

## Estrazione chimica degli elementi

La maggior parte dei metalli si trovano in natura come ossidi, solfuri, alogenuri, carbonati o altri sali. L'ossigeno è stato un componente dell'atmosfera fin da quando la sua produzione dall'acqua tramite fotosintesi divenne un processo dominante oltre 1 miliardo di anni fa, e molti metalli sono rinvenuti come ossidi semplici (e.g.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o come fasi ternarie più complesse (e.g.  $\text{FeTiO}_3$ ). Sono anche comuni i solfuri metallici, soprattutto quando la loro formazione sia avvenuta in assenza di acqua e in presenza di quantità limitate di ossigeno.

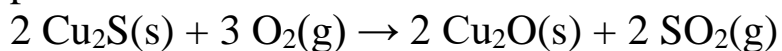
Molti depositi di minerali metalliferi sono di scarsa importanza, sia perché il deposito è molto impuro, sia perché il minerale metallifero è difficilmente separabile dalle impurezze. In generale, pochissimi minerali sono sostanze chimicamente pure, di solito sono miscele del composto desiderato e di grandi quantità di impurità, chiamate **ganga**.

La **metallurgia estrattiva** si occupa dell'estrazione dei metalli dai loro minerali. Non esiste un metodo unico di metallurgia estrattiva, ma in generale i processi metallurgici si possono dividere in due grosse tipologie, processi pirometallurgici e processi idrometallurgici.

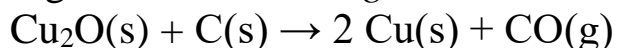
La **pirometallurgia** è un metodo che usa alte temperature (*piro* = fuoco) e normalmente si basa sull'**arrostitimento del minerale**, eventualmente in presenza di acidi o basi forti concentrati per disgregare l'eventuale matrice del minerale, seguito dalla riduzione chimica dell'ossido a metallo; verrà esemplificato nella preparazione del ferro. Il metodo alternativo di estrazione dei metalli dai loro minerali va sotto il nome di **idrometallurgia** e fa uso di soluzioni acquose (eventualmente con agenti complessanti) per la **lisciviazione** del minerale, anche di bassa qualità (cioè con elevata percentuale di ganga), ed estrazione del metallo di interesse come sale o complesso. Minerali complessi possono essere trattati in serie con diverse soluzioni e i diversi metalli contenuti possono venire estratti separatamente con processi più controllati. Come esempio di idrometallurgia vedremo l'estrazione del rame.

Il processo di fusione di un minerale in presenza di riducenti, ad esempio carbone, il cosiddetto processo di **smelting**, è il metodo classico della **pirometallurgia** per ottenere i metalli dai loro minerali. Ad esempio, il rame poté essere ottenuto già in ere primitive (6000 anni fa) perché è possibile estrarlo da suoi minerali a temperature raggiungibili anche nei forni primitivi a carbone (Età del Bronzo, lega di rame e stagno). Dal momento che molti importanti minerali di metalli facilmente riducibili

sono dei solfuri, il processo di *smelting* è spesso preceduto da quello di **arrostimento**, nel quale il solfuro è trasformato in ossido per riscaldamento all'aria. Ad esempio per il solfuro di rame si fa prima il processo di arrostitimento:

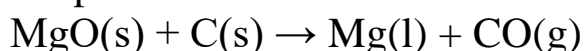


seguito dallo *smelting*:



Soltanto circa 3000 anni fa fu possibile raggiungere le temperature più elevate necessarie ad estrarre elementi meno facilmente riducibili, tra cui il ferro. Questo sviluppo tecnologico portò all'Età del Ferro. Il carbone è rimasto l'agente riducente dominante fino alla fine del diciannovesimo secolo e i metalli che richiedono temperature di riduzione più elevate rimasero inaccessibili, anche quando i loro giacimenti fossero relativamente abbondanti.

L'introduzione dell'**elettrolisi**, cioè l'induzione di una reazione non-spontanea tramite il passaggio di corrente elettrica, è stato il salto tecnologico che nel diciannovesimo secolo ha portato a trasformare l'alluminio da una rarità in uno dei metalli da costruzione più utilizzati. La disponibilità di corrente elettrica ha anche permesso di ampliare l'uso del carbone come riducente perché le **fornaci elettriche** sono in grado di raggiungere temperature ben più alte di quelle a combustione di carbone, come l'altoforno. In questo modo, ad esempio, è stato possibile ottenere nel ventesimo secolo il magnesio tramite il processo Pidgeon (ora in disuso) che prevede la riduzione elettro-termica di MgO con carbone a temperature molto elevate:



Spesso i minerali devono essere arricchiti prima di qualsiasi trattamento, soprattutto per quelli pirometallurgici. Un metodo di arricchimento è la **flottazione**. Nel processo di flottazione il minerale in polvere viene miscelato con un opportuno **agente flottante** (ad esempio un olio) e agitato con acqua saponosa (o comunque un tensioattivo) in grandi vasche. Si fa quindi passare aria compressa attraverso la miscela e la parte leggera, costituita da particelle del minerale ricoperte dall'agente flottante, non viene bagnata dall'acqua ed è quindi trasportata a galla e inglobata nella schiuma, che viene periodicamente asportata. La ganga più pesante, essendo bagnata dall'acqua, si deposita sul fondo della vasca. Le slide riportano uno schema e una fotografia di una vasca di flottazione della calcopirite. Le particelle di solfuro si raccolgono nella schiuma in quanto

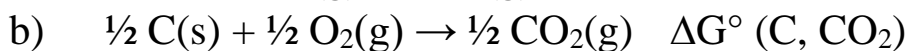
ricoperte dall'agente flottante (olio), mentre la ganga più pesante si deposita sul fondo.

Vediamo ora gli **aspetti termodinamici dei processi di riduzione**, in particolare con carbone o CO come riducenti.

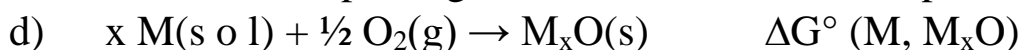
Come sappiamo, il  $\Delta G^\circ$  di una reazione è legato alla costante di equilibrio  $K$  tramite la ben nota relazione

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

e un valore negativo di  $\Delta G^\circ$  corrisponde a una  $K > 1$ . Nei processi industriali si raggiungono molto raramente le condizioni di equilibrio; in ogni caso, anche processi con  $K < 1$  possono essere fattibili industrialmente se il prodotto viene continuamente sottratto dalla camera di reazione. Alle elevate temperature spesso usate nei processi industriali le reazioni termodinamicamente favorite sono di solito sufficientemente veloci, anche se di preferenza si cerca di avere almeno una fase fluida (i.e. tipicamente un gas o un solvente) per facilitare il decorso cinetico di reazioni che sarebbero lente fra particelle solide di grosse dimensioni. Per avere la **riduzione di un ossido metallico** con carbone o CO una delle seguenti reazioni, bilanciate per la quantità di ossigeno (riguardano tutte mezza mole di  $O_2$ ),

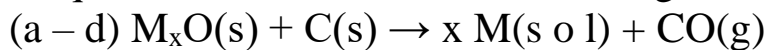


deve avere un  $\Delta G^\circ$  più negativo di una reazione del tipo:

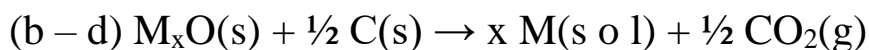


nelle stesse condizioni di reazione.

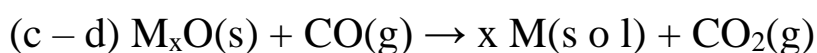
Se questo è il caso, allora una delle seguenti reazioni complessive:



$$\Delta G^\circ(C, CO) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$$



$$\Delta G^\circ(C, CO_2) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$$



$$\Delta G^\circ(CO, CO_2) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$$

avrà  $\Delta G^\circ$  negativo, e quindi  $K > 1$ . Le informazioni relative a questi processi sono riassunte in un **diagramma di Ellingham**, che è un **grafico di  $\Delta G^\circ$  in funzione della temperatura** per le reazioni a) – d).

Per capire l'aspetto di un diagramma di Ellingham ricordiamo che  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  e che l'entalpia e l'entropia di una reazione sono, con buona approssimazione, indipendenti dalla temperatura. Di conseguenza, la pendenza di una retta in un diagramma di Ellingham dovrebbe essere uguale a  $-\Delta S^\circ$  per la reazione in esame. Dal momento che le entropie molari standard dei gas sono molto più grandi di quelle dei solidi, il  $\Delta S^\circ$  della reazione d), nella quale c'è un consumo netto di gas ( $O_2$ ), deve essere negativo, e quindi la corrispondente retta nel diagramma di Ellingham avrà pendenza positiva. Viceversa, il  $\Delta S^\circ$  della reazione a), nella quale c'è una produzione netta di gas in quanto 1 mole di CO rimpiazza  $\frac{1}{2}$  mole di  $O_2$ , sarà positivo, e di conseguenza la retta nel diagramma avrà una pendenza negativa. Se ne ricava che la formazione di CO da carbone può ridurre l'ossido metallico al corrispondente metallo per temperature superiori al punto di intersezione fra le due linee. Il punto di intersezione rappresenta la temperatura alla quale la costante di equilibrio passa da  $K < 1$  a  $K > 1$ . La slide successiva riassume in un solo diagramma di Ellingham le quattro reazioni a) – d).

Il  $\Delta S^\circ$  della reazione b) è vicino a 0 in quanto non c'è alcuna variazione netta di moli di gas, e quindi la retta corrispondente nel diagramma è orizzontale. Infine, la reazione c) ha una variazione di entropia negativa perché 1.5 moli di gas vengono rimpiazzate da 1 mole di  $CO_2$ , e quindi la linea corrispondente nel diagramma avrà una pendenza positiva (da notare che il grafico in figura non è corretto, in quanto non c'è motivo che le tre rette del carbonio si incrocino in un punto, e infatti non succede, come si vede nella slide successiva).

Una brusca variazione di pendenza nella curva di ossidazione del metallo corrisponde a un cambiamento di fase del metallo, in particolare alla fusione, e l'entropia di reazione cambia di conseguenza (diventa più ripida perché si perde più entropia per la reazione d) se il metallo è liquido anziché solido, perché – essendo l'ossido sicuramente solido – si perde l'entropia del liquido + quella di mezza mole di  $O_2$ ).

A temperature per le quali la linea C/CO si trova sopra quella dell'ossido metallico il  $\Delta G^\circ(M, M_xO)$  è più negativo di  $\Delta G^\circ(C, CO)$ . A queste temperature  $\Delta G^\circ(C, CO) - \Delta G^\circ(M, M_xO)$  è positivo, quindi la reazione a) – d) ha  $K < 1$ . Invece, per temperature per le quali la linea C/CO giace

**sotto** quella dell'ossido metallico, la riduzione dell'ossido da parte del carbone ha  $K > 1$ . Commenti simili si applicano alle temperature per le quali le altre due linee di ossidazione del carbone o CO giacciono sopra o sotto quella dell'ossido metallico.

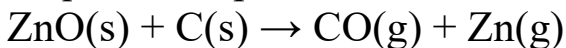
Riassumendo:

- per temperature alle quali la linea C/CO giace **sotto** quella dell'ossido del metallo, il carbone può essere usato per ridurre l'ossido metallico ed esso stesso è ossidato a CO;
- per temperature alle quali la linea C/CO<sub>2</sub> giace **sotto** quella dell'ossido del metallo, il carbone può essere usato per la riduzione ed esso stesso è ossidato a CO<sub>2</sub>;
- per temperature alle quali la linea CO/CO<sub>2</sub> giace **sotto** quella dell'ossido del metallo, il CO può essere usato per la riduzione ed esso stesso è ossidato a CO<sub>2</sub>.

La slide successiva mostra il diagramma di Ellingham per una selezione di metalli comuni. Si vede che:

- al crescere della temperatura ogni ossido metallico diventa termodinamicamente meno stabile rispetto al metallo ( $\Delta G^\circ$  meno negativo); addirittura Ag<sub>2</sub>O si decompone spontaneamente (ha un  $\Delta G^\circ$  positivo) per temperature superiori ai 250 °C.
- al crescere della temperatura invece CO diventa termodinamicamente più stabile rispetto a C ( $\Delta G^\circ$  più negativo); se ne deduce anche che le combustioni ad elevata temperatura generano CO e non CO<sub>2</sub>.

Ad esempio, dal diagramma si può trovare la minima temperatura alla quale ZnO può essere ridotto a zinco metallico dal carbone. Si vede che la linea (verde) C/CO passa sotto la linea di ZnO a circa 1200 °C; al di sopra di questa temperatura la riduzione dell'ossido metallico è spontanea:



lo zinco bolle a 907 °C (fonde a ca. 420 °C), e in corrispondenza di questa temperatura si vede un'inflexione nella retta ZnO/Zn.

In linea di principio la produzione di tutti i metalli presenti nel diagramma, persino Mg e Ca, potrebbe essere ottenuta tramite processi pirometallurgici, cioè scaldando l'ossido con un agente riducente. Nella pratica vi sono severe limitazioni; ad esempio, la produzione pirometallurgica di Al è impedita dalla volatilità di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alle alte temperature richieste. Nel caso dell'estrazione pirometallurgica del titanio si incontra un'altra difficoltà, cioè la formazione del carburo TiC al posto di Ti metallico. In pratica l'estrazione pirometallurgica di metalli da loro

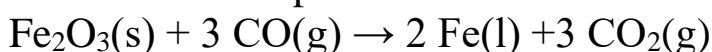
minerali riguarda principalmente Mg, Fe, Co, Ni, Zn e una varietà di leghe ferrose.

Principi simili si applicano alle riduzioni che usino altri agenti riducenti. Per esempio, un diagramma di Ellingham può essere usato per stabilire se un metallo M' può venire usato per ridurre l'ossido di un altro metallo M. In questo caso si valuta dal diagramma se, a una temperatura di interesse, la linea M'/ M'O sta sotto quella di M/MO, dato che in questo caso M' prende il posto di C. Ad esempio, si vede che la linea del Mg giace al di sotto la linea di Si per temperature inferiori a 2200 K, e quindi il magnesio può essere usato per ridurre SiO<sub>2</sub> al di sotto di tale temperatura. E l'alluminio può sempre venire impiegato per ridurre gli ossidi di ferro (processo alla termite).

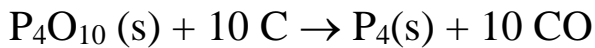
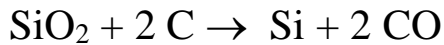
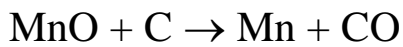
I processi industriali per l'estrazione riduttiva di metalli con carbone devono spesso tenere conto del fatto che il minerale e il carbone sono entrambi solidi e una reazione fra due solidi di pezzatura grossolana è raramente veloce. La maggior parte dei processi industriali sfruttano reazioni eterogenee solido-gas o solido-liquido.

Un classico esempio di pirometallurgia è quello della **produzione di ferro in altoforno**. L'estrazione del ferro dai suoi minerali è un processo di difficoltà media, tanto è vero che poteva venire fatto – come ferro fuso – dal tardo medioevo in poi. In termini economici, la riduzione di minerali di ferro è la più importante applicazione della pirometallurgia del carbone. Il processo avviene in un **altoforno** nel quale una miscela solida di minerali di ferro (principalmente Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbone coke (C) e calcare (CaCO<sub>3</sub>) introdotta dall'alto viene riscaldata con un flusso di ossigeno surriscaldato immesso dal basso. La combustione del coke in questo flusso di ossigeno aumenta la temperatura fino a 2000 °C nella parte bassa dell'altoforno; a questa temperatura il prodotto stabile di ossidazione del carbone è CO. Quindi Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che scende dall'alto incontra un flusso di CO molto caldo e viene ridotto, prima a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ossido misto di Fe(II) e Fe(III) (intorno a 200 °C), e quindi a FeO (intorno a 500 – 700 °C) e CO viene ossidato a CO<sub>2</sub>. La riduzione finale di FeO a Fe da parte del monossido di carbonio avviene fra 1000 e 1200 °C nella parte centrale dell'altoforno. Dai diagrammi di Ellingham si vede che a queste temperature la curva CO/CO<sub>2</sub> sta sotto, o di poco sopra, a quella del ferro.

La reazione complessiva è:



Nella parte inferiore dell'altoforno (crogiolo) il ferro fonde e scende quindi come liquido. Nella zona di massima temperatura ha luogo anche la riduzione di parte di alcuni ossidi di elementi spuri inevitabilmente presenti:



La funzione del calcare è quella di produrre CaO tramite decomposizione termica. Questo ossido basico si combina con i silicati presenti nella ganga del minerale ferroso per formare uno strato di **scoria** fusa (*slag*, silicato di calcio) nella zona più bassa (e quindi più calda) dell'altoforno.

All'interfaccia fra ferro fuso e scoria, le impurezze ioniche tendono a diffondere entro lo strato di scoria, mentre gli elementi si concentrano nel ferro. La scoria fusa è meno densa del ferro fuso, per cui si separano due strati ed i due fusi possono venire spillati separatamente. Il ferro che si ottiene in uscita dall'altoforno, la cosiddetta **ghisa grezza** o **d'altoforno** (*pig-iron*) contiene elevate quantità di carbone (circa 4%) e fonde a ben 400 °C ca. al di sotto del punto di fusione del ferro puro. In seguito a rifusione/risolidificazione della ghisa grezza si ottiene la **ghisa** (*cast iron*, quella usata per le piastre da cucina). Se il fuso viene raffreddato lentamente la quasi totalità del carbonio disciolto (circa 4%) si separa sotto forma di grafite e si ha la **ghisa grigia**, mentre se viene raffreddato rapidamente si separa sotto forma di cristallini di carburo di ferro, Fe<sub>3</sub>C, cementite, e si ha la **ghisa bianca**. La ghisa è piuttosto fragile e la sua esatta natura dipende dal contenuto di elementi secondari; oltre al carbonio, contiene quantità variabili di P, Si, Mn e S. Una ghisa tipica contiene fino al 4.5% di C, 1.7% di Mn, 0.3% di P, 0.04% di S e 1% di Si. La produzione di 1 t di ghisa richiede mediamente 1.7 t di minerale di ferro, 0.5 t di coke, 0.25 t di calcare.

La decarburazione della ghisa per ottenere il cosiddetto **ferro battuto** (*wrought iron*) si può fare tramite magliatura a caldo (che fa schizzare via le scorie di carbonio incandescenti) o tramite un processo di fusione seguito da ossidazione all'aria, detto di **puddellatura**. Il ferro battuto è duro ma malleabile, al contrario della ghisa.

La produzione dell'acciaio dalla ghisa richiede una serie di reazioni nelle quali si diminuisce il contenuto di carbonio e poi si aggiungono altri metalli (o, in genere, altri elementi) per formare delle leghe col ferro. Gli acciai si dividono in tre categorie a seconda del contenuto di carbonio: *high-carbon steels* contengono dal 0.45 al 1.50% di C, i *medium-carbon*

*steels* contengono da 0.25 a 0.45% di C e infine i *mild steels* contengono al massimo lo 0.25% di C (percentuali intese come numero di atomi). Al crescere del contenuto di carbonio aumenta la durezza dell'acciaio, ma diminuisce la lavorabilità.

La decarburazione della ghisa e la rimozione delle altre impurezze viene oggi fatta in **convertitori**, nel quale la ghisa fusa viene a contatto con aria; si formano ossidi non solo di carbonio, ma anche di P, Si, Mn e S. La tecnologia attualmente più diffusa utilizza il cosiddetto **forno basico ad ossigeno** (FBO); in questo forno, rivestito da uno strato di ossidi basici refrattari, si fa gorgogliare O<sub>2</sub> puro, anziché aria, nella ghisa fusa attraverso lance termiche che pescano nel metallo fuso dall'alto. In questo modo si usa ovviamente un ossidante più concentrato, si evita di riscaldare l'azoto dell'aria (bilancio termico più favorevole) e si evita il contatto del fuso con l'azoto che, in piccola parte, dà luogo a nitruri che spesso inducono fragilità all'invecchiamento.

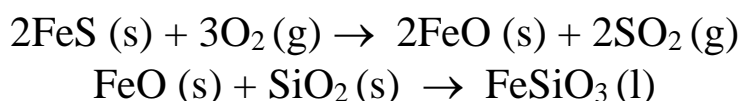
Tutti gli ossidi che si formano sono ossidi acidi e reagiscono con gli ossidi basici, come CaO, che vengono aggiunti o che sono usati per rivestire il forno. Si ha così, ad esempio, formazione di fosfato di calcio, solfato di calcio e carbonato di calcio. Questi sali formano uno strato galleggiante di scoria che può essere colata, lasciando lo strato più denso del ferro fuso libero da impurezze.

L'ossidazione in FBO rimuove la maggior parte del fosforo, dello zolfo e del silicio e riduce il contenuto di carbonio a circa l'1.3%. Il prodotto così ottenuto è il comune **acciaio al carbonio**. L'aggiunta di altri elementi a questi acciai di base (*carbon steels*) può avere una grossa influenza sulle loro strutture, proprietà e quindi applicazioni. Anche la struttura cristallina dell'acciaio varia a seconda sia della velocità dei processi di raffreddamento del fuso che della natura e quantità degli elementi aggiunti, influenzandone così le proprietà meccaniche, come durezza e resistenza tensile. I cosiddetti acciai inossidabili (*stainless steels*) rappresentano più del 70% della produzione totale di acciaio e sono a tutti gli effetti delle leghe ferrose. Tipicamente essi contengono meno dello 0.15% di C e 10–20% di Cr più Ni o Mn. L'acciaio inox 18/8 contiene il 18% di Cr e l'8% di Ni.

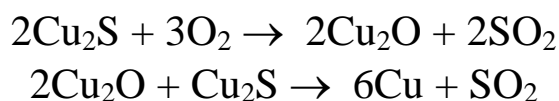
Il **rame** può essere ottenuto sia per via pirometallurgia che idrometallurgia. Il principale minerale di rame è la **Calcopirite**, CuFeS<sub>2</sub>, estratto in prevalenza in miniere a cielo aperto, e viene arricchito per **flottazione**.

In seguito a questa concentrazione si passa da un contenuto di rame dello 0.8–1%, tipico delle rocce, fino al 15–30%. Il rame può venire poi estratto dal minerale con processo pirometallurgico o idrometallurgico.

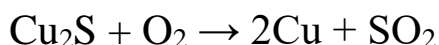
Nel **processo pirometallurgico** si ha uno *smelting* di tipo ossidativo, cioè un **arrostitimento** (il riducente zolfo è già presente nel minerale): il minerale viene trattato in grandi forni a riverbero in atmosfera ossidante a 1400 °C, con aggiunta di silice come fondente. Nel forno a riverbero il ferro viene in gran parte desolfurato e trasformato in ossido FeO, il quale reagisce con la silice per dare una scoria liquida di silicato di ferro, che può venire facilmente allontanata:



Il rame invece finisce in una seconda fase liquida più densa e immiscibile con la prima, detta **metallina di rame** (in Inglese *matte*) e costituita prevalentemente da Cu<sub>2</sub>S e FeS (CuS viene ridotto a Cu<sub>2</sub>S dall'eccesso di zolfo presente nel minerale). La metallina contiene dal 5 al 50% di rame, oltre ad altri metalli come oro, argento, nichel nonché arsenico, antimonio e bismuto. La metallina fusa viene quindi inviata dal forno a riverbero a dei convertitori, mescolata a una ulteriore piccola quantità di fondente (silice), e trattata con un flusso di aria calda sotto pressione. Il restante FeS si trasforma in FeO e successivamente in scoria, secondo le reazioni viste anche sopra. Queste reazioni eliminano il ferro dalla metallina e contribuiscono, con il calore prodotto, a mantenere fuso il bagno. In un secondo tempo hanno luogo le reazioni che interessano il rame e che comportano l'eliminazione dello zolfo:



Cioè complessivamente:



Si forma così rame metallico grezzo, chiamato in inglese *blister*, il quale viene poi raffinato ulteriormente (vedi dopo).

Nella produzione pirometallurgica del rame, per ogni tonnellata di rame prodotto si ha formazione di 1.5 t di scoria di silicato di ferro e 2 t di SO<sub>2</sub>, e non è facile smaltire questi sottoprodotti (l'anidride solforosa può essere convertita in acido solforico). Il rame è il terzo metallo per utilizzo, dopo ferro (acciaio) e alluminio. La produzione mondiale di rame nel 2005 è stata di quasi 15 milioni di tonnellate, alle quali si deve aggiungere circa un 30% da riciclo.

Negli anni 1970 si è sviluppata una nuova tecnica per l'estrazione del rame. Questa **tecnica idrometallurgica** utilizza l'acido solforico proveniente dai processi di *smelting* (vedi sopra) per estrarre il rame da minerali diversi dalla calcopirite, in particolare carbonati come **azurite** ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e **malachite** ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Questo procedimento è applicabile anche a minerali poveri, contenenti anche <1% di Cu e non concentrabili per flottazione. Il minerale viene lisciviato con acido solforico e il rame viene estratto sotto forma di  $\text{CuSO}_4$  acquoso; la soluzione viene quindi trattata con un solvente organico con caratteristiche acide (HX), che estrae  $\text{Cu}^{2+}$  scambiandolo con  $\text{H}^+$  (il solvente deprotonato si comporta come legante verso  $\text{Cu}^{2+}$ ) e producendo così  $\text{H}_2\text{SO}_4$  che viene riciclato alla fase di lisciviazione. L'estrazione del rame nella fase organica serve per purificarlo. Il rame contenuto nella fase organica viene rilasciato per trattamento con una soluzione acquosa acida, che ripristina il solvente organico HX (*stripping*). La soluzione acquosa viene quindi elettrolizzata per produrre Cu metallico; in alternativa si può fare anche la riduzione con trucioli di ferro. Il processo complessivo opera a temperatura ambiente ed è noto come SX/EW (*leach – solvent extraction – electrowinning*); è un processo apparentemente più *environmental friendly*, ma siccome necessita di acido solforico, viene tipicamente abbinato ai processi convenzionali di *smelting* dei minerali solforati.

Nelle regioni dove i minerali di rame sono prevalentemente solfurei si usa un processo di lisciviazione che utilizza un batterio, il *Acidithiobacillus thiooxidans*, che si riproduce in presenza di acidi e di zolfo, ed è in grado di ossidare il solfuro a ione solfato, solubilizzando il rame. Questo processo di **bio-lisciviazione** opera oggi in parallelo al processo SX/EW e i due insieme hanno rimpiazzato percentuali consistenti dei processi tradizionali di *smelting*.

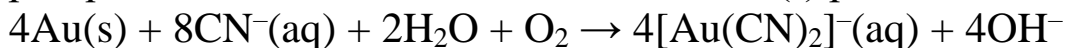
La lisciviazione può essere praticata *in situ*, frantumando le rocce e facendo circolare aria e liquido di lisciviazione fra le fratture delle rocce e raccogliendolo attraverso canali di drenaggio, oppure ammucciando il minerale frantumato in enormi mucchi (100mila ton), alti parecchi metri, che vengono spruzzati con il liquido di lisciviazione. L'acqua arricchita di rame viene recuperata dal fondo del deposito.

Per le applicazioni elettrotecniche il rame ottenuto con il procedimento termico (*blister*) non è sufficientemente puro. Basta infatti uno 0.4–0.5% di impurezze per abbassare notevolmente la conducibilità elettrica. Si effettua allora una **raffinazione elettrolitica** per ottenere rame al 99.99%.

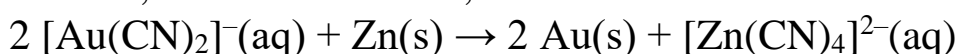
In una soluzione di  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sono immersi dei sottili fogli di rame purissimo alternati a grosse piastre di rame impuro di 150–300 kg, 30–40 per volta. I fogli di rame puro operano come catodo in una cella elettrolitica e le piastre di rame impuro come anodo. Essendo le f.e.m. delle due semireazioni identiche (prescindendo dalla non purezza dell'anodo) la tensione teorica del processo è nulla. In pratica, per compensare sovratensioni e perdite ohmiche si usa una tensione di 0.2–0.3 V. L'elettrolisi dura 20–30 giorni, con una corrente di 10–20 mila ampere. All'anodo avviene una ossidazione e si formano ioni rame che passano in soluzione (insieme a ioni di metalli meno nobili del rame, soprattutto  $\text{Fe}^{2+}$ ) e migrano al catodo dove vengono ridotti a rame puro (non viene invece ridotto il ferro). Le impurezze di metalli più nobili si accumulano sotto gli anodi come "**fanghi anodici**", preziosa fonte di Ag (fino a 150 g per kg), Au (fino a 6 g per kg) ed altri metalli preziosi (anche Se e Te). I fanghi anodici contengono anche composti insolubili dei metalli meno nobili del rame, tipo NiS e  $\text{PbSO}_4$ .

Il principale impiego del rame metallico è come **conduttore elettrico**, ma viene anche ampiamente usato sia nelle leghe da conio, che per la produzione di **bronzo** (Cu + 7–10% Sn), **ottone** (Cu + 15–35% Zn) e altre leghe speciali come quelle Cu/Ni usate per il conio di monete.

Un caso particolare di processo idrometallurgico è quello per l'**estrazione dell'oro da giacimenti poveri**. L'oro si trova allo stato elementare, ma se il giacimento è troppo povero è molto difficile separarlo dalla ganga per gravità. Quindi si fa prima un processo di ossidazione accompagnato da complessazione per portarlo in soluzione, e quindi separarlo dalla ganga, seguito da un processo di riduzione per riportarlo a metallo. L'oro è un metallo nobile che si ossida con estrema difficoltà, a meno che siano presenti dei leganti che stabilizzano la forma ossidata (vedi *acqua regia*); per questo si sfrutta l'elevata affinità dell' $\text{Au(I)}$  per il cianuro:



Il complesso viene poi ridotto a metallo per reazione con un altro metallo reattivo, ma di basso costo, come lo zinco:



Tuttavia, a causa della tossicità del cianuro e dei possibili problemi ambientali che ne derivano, vengono usati anche metodi alternativi di estrazione dell'oro che prevedono l'ossidazione dell'oro a tiosolfato-complesso e la successiva riduzione delle soluzioni con batteri.

Possiamo vedere a confronto i **vantaggi e svantaggi**, sia economici che ambientali, delle due tecniche estrattive, pirometallurgia ed idrometallurgia.

Consumo di energia: la pirometallurgia richiede tipicamente un elevato consumo di energia per ottenere le elevate temperature richieste dai processi (mediamente  $\geq 1500$  °C). In parte il calore prodotto può essere recuperato dai gas caldi tramite scambiatori di calore (comunque costosi) ma è raramente recuperato dalla scoria o dal metallo fuso. In idrometallurgia i processi di dissoluzione richiedono basse temperature (anche se sono tipicamente piuttosto lenti). Tuttavia, se il metallo deve poi venire ridotto per elettrolisi, il processo può richiedere comunque un elevato fabbisogno di energia. Risparmi energetici notevoli si hanno quando la riduzione del metallo di interesse possa essere fatta a spese dell'ossidazione di metalli di scarto (e.g. riduzione del rame con rottami di ferro) o di poco costo (e.g. riduzione dell'oro con zinco).

Dal punto di vista ambientale, i processi pirometallurgici producono spesso grosse quantità di polveri che devono venire abbattute per ridurre l'inquinamento e/o perché contengono ancora metalli preziosi da recuperare. L'abbattimento di elevati volumi di polveri, non generate dai processi umidi della idrometallurgia, è un procedimento costoso. Oltre alle polveri, molti processi pirometallurgici generano grossi volumi di gas tossici; i reattori devono quindi essere ermetici ed i gas venire rimossi per lavaggio o altri sistemi. La generazione di gas tossici non è solitamente un problema nei processi idrometallurgici. I residui solidi dei processi pirometallurgici, le scorie, sono spesso grezzi e innocui e possono venire immagazzinati in cumuli esposti senza grossi pericoli di dispersione.

Viceversa, spesso i residui dei processi idrometallurgici sono finemente suddivisi, per cui a secco creano delle polveri che si disperdono facilmente, mentre ad umido rilasciano gradualmente ioni metallici in soluzione, con pericolo di contaminazione dell'ambiente. Un possibile problema dei processi pirometallurgici è la produzione di  $\text{SO}_2$  nei processi di arrostitimento dei minerali solfurei; se prodotto in alte concentrazioni,  $\text{SO}_2$  deve essere convertito in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con un potenziale guadagno se si trova mercato, ma se prodotto in basse concentrazioni deve essere smaltito in altro modo, con degli ovvi costi. Invece nei processi idrometallurgici i minerali possono essere trattati senza la generazione di  $\text{SO}_2$ , eliminando la necessità di produrre e vendere l'acido solforico; lo zolfo dei solfuri può essere recuperato come zolfo elementare. Infine la pirometallurgia, al

contrario della idrometallurgia, non è adatta al trattamento di minerali complessi o di bassa qualità, cioè con elevate percentuali di ganga. Dal punto di vista degli investimenti richiesti, la pirometallurgia è più adatta ad operazioni su ampia scala, che richiedono grossi investimenti, mentre la idrometallurgia può essere usata anche per processi su piccola scala.

Nei giacimenti poveri il minerale desiderato dal quale si deve estrarre un metallo rappresenta spesso solo poche unità percentuali (e talvolta anche qualche frazione di percento) del materiale estratto dalla miniera. Occorre quindi normalmente separare il minerale desiderato dalla ganga prima di procedere con le altre operazioni metallurgiche. Un metodo molto usato è la **flottazione**, usato ad esempio per concentrare i minerali di rame (vedi sopra).