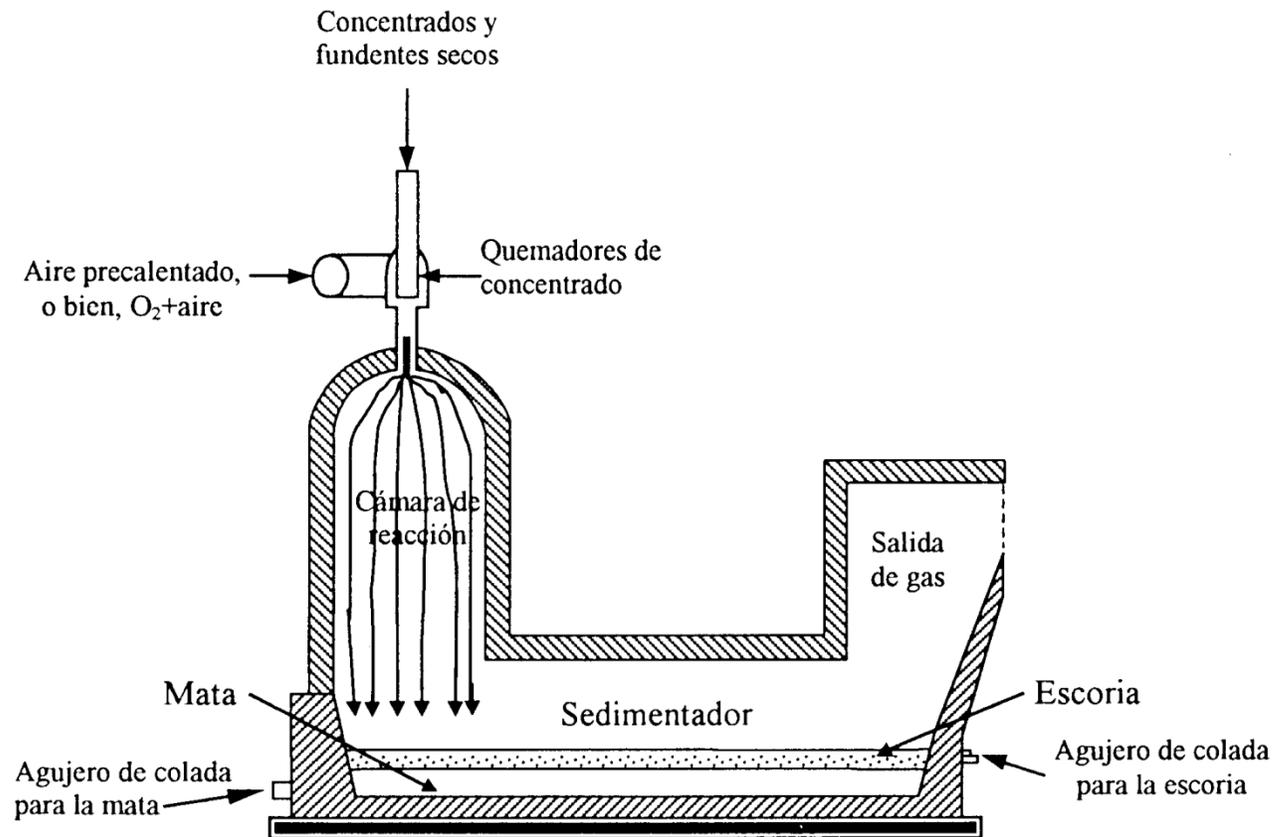
Cerca de la mitad de la mata es producida por medio de esta tecnología en el mundo. El diseño del horno tiene la forma del horno de reverbero con una torre en la que se produce la tostación y la fusión. Presenta tres secciones:

1. Torre circular para la tostación parcial y la fusión del concentrado seco.
2. Zona horizontal del horno donde se recoge el fundido, separándose mata y escoria.
3. Chimenea para la salida de gases, donde se recoge el  $\text{SO}_2$ , se elimina el polvo que pudiera contener y se envía a la fábrica de ácido sulfúrico.

Se pueden obtener matas con un 60% Cu (con 40% de oxígeno en el aire, que permite incrementar la productividad, disminuye el consumo de combustible, reduce el volumen de gases, hay menos arrastre de polvo y se eleva el contenido de  $\text{SO}_2$  en los gases).

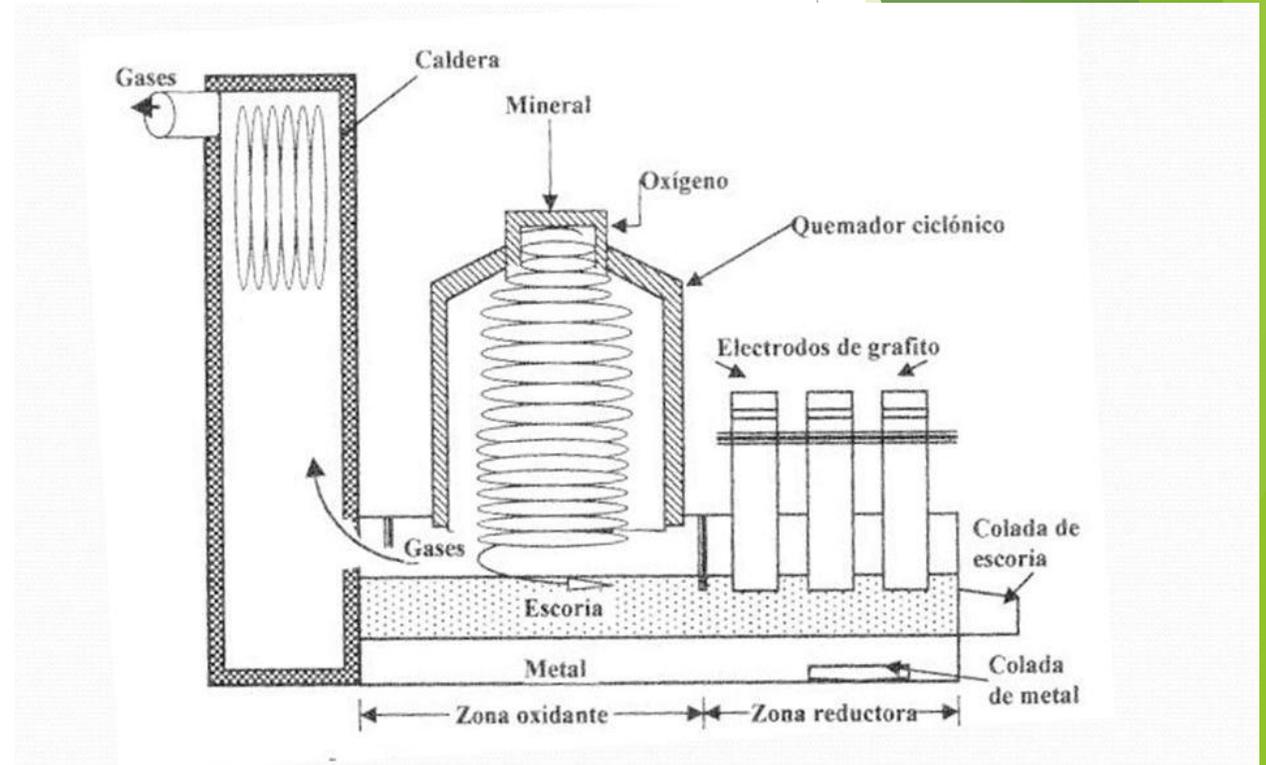
# FUSIÓN INSTANTÁNEA (FLASH): PROCESO OUTOKUMPU

Recuperación del cobre de las escorias: se carga la escoria en un horno eléctrico con reductores (carbón), que reducen el cobre a la mitad con costes razonables. La escoria final se vende como abrasivo o material para firmes.



# FUSIÓN INSTANTÁNEA (FLASH): PROCESO KIVCET

Se trata de un horno paralelepédico con un quemador ciclónico en la primera parte del horno, donde caen la mata y la escoria. Los gases salen por la chimenea hacia la planta de ácido debido a la elevada concentración de  $\text{SO}_2$ . En la segunda zona del horno, separada por un tabique que penetra en la escoria, y que ésta sobrepasa por efecto sifón. En esta segunda zona tiene adaptado un horno eléctrico que se utiliza para limpiar la escoria de cobre (para recuperarlo), para lo que se añaden reductores como carbón y pirita, lo que permite desechar la escoria por el bajo contenido en cobre. La mata se cuela bajo el quemador, mientras que la escoria se cuela en el extremo opuesto.



# FUSIÓN INSTANTÁNEA PARA PRODUCIR COBRE

El objetivo es alimentar en un mismo horno concentrados en cantidades masivas para obtener cobre blíster directamente. Problemas: necesidad de soplar aire muy enriquecido en oxígeno, excesivo desgaste de toberas, baja operatividad.

PROCESO NORANDA: Parte del diseño de un convertidor rotatorio Pierce-Smith. Consta de 60 toberas instaladas en la generatriz, y de ese lado se carga continuamente concentrado preparado y seco, sílice y combustible. Fundida la carga, escoria y mata se desplazan hacia la zona sin toberas, en la que se produce la sedimentación y segregación en tres fases (escoria, mata y metal). Se cuela la escoria al final del horno y el cobre en una piquera en la parte inferior del horno.

La escoria se encuentra cargada de magnetita, lo que implica importantes arrastres de cobre, recuperándose por flotación y retornándose a la carga del horno. Se logra por el proceso Noranda cobre blíster, pero muy impuro, debido a la ineffectividad de las tres fases en conjunto a la hora de la limpieza por intercambio (cobre blíster con 2% S, y cantidades importantes de As, Sb, etc.

Se puede decir que el proceso Noranda fracasó en su intento de obtener cobre blíster en una sola etapa.

Hay otros intentos de obtención de cobre en una sola etapa: Proceso Workra, Proceso Q-S, Proceso KHD-Contop, Outokumpu.

# FUSIÓN INSTANTÁNEA PARA PRODUCIR COBRE

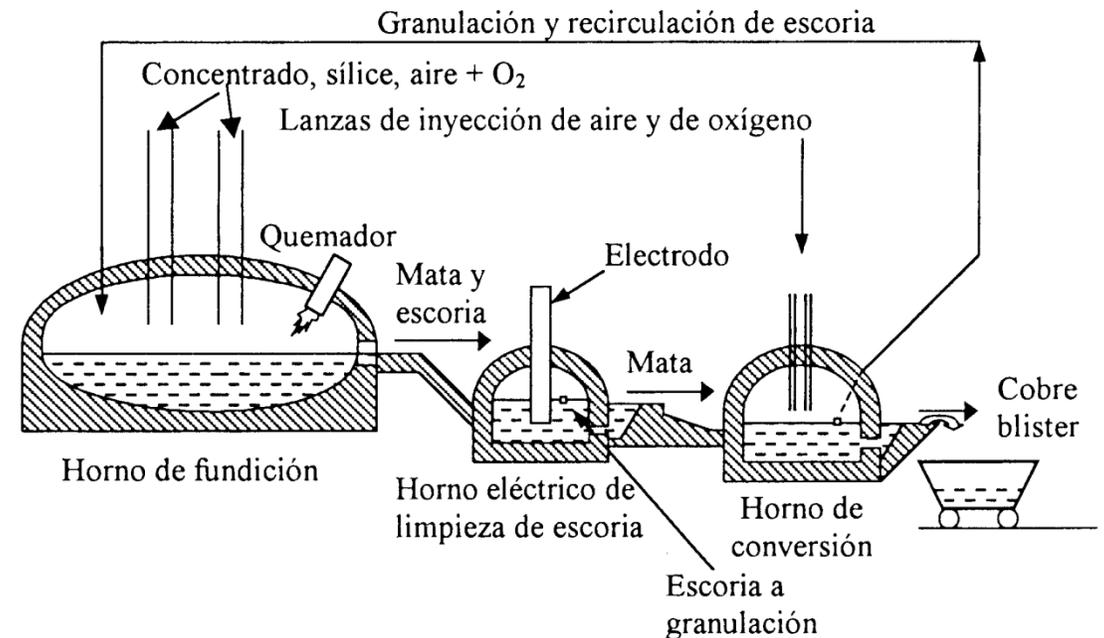
PROCESO MITSUBISHI: Se trata de un proceso continuo en tres hornos conectados

El primer horno (de fusión para mata) es circular y se carga a través de unas lanzas concentrado seco y fundentes al mismo tiempo que se sopla aire enriquecido con oxígeno.

El horno de fusión para mata (el primero) descarga la escoria y la mata en un horno circular eléctrico de menor tamaño en el que se produce la recuperación del cobre de la escoria por el efecto reductor importante en dicho horno.

La escoria vacía (<0.5% Cu) se granula y se descarga. La mata, por su parte, se alimenta al horno convertidor, donde se inyecta oxígeno y fundentes (para fluidificar la escoria de conversión). La escoria de convertidor se recicla al horno primario.

El cobre obtenido en el proceso Mitsubishi tiene contenidos altos en As, Sb y Bi, en comparación con el obtenido en el convertidor Pierce-Smith, por lo que deben tomarse precauciones en el proceso de afino electrolítico, y se deben emplear concentrados de buena calidad (bajas impurezas metálicas).



# EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICA DEL COBRE

Cerca del 15% del cobre primario se produce por vía hidrometalúrgica (del orden de 2Mt), principalmente cobre electrorecuperado y en menor medida cobre cementado.

La vía hidrometalúrgica se centra fundamentalmente en masas minerales pobres o residuos sulfurados de baja ley.

**LIXIAVIACIÓN:** Se trata de un proceso de separación del metal por ataque y disolución del mismo a partir de una mena tratada físicamente (trituración molienda).

- **Lixiviación in situ** aplicada a masas minerales de baja ley. En antigua explotaciones mineras abandonadas. Se emplean sondeos antiguos y otros complementarios, permitiendo obtener licores de lixiviación a partir de la masa mineral. Se diseñan pozos de recolección y sistemas de bombeo para recolectar el licor rico que se envía a la planta de extracción.
- **Lixiviación de escombreras de mina.** También in situ. Apilados millones de toneladas de la actividad minera ya abandonada. Se realiza un sistema de tuberías plásticas, aspersores y bombas, con canalizaciones y balsas de recolección de licores ricos, que permite extraer el cobre en meses o incluso años.
- **Lixiviación en montones.** Para lixiviar menas pobres, se prepara el suelo con preparación del suelo, con apisonado del mismo, posterior impermeabilización, y en ciertos casos recubrimiento con plásticos termosoldados. Se preparan múltiples montones para lixiviar en múltiples estadios, hasta el agotamiento. En este caso, se deberá disponer de una planta de tratamiento del mineral para reducirlo hasta el tamaño adecuado (máxima permeabilidad), y de máquinas que permitan el movimiento del mineral de baja ley. Se instala un sistema de canalizaciones, aspersores y bombas, con bolsa de recolección de licores ricos.

# EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICA DEL COBRE

- Lixiviación en cajas o cajones para material fino aplicada a masas minerales de más rica mineralización. Se trata de cajones de hormigón y recubiertos de un impermeabilizante, donde se depositan menas más ricas que se encuentran preparadas por extracción, trituración y molienda. Se tratan centenares de toneladas y que conduce a agotamientos más rápidos.
- Lixiviación en reactor agitado, con o sin presión o temperatura para material fino. En ciertos casos, el mineral rico, se muele (y en ocasiones se tuesta previamente), y se carga en reactores, normalmente de gran volumen (decenas de metros cúbicos), en los que se ataca por vía ácida, a presión atmosférica o alta presión, mediante agitación, y se extrae el cobre metálico en una disolución rica.

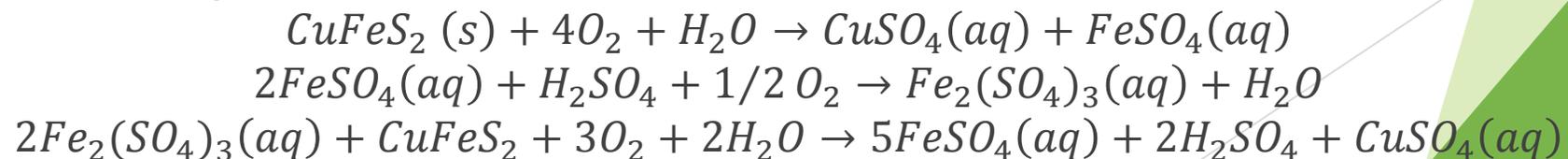
Las disoluciones ricas de lixiviación se filtran, y a veces se purifican eliminando elementos disueltos contaminantes. Después el cobre se retira por cementación o electrolisis. El cobre cementado se funde y afina al fuego y electrolíticamente. El electrodeposición se vende o funde en lingotes con mercado propio (99.9% Cu), y se puede afinar electrolíticamente para obtener cobre de calidad eléctrica.

# REACCIONES DE LIXIVIACIÓN

Los agentes lixiviantes empleados son:

- Ácido sulfúrico diluido (para menas oxidadas de cobre: óxidos, carbonatos, sulfatos básicos y silicatos).
- Disoluciones de sales de hierro (III), como el sulfato de hierro (III). Atacan a los minerales de cobre sulfurados.
- Disoluciones clorhídricas con un oxidante, o cloraciones que atacan con facilidad a los sulfuros de cobre pasando el cloruro de cobre a disolución.
- Disoluciones amoniacaes de sales de amonio (carbonato de amonio), para menas oxidadas, así como cobre nativo si las gangas son carbonatos.

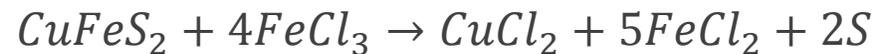
LIXIVIACIÓN BACTERIANA: En menas de baja ley y desechos industriales. Ciertas bacterias aceleran la oxidación de los sulfuros de cobre y hierro. *Thiobacillus thiooxidans* (oxida el sulfuro a sulfato) y *thiobacillus ferrooxidans* (oxida el hierro (II) a hierro (III)). Esta oxidación es muy lenta con el oxígeno atmosférico pero se incrementa considerablemente la velocidad con las bacterias. Las reacciones involucradas en el ataque de los sulfuros de cobre en medio sulfato con bacterias son:



# REACCIONES DE LIXIVIACIÓN:

**LIXIVIACIÓN CON CLORUROS:** Se disuelven sulfuros utilizando cloruro férrico, y al igual que en la lixiviación bacteriana, se basa en el efecto oxidante del ion férrico que pasa a disolución el cobre, mientras que el azufre queda en forma elemental.

Un procedimiento tipo es el Cuprex. Se basa en la lixiviación a 95 °C con una disolución de cloruro férrico, obteniéndose una disolución en la que el cobre está como ion cúprico y el azufre como azufre elemental:



El proceso sería análogo para otros sulfuros. El azufre y los elementos no atacables forman un residuo en el que se pueden recuperar los metales preciosos. Mediante extracción con disolventes orgánicos se recupera el cobre.

**LIXIVIACIÓN DE SULFUROS CON OXÍGENO EN REACTOR A PRESIÓN:** No se encuentra muy extendido, el objetivo es producir sulfato o azufre elemental a la vez que se disuelve el cobre:



**MENAS OXIDADAS:** Escasas, requieren otro tipo de tratamientos, se atacan ligeramente con sulfúrico y se pasa el cobre a disolución. Con gangas básicas la lixiviación amoniacal es utilizada y el cobre pasa a disolución en forma de complejo amoniacal. Por extracción con disolventes orgánicos y electrorecuperación se recupera el cobre.

# REACCIONES DE LIXIVIACIÓN:

**EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES ORGÁNICOS:** Permite el paso del cobre a disolución orgánica, concentrar la disolución acuosa con un proceso posterior de reextracción. La nueva disolución se habrá concentrado entre 10 y 50 veces eliminando las impurezas. Luego se lleva a electrólisis.

**INTERCAMBIO IÓNICO:** se utilizan resinas para la absorción selectiva de cobre.

**CEMENTACIÓN:** Consiste en la reducción y precipitación de cobre a partir de las disoluciones de lixiviación con hierro en chatarra. El proceso se basa en la electrometalurgia, de modo que el potencial de reducción del cobre (II) es de 0.34V, mientras que el del hierro (II) es -0.41V de modo que la reacción:

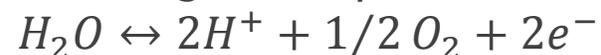


Tiene un potencial estándar de 0.75V, lo que da una energía libre negativa, y por lo tanto un desplazamiento de la reacción hacia la derecha. Se emplea chatarra en forma de chapas, polvo, recortes, etc., para la reducción en celdas, dando un cobre impuro del 50-90% de riqueza que requiere de afino térmico. El cobre relativamente puro se emplea en la fabricación de sulfato de cobre.

**ELECTRORECUPERACIÓN:** Consiste en la reducción del cobre sobre hojas catódicas a partir de disoluciones de lixiviación ricas. La reacción catódica es:

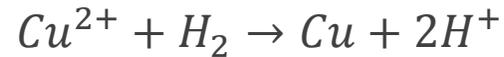


La reacción anódica es (descomposición del agua con producción de oxígeno y protones):



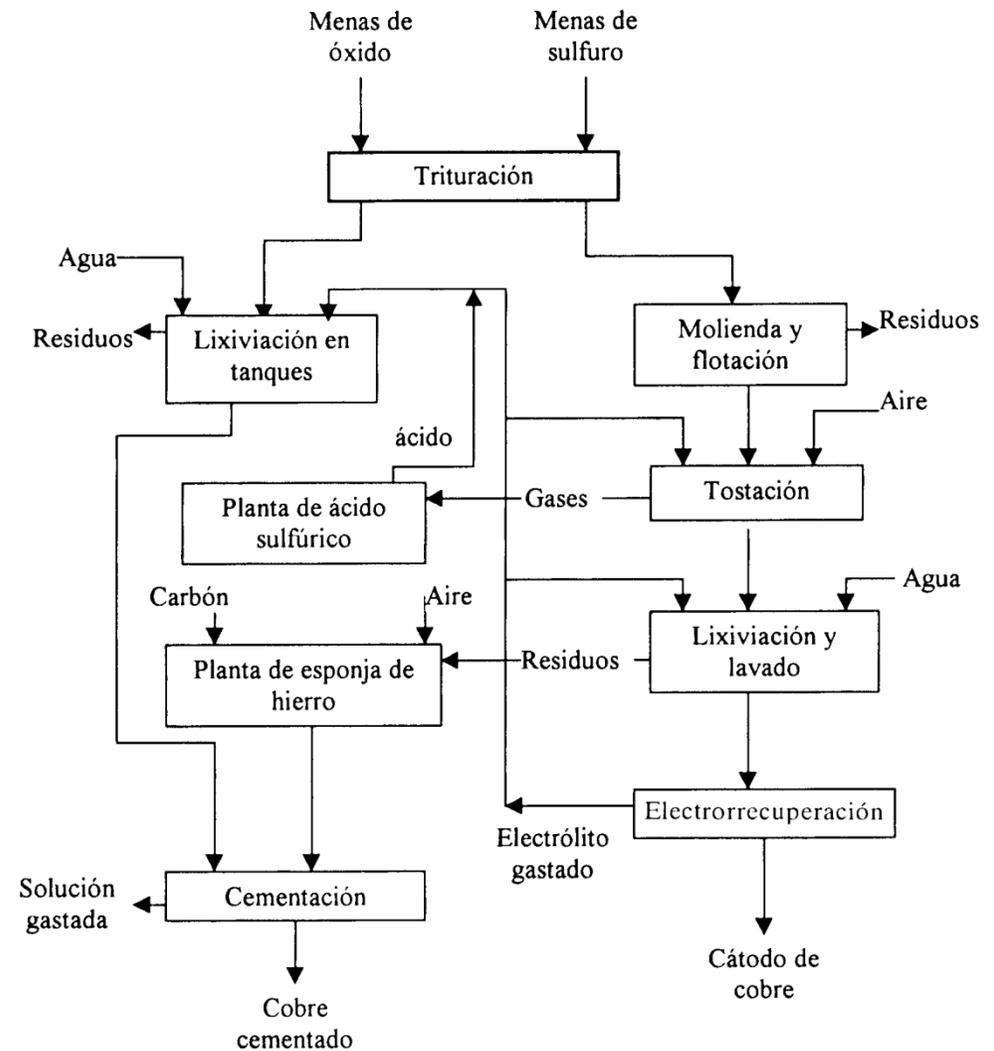
# REACCIONES DE LIXIVIACIÓN:

PRECIPITACIÓN POR REDUCCIÓN GASEOSA: Es otra manera de precipitar el cobre a partir de sus disoluciones en autoclaves (altas presiones y temperaturas) mediante gases (hidrógeno) para producir metal en polvo. La base del proceso es la reacción:



Reacción que se encuentra controlada por la concentración de hidrógeno gaseoso y el pH.

El cobre en polvo se puede emplear en procesos pulvimetalúrgicos.



# AFINO

El afino se compone de dos etapas: el afino térmico (99.9% pureza) y el afino electrolítico (99.995% pureza). Para calidades aún superiores (investigación o electrónica fina) se repite la electrolisis o se recurre a la fusión por zonas.

**AFINO PIROMETALÚRGICO O TÉRMICO:** El cobre blíster pasa por un afino térmico antes de ser electrolizado. El objetivo en la medida de lo posible es reducir el contenido en azufre y oxígeno a menos de 0.1% por reducción.

El objetivo de reducir el azufre a valores de las milésimas de punto porcentual, lo cual plantea problemas de retención de oxígeno. El equilibrio azufre-oxígeno en el cobre blíster se puede, en primera aproximación, representar según la reacción:



La constante de este equilibrio,  $K$ , se expresa como:

$$K = \frac{[SO_2]}{[O]^2 \cdot [S]}$$

Entre 1200 y 1300 °C esta constante puede tener un valor a 25, de modo que, para una presión de  $SO_2$  de 0.1 atm, lo que nos da:

$$[O]^2 \cdot [S] = 4 \cdot 10^{-3}$$

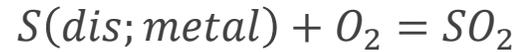
Por lo que para conseguir un contenido en azufre del 0.02%, el contenido en oxígeno correspondiente sería del entorno del 0.5%, si el contenido en azufre se quisiera fijar en dos milésimas porcentuales. El cobre llegaría a admitir un contenido en oxígeno por encima del 1%.

# AFINO

Afortunadamente esto no es así en la realidad. Parte del cobre se oxida a óxido de cobre (I) que se disuelve en el metal líquido. El óxido de cobre actúa como oxidante selectivo:



Los equilibrios que describen esta relación son:



Lo que da lugar a contenidos de 0.01% de S para 0.5-0.6% de O.

El proceso consiste en cargar el cobre blíster y fundirlo, posteriormente se llevan a cabo las etapas de oxidación y reducción. Al comienzo del periodo de oxidación se sopla aire en el fundido y una pequeña parte de las impurezas se escorifican o se volatilizan.

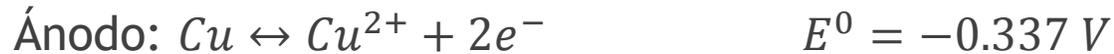
Para desoxidar el cobre fundido se emplea gas natural ( $\text{CH}_4$ ), gas reformado ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{N}_2$ ), propano o amoníaco. El  $\text{Cu}_2\text{O}$  residual en el metal a colar en forma de ánodos produce fragilidad y reducción de la resistencia. Contenido al final del afino está en el entorno del 0.1%. El cobre se cuele en ánodos para el afino electrolítico.



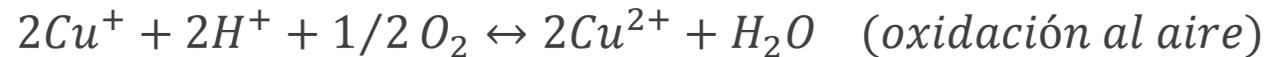
# AFINO

AFINO ELECTROLÍTICO: Más del 80% de la producción de cobre se afina por electrolisis para obtener un cobre con una elevada conductividad eléctrica, separándose las impurezas, recuperándose las más valiosas como los metales preciosos.

Las reacciones del proceso de afino son:



Se producen otras reacciones de oxidación y reducción parciales interviniendo el catión  $Cu^{+}$ , como por ejemplo:

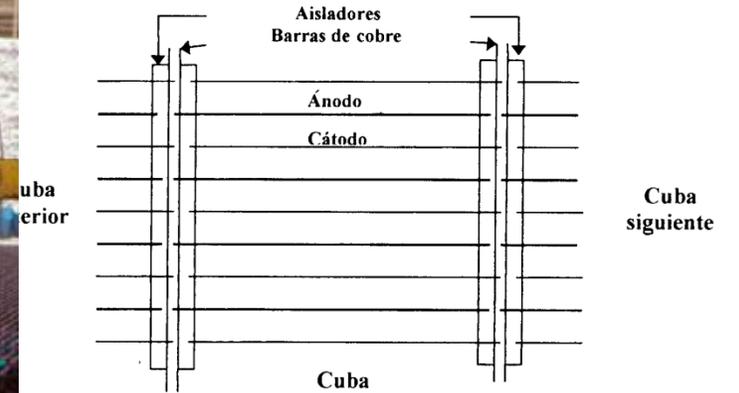
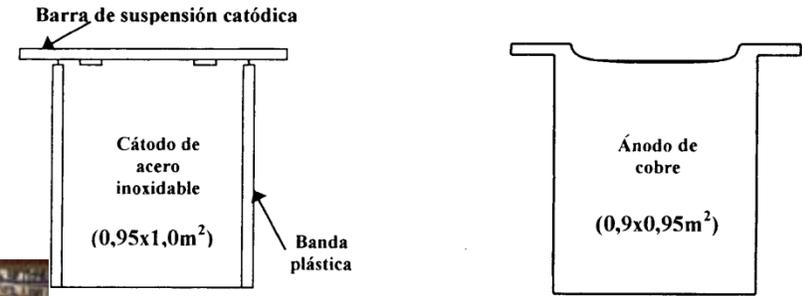


Que produciría un incremento de iones de cobre (II) en el electrolito. El potencial teórico de celda sería muy cercano a 0V, pero los diferentes sobrepotenciales hacen que el potencial final sea de 0.24V. Los rendimientos de corriente son del orden del 95%, el electrolito contiene aproximadamente 50 g/l de cobre. De los metales que acompañan al cobre los más nobles se depositan en los lodos anódicos, evitándose la contaminación con la plata por adición de cloruros, el azufre, el selenio y el telurio acaban en los lodos anódicos. El plomo y el estaño también acaban en los lodos porque no son insolubles en medio sulfato. Los metales que entran en competencia en la reducción son el arsénico, antimonio, bismuto, níquel, cobalto y hierro, que se acumulan en la disolución y llegado a un cierto límite coprecipitan e impurifican el cobre (necesidad de purificar el electrolito, por control de pH o con aditivos, o hacer electrolisis del licor impuro hasta agotamiento, generando al principio el cátodo comercial y el cátodo impuro al final). Los cátodos de cobre deben alcanzar una pureza mínima del 99.99% en Cu, que es la calidad eléctrica.

# AFINO

Los lodos anódicos contienen productos muy valiosos como los metales preciosos. Se recogen periódicamente del fondo de la cuba, se filtran y se secan, y luego se tratan para recuperar los metales valiosos.

Tras unos tratamientos iniciales para solubilizar el cobre que llevan, se recuperan el selenio y el telurio fundiendo los metales preciosos en una aleación denominada bullión o doré, que se trata por electrolisis para recuperar el oro y la plata.



# FUNDICIÓN EN LA INDUSTRIA DEL COBRE

Los cátodos se pueden vender tal cual, pero se suele fundir el metal para producir preformas o semiacabados. Los cátodos se funden en hornos diversos y se adicionan aleantes para proceder posteriormente a colar el producto. La colada puede ser de modo continuo o semicontinuo. Los combustibles empleados en los hornos no deben contener azufre, y la atmósfera no puede ser oxidante (para evitar la oxidación del cobre).

El producto final son tochos, placas y barras de extrusión de hasta 12 metros de longitud. La colada de chapa gruesa se puede realizar por medio de bandas de acero paralelas refrigeradas. La colada en rueda se utiliza para obtener una preforma pseudocilíndrica que alimenta las máquinas de estirado de hilo.



# ALEACIONES DE COBRE

Como aleaciones de cobre están:

Cu-Zn (latones). Color dorado, de ahí su uso en bisutería, No es atacado por el agua de mar, por lo que encuentra diversas aplicaciones en este campo. Fabricación de numerosas partes de instrumentos musicales, además por su acción antimicrobiana se usa en pomos de puertas. No produce chispas, de ahí su uso en transporte de sustancias inflamables. Resistencia a cavitación, se usa en fabricación de hélices de barco. Y otra aplicaciones varias en diversos campos.

Cu-Sn (bronces). Aplicaciones en orfebrería (joyería, medallas y escultura). Monedas. Partes mecánicas resistentes al roce y a la corrosión. Instrumentos musicales. Tampoco produce chispas.

Cu-Ni (cuproníqueles). Presenta buena resistencia a la corrosión en agua de mar, de ahí su uso en aparatos de destilación y condensadores en sistemas de mar y otros utensilios de uso marino, también en monedas.

Cu-Al (cuproaluminios). Fueron primeramente utilizados en orfebrería por su color parecido al oro. Tienen elevada resistencia mecánica y buena maleabilidad en frío y en caliente. Buena resistencia a la corrosión (al agua del mar). Se usan por ejemplo para planchas, tubos de intercambiadores de calor. Elementos del motor (especialmente en aquellos que trabajan en ambiente de agua salada), fijaciones (tornillería en arquitectura naval), etc.

Cu-Ni-Zn (alpacas). Aleaciones de buena resistencia a la corrosión y buenas cualidades mecánicas. También color similar a la plata lo que le da aplicación en ornamentación. Aplicaciones en telecomunicaciones (diales de aparatos de radio), arquitectura (objetos de fontanería) y ornamentación (partes de instrumentos musicales bisutería).