

Tratamiento hidrometalúrgico de los polvos de fundición de cobre. Desarsenificación de las disoluciones de lixiviación^(*)

F.J. Alguacil^(*), L. Magne^(**), P. Navarro^(**) y J. Simpson^(**)

Resumen Los polvos que se producen en los procesos de fundición de cobre contienen, junto a este metal, elemento a recuperar, una serie de metales (especialmente arsénico) considerados contaminantes. Se han propuesto diversas alternativas para el tratamiento de estos residuos metalúrgicos y entre estas la Hidrometalurgia presenta buenas perspectivas para su aplicación en este campo. En el presente trabajo se describen y evalúan una serie de procesos hidrometalúrgicos propuestos para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre, así como distintas alternativas para la desarsenificación de las disoluciones de lixiviación.

Palabras clave: **Tratamiento hidrometalúrgico. Cobre. Arsénico. Polvos de fundición. Impurezas. Purificación.**

Hydrometallurgical treatment of copper smelter dusts. Desarsenification of leaching solutions

Abstract Copper smelter dusts contain along with this metal, which is amenable for its recovery, a number of other metals (especially arsenic) which are considered as toxics. Different alternatives have been proposed for the treatment of such metallurgical residues and among them Hydrometallurgy shows good perspectives for its application in this field. In the present work different hydrometallurgical processes proposed for the treatment of copper smelter dusts are described and evaluated together with different alternatives given for the desarsenification of the leaching solutions.

Keywords: **Hydrometallurgical treatment. Copper. Arsenic. Smelter dusts. Impurities. Purification.**

1. INTRODUCCIÓN

La producción de cobre tiene lugar, principalmente, mediante dos procesos, uno pirometalúrgico, que consiste en una secuencia de operaciones fusión-conversión-electrorrefino, y un segundo proceso hidrometalúrgico que opera con la secuencia lixiviación-extracción con disolventes-electroobtención.

Con el primero de los procesos se obtiene la mayor producción de cobre puro y, aún teniendo una amplia utilización industrial, presenta una serie de inconvenientes, especialmente en lo que se refie-

re a la presencia de elementos que contaminan al producto final que es el cobre catódico (1).

Los arseniuros de cobre, como la enargita (Cu_3AsS_4) y la tenantita ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), son las especies principales que contienen Cu-As, siendo su comportamiento durante el proceso de flotación del mineral similar al de cualquier especie sulfurada de cobre. Por lo tanto, la eliminación de arsénico en esta etapa es prácticamente nula.

En el proceso de fusión, alrededor del 15 % del arsénico que entra con el concentrado pasa al eje, sobre un 22 % se incorpora a la escoria y el resto se recoge en forma de vapor y en los polvos que se eliminan junto con los gases de la fundición. Estos últimos residuos son los que dan origen a los polvos de fundición.

Estos polvos se recirculan parcialmente al proceso de fusión, mientras que el resto se almacena. Sin embargo, como presentan contenidos de elementos metálicos valiosos (por ejemplo, cobre y

(*) Trabajo recibido el día 28 de julio de 1995.
(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. de Gregorio del Amo, 8. 28040-Madrid (España).
(**) Facultad de Ingeniería. Universidad de Santiago de Chile. Avda. L.B. O'Higgins 3363. Casilla 10233. Santiago (Chile).

metales preciosos) se ha tendido también a su beneficio y, además, a eliminar el arsénico, que al ser un elemento tóxico, hace que estos polvos de fundición, de manera similar a los polvos de acería o a otros, sean considerados como materiales tóxicos y que no se puedan almacenar de forma indiscriminada y sin tratamiento.

La importancia de la recuperación del cobre de estos residuos secundarios radica también, además de en la disminución del impacto medio ambiental, en el hecho de que el cobre así producido no es distinto del cobre obtenido en el tratamiento de sus materias primas (2).

Los procesos hidrometalúrgicos empleados para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre dependen en gran medida de la composición química y mineralógica de los mismos, así como del objetivo planteado para su tratamiento.

En el presente trabajo, se describen y evalúan estos procesos y se comentan las alternativas a considerar para la eliminación del arsénico, elemento tóxico más importante, que se puede encontrar en las correspondientes disoluciones de lixiviación.

2. LOS PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS POLVOS DE FUNDICIÓN DE COBRE

Un proceso desarrollado en Japón (3) trata los polvos producidos en un horno de tipo *flash* junto a otros polvos producidos en distintos puntos de la planta (convertidor, horno rotativo, barras anódicas, etc.). En el caso de los polvos del horno *flash*, la composición porcentual de los mismos es: 11,2 Cu, 1,3 As, 18,3 Pb, 8,7 Zn, 1,3 Cd, 0,4 Bi y 12,4 Fe. La figura 1 muestra un esquema del proceso.

Como disolución de lixiviación se emplean 100 g/l de ácido sulfúrico a 90 °C, con lo que se disuelve la mayor cantidad de los metales solubles y se obtiene un residuo más puro en sulfato de plomo. La lixiviación tiene un rendimiento de alrededor del 85 % para cada uno de los metales (cobre, cinc y arsénico), mientras que el contenido de plomo en el residuo es del 50 %. Este residuo se envía a un horno rotatorio para recuperar este último metal.

La disolución obtenida de la lixiviación se trata de forma que precipiten selectivamente los elementos metálicos presentes en la misma. La mayor parte del cobre precipita, en primer lugar, como CuS mediante adición de H₂S. La disolución resultante se neutraliza con CaCO₃ y el resto del cobre precipita como cemento utilizando hierro en polvo como agente cementante. La precipitación en dos etapas se hace con el fin de evitar la coprecipitación del arsénico junto al cobre al adicionar el H₂S. La disolución sin cobre se neutraliza a continuación hasta un valor de pH de 4,8.

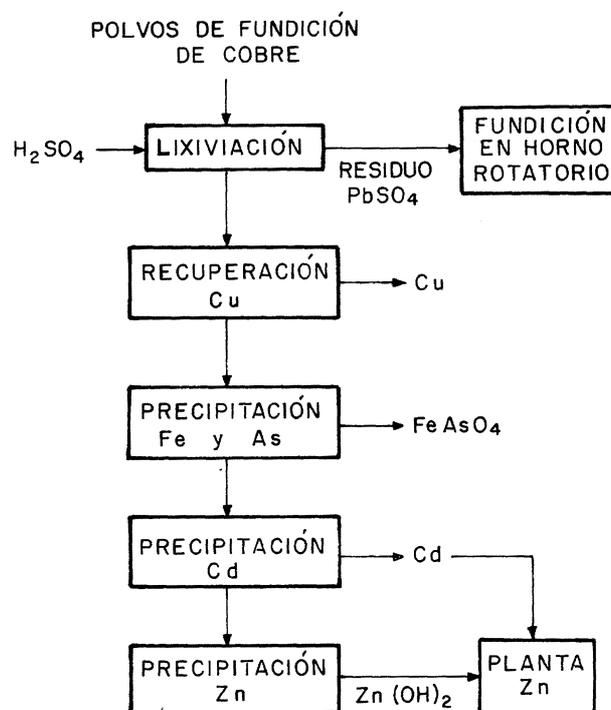


FIG. 1.— Proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de los polvos de fundición de cobre.

FIG. 1.— Hydrometallurgical process for the treatment of copper smelter dusts.

En estas condiciones, tiene lugar la oxidación del hierro y del arsénico mediante soplado de aire, de forma que precipita un arseniato de hierro. Una vez separado este precipitado, se obtiene una disolución con un contenido de hierro y arsénico de 0,01 y 0,001 g/l, respectivamente.

De esta disolución, se elimina el cadmio mediante cementación con cinc o precipitándolo como sulfuro de cadmio adicionando H₂S. Por último, el cinc precipita como hidróxido después de neutralizar la disolución hasta un pH de 7,3 con amoníaco.

Otro proceso emplea un tratamiento a presión para los polvos de fundición (4). Estos se mezclan con una disolución ácida de sulfato de hierro(II), realizándose la lixiviación a una temperatura de 140 °C y con una sobrepresión de oxígeno de 7,3·10⁻³ Pa durante 1 h. Los rendimientos descritos son del 91 % para el caso del cobre e inferior a un 21 % para el arsénico; el contenido de este último metal en la disolución de lixiviación no supera los 2 g/l.

Se ha descrito un tercer proceso para el tratamiento de estos materiales con alto contenido de arsénico (5). El agente de lixiviación es, en este caso, una disolución ácida de FeSO₄ (2-4 g/l de Fe), la temperatura de 100 °C empleando una sobrepresión de oxígeno de 7,3·10⁻³ Pa y el tiempo de ataque 3 h. En estas condiciones, se lixivía un 92 %

del cobre y un de 6,7 a un 34 % del arsénico, presente en la disolución en una concentración de unos 5 g/l. El arsénico no solubilizado está presente en el residuo como $FeAsO_4$; se estima que la solubilidad en disoluciones ácidas o alcalinas de este compuesto es $< 0,001$ g/l después de cinco días de lixiviación.

Una nueva propuesta para el tratamiento de los polvos de fundición (6) consta de las siguientes etapas:

- a) Lixiviación del material a 90 °C con H_2SO_4 y SO_2 o solamente con este último.
- b) Cristalización del arsénico como óxido de arsénico(III). Evidentemente, en este caso es necesario llevar a cabo una etapa previa de reducción del As(V) a As(III) mediante una inyección de SO_2 a la disolución de lixiviación.
- c) Eliminación o recuperación de otros elementos mediante un esquema similar al que se muestra en la figura 1.

Para el tratamiento de polvos de fundición, cuya composición se muestra en la tabla I, se ha propuesto el siguiente esquema de tratamiento (7):

- a) Lavado del material de partida con agua a temperatura ambiente. En estas condiciones se pretende lograr la máxima solubilización de las especies sulfatadas.
- b) Lixiviación ácida del residuo de la etapa anterior. La disolución de lixiviación debe contener unos 160 g/l de ácido sulfúrico, realizándose esta etapa a 85 °C y con un tiempo de reacción de 2 h.
- c) Lixiviación ácida y en medio Fe(III). La disolución de ataque contiene sobre 180 g/l de ácido sulfúrico y cerca de 45 g/l de Fe(III); la temperatura y el tiempo de lixiviación son semejantes a los de la etapa b).
- d) Precipitación del arsénico como arseniato de hierro(III). Esta etapa se lleva a cabo en autoclave en la que la disolución clarificada ácida presenta una relación molar $[Fe]_t/[As]_t$ cercana a 2,5. El tiempo de residencia es de 1 h, y otras variables son: temperatura 125 °C y P_{O_2} de aproximadamente $3,9 \cdot 10^{-4}$ Pa.

TABLA I.- Composición de polvos de fundición de cobre, % en peso

TABLE I.- Composition of copper smelter dusts, % in weight

	As	Cu	Ge	Fe	Zn	Mo
Horno de reverbero	14,5	20,8	0,17	6,2	4,5	0,5
Convertidor	6,4	27,5	0,25	12,4	7,1	0,28

La posibilidad del tratamiento de polvos de fundición de cobre y escorias de fundición de plomo que contienen cobre se ha estudiado en un proceso que emplea el ácido sulfúrico como agente de lixiviación (8). La disolución de ataque contiene unos 200 g/l de ácido sulfúrico y la lixiviación se realiza en condiciones enérgicas (oxidante, 80 °C y cerca de 4-6 h de tiempo de retención si la carga contiene mayoritariamente escorias de fundición de plomo). El cobre se recupera de la disolución mediante lixiviación.

Como otra alternativa se ha empleado un medio alcalino para eliminar el arsénico y el antimonio contenidos en estos polvos (9). Estos dos metales se lixivian de forma selectiva con una disolución de Na_2S y $NaOH$. El proceso da lugar a la obtención de las sales Na_3AsS_4 y Na_3SbS_4 que se convierten en sulfuros o en los correspondientes arseniatos o antimoniatos de hierro(III), compuestos en principio estables y que se pueden almacenar sin causar deterioro al medio ambiente. Este esquema, además, regenera los agentes de lixiviación permitiendo su recirculación.

Otro proceso que utiliza un medio alcalino es el descrito para polvos de fundición que contienen entre otros cobre, arsénico, cinc y molibdeno (10). Los polvos alimentan un reactor donde tiene lugar una lixiviación alcalina de los mismos con una disolución de hidróxido de sodio en caliente. Se consiguen recuperaciones cercanas al 85 % a 80 y 95 °C y una concentración de $NaOH$ de 75 y 150 g/l.

El residuo desarsenificado se retorna al proceso de fundición y la disolución de lixiviación se acidifica con ácido sulfúrico hasta el valor de pH adecuado. El arsénico precipita como arseniato de calcio a un valor de pH comprendido entre 8 y 10.

Se ha empleado un proceso piro-hidrometalúrgico para el caso de que el polvo de fundición sea rico en arsénico (5 %) y no contenga otros elementos volátiles (11). El material se puede tostar a 550-700 °C con lo que se volatiliza junto a los gases entre el 80-90 % del arsénico. El calcinado puede someterse a una lixiviación con el fin de recuperar los otros metales. En el caso de que la tostación de los polvos se lleve a cabo a partir de la pulpa y en medio ácido sulfúrico, se logra eliminar el arsénico junto a los gases y se obtiene un calcinado de sulfatos que puede lixivarse directamente con agua para recuperar los otros metales.

3. CONSIDERACIONES EN EL TRATAMIENTO DE LOS POLVOS DE FUNDICIÓN DE COBRE

Aunque, como se ha mencionado anteriormente, los polvos de fundición presentan composiciones

variables, se puede decir que el cobre está presente en forma de sulfuros (CuFeS_2 , CuFeS_4 y Cu_7S_4), sulfatos (CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) o de óxidos (Cu_2O y CuO), mientras que el arsénico se encuentra principalmente en forma de óxidos. Por lo tanto, en muchos casos las circunstancias del alto contenido de cobre soluble y la forma mineralógica en que se encuentra el arsénico indican que la vía hidrometalúrgica en medio ácido es, especialmente, una de las mejores alternativas para el tratamiento de estos residuos metalúrgicos.

El empleo de agentes de lixiviación ácidos, como el agua de drenaje de mina y los refinados de los procesos de extracción con disolventes, permiten, en una primera etapa, solubilizar el cobre en medio sulfato y las especies solubles de arsénico; esta conclusión se puede deducir según las condiciones termodinámicas que se encuentran en los diagramas E-pH de los sistemas Cu-H₂O, Cu-S-H₂O y As-H₂O que se muestran en las figuras 2, 3 y 4, respectivamente. Estos diagramas se construyeron según datos obtenidos de (12 y 13).

La zona de disolución del Cu(II) quedaría definida en un margen de valores de pH comprendidos entre 0 y 6, mientras que el arsénico en ese mismo margen de pH estaría presente como H_3AsO_4 ó H_2AsO_4^- .

La recuperación de cobre de estas disoluciones de lixiviación se podría abordar de diversas formas, pero el empleo de la cementación o la extracción con disolventes parece que son las más eficaces para la recuperación de este metal.

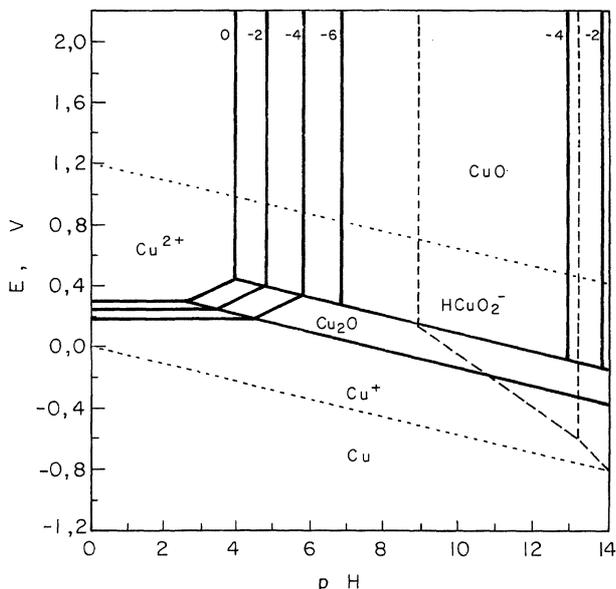


FIG. 2.— Diagrama E-pH para el sistema Cu-H₂O, a 25 °C.

FIG. 2.— E-pH diagram for the system Cu-H₂O, at 25 °C.

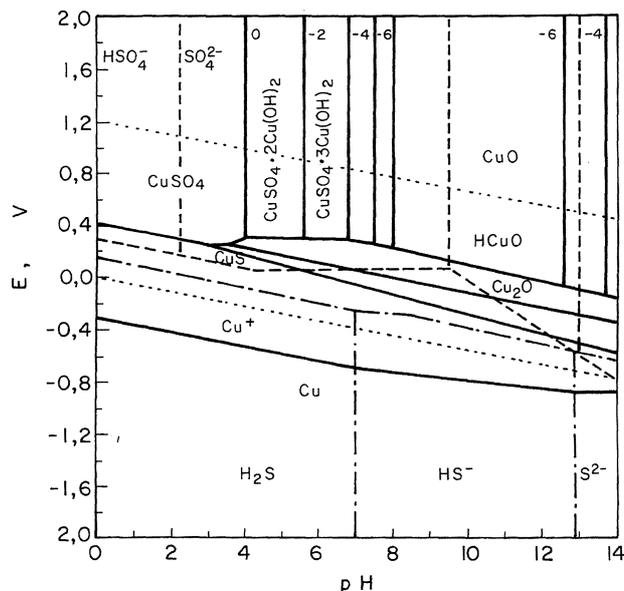


FIG. 3.— Diagrama E-pH para el sistema Cu-S-H₂O, a 25 °C.

FIG. 3.— E-pH diagram for the system Cu-S-H₂O, at 25 °C.

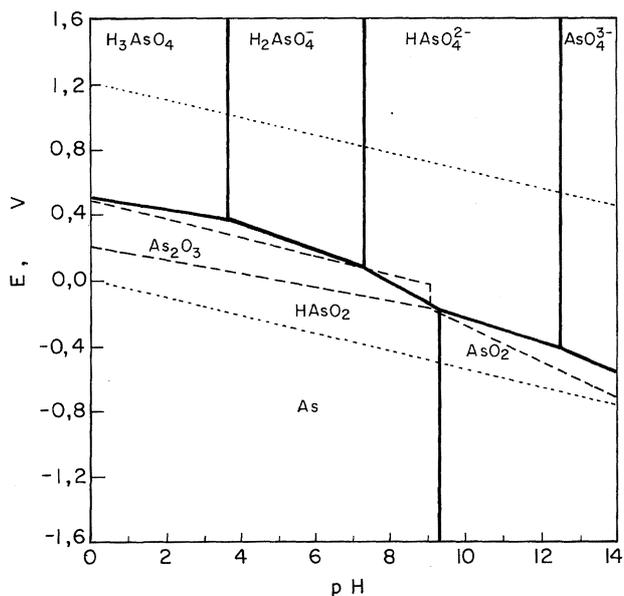


FIG. 4.— Diagrama E-pH para el sistema As-H₂O, a 25 °C.

FIG. 4.— E-pH diagram for the system As-H₂O, at 25 °C.

4. ELIMINACIÓN DE ARSÉNICO DE LAS DISOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN

La eliminación del arsénico contenido en las disoluciones ácidas o alcalinas se puede abordar de distintas formas, aunque las más empleadas son la precipitación como arseniato de hierro(III) y la

extracción con disolventes. Otras técnicas que pueden dar buen resultado son el cambio de ion, la adsorción en carbón activo (14) y el atrapamiento de este elemento en una superficie gelatinosa mediante floculación (6).

4.1. Precipitación del arseniato de hierro(III)

El procedimiento de eliminación del arsénico de disoluciones acuosas mediante la adición de Fe(III), a no ser que este elemento ya esté presente en la disolución, considera básicamente la fijación del arsénico en la forma de arseniato de hierro(III). Este compuesto se puede considerar, en principio, como estable y no contaminante, precipitando según la reacción:



La teoría y práctica de la precipitación de este arseniato merece alguna consideración. El estudio termodinámico del sistema Fe-As-H₂O establece que la mínima solubilidad del arseniato de hierro(III) es aproximadamente de 0,075 g/l para un valor de pH = 2, según se puede deducir de la figura 5 (6).

En el caso de disoluciones que contengan As(III) y As(V), la fracción de este elemento que se puede eliminar aumenta con el incremento de la concentración de ion férrico en la disolución, de modo que para una razón molar [Fe(III)]/[As]_t = 2,

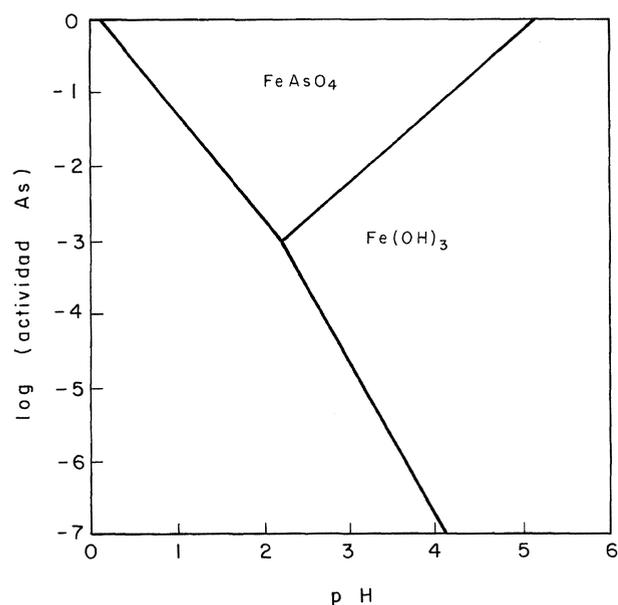


FIG. 5.— Sistema Fe(III)-As-H₂O. Actividad de Fe y As = 10^{-3,47}.

FIG. 5.— The system Fe(III)-As-H₂O. Activity of Fe and As = 10^{-3,47}.

la precipitación del As(V) tiene su máximo valor en un margen de valores de pH comprendidos entre 3 y 6, mientras que en el caso del As(III), el valor correspondiente de pH es 8. En la figura 6 se han representado estas condiciones de eliminación de estos dos estados de oxidación del arsénico (15).

Las figuras 7 y 8 muestran, respectivamente, los diagramas E-pH del sistema Fe-As-H₂O para compuestos de hierro o de arsénico. Termodinámicamente queda definida la zona de estabilidad del arseniato de hierro(III) para un margen de valores de pH comprendidos entre 0 y 5,5. Sin embargo, existen diversos condicionantes sobre la estabilidad de este arseniato de hierro(III). Normalmente, en las condiciones de precipitación del arseniato de hierro(III), éste lo hace de forma amorfa y no siempre la estabilidad de este precipitado es la adecuada, sobre todo cuando la previsión es de almacenarlo durante períodos de tiempo prolongados (16). Se ha estudiado algún método para mejorar la insolubilidad de estos precipitados. Uno de estos métodos es la calcinación de los mismos a 600 °C, consiguiéndose de esta forma prevenir la redisolución del arsénico para valores de pH comprendidos entre 2 y 7. Otra alternativa a la precipitación de este arseniato amorfo es la precipitación del arsénico como un compuesto cristalino, siendo la escorodita (FeAsO₄·2H₂O) el compuesto que presenta mejores características, no siendo, además, muy compleja su precipitación (17-22).

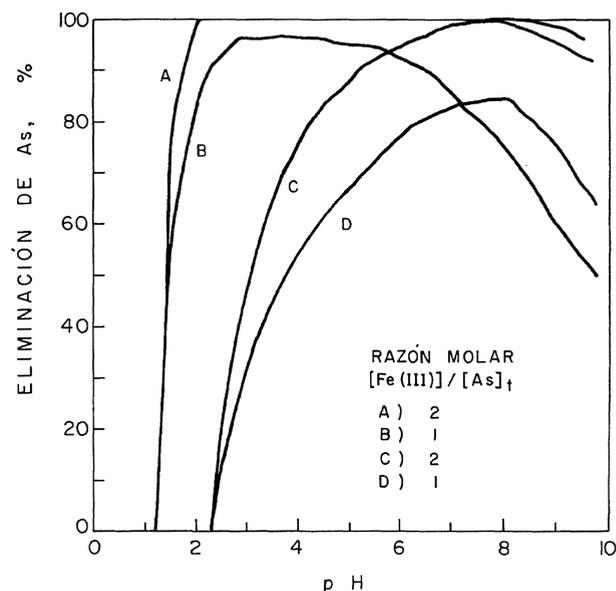


FIG. 6.— Eliminación de As(V) y As(III) mediante adición de Fe(III) a 25 °C. Curvas A y B: As(V), C y D: As(III).

FIG. 6.— Removal of As(V) and As(III) by the addition of Fe(III) at 25 °C. Curves A and B: As(V), C and D: As(III).

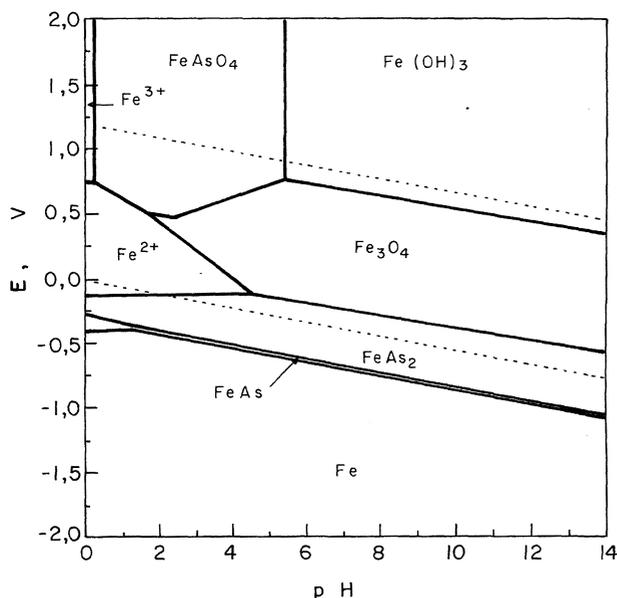


FIG. 7.— Diagrama E-pH del sistema Fe-As-H₂O para los compuestos de hierro, a 25 °C. Actividades iguales a 1.

FIG. 7.— E-pH diagram for the system Fe-As-H₂O showing the iron compounds, at 25 °C. Activities of 1.

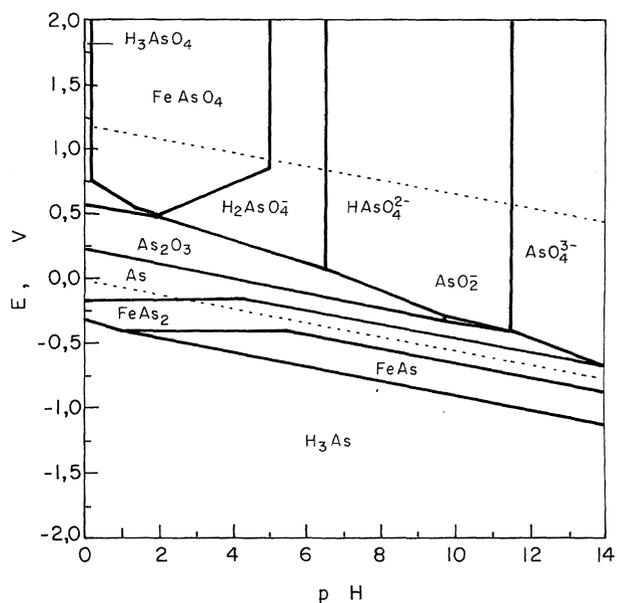


FIG. 8.— Diagrama E-pH del sistema Fe-As-H₂O para los compuestos de arsénico, a 25 °C. Actividades iguales a 1.

FIG. 8.— E-pH diagram for the system Fe-As-H₂O showing the arsenic compounds, at 25 °C. Activities of 1.

Como se muestra en la figura 9 (23), la scorodita cristalina presenta una solubilidad baja, inferior, al menos en dos órdenes de magnitud, a la del arseniato de hierro(III) precipitado de forma amorfa.

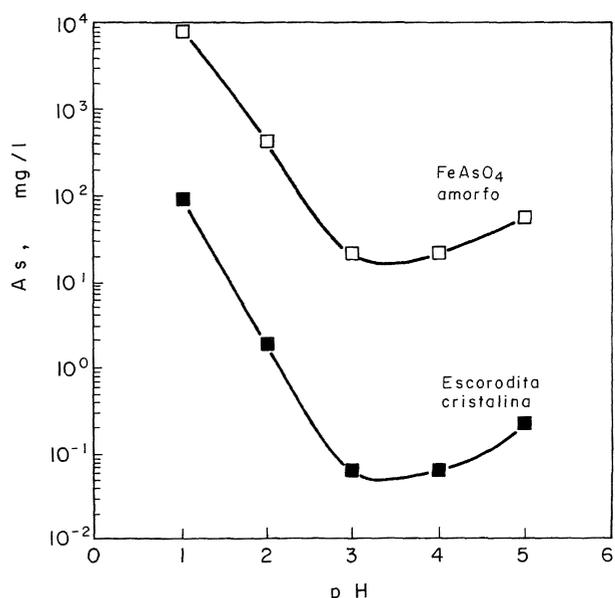


FIG. 9.— Solubilidades del arsénico a partir de scorodita cristalina y arseniato de hierro(III) amorfo.

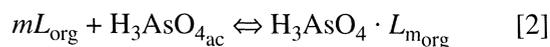
FIG. 9.— Comparison of As solubility for crystalline scorodite and amorphous iron(III) arsenate.

4.2. Extracción con disolventes

La extracción con disolventes ha encontrado un amplio campo de aplicación en la recuperación de metales como el cobre, el uranio y el cobalto (24); sin embargo, su uso en la eliminación de distintas impurezas (arsénico y antimonio, por ejemplo) es más reciente y en el caso particular del arsénico se ha propuesto sobre todo como un medio para la eliminación de este metal de los electrolitos, en los procesos de refinación del cobre (25-30).

Los agentes propuestos para el arsénico han sido principalmente los neutros, es decir, que extraen los metales mediante una reacción o un mecanismo de solvatación. Este mecanismo se basa en la extracción de especies metálicas neutras por donación de un par de electrones de un átomo del agente de extracción.

Sin embargo, no se ha podido describir con exactitud el mecanismo de la extracción de arsénico por estos agentes, aunque, de acuerdo con el diagrama de predominio de las especies que se muestra en la figura 10 (31), se puede suponer que a estas concentraciones ácidas relativamente fuertes el arsénico se extrae principalmente como H₃AsO₄; en este caso, una ecuación general que podría representar la extracción del metal sería:



donde *L* representa al agente de extracción, *m* el número de moléculas de este agente implicadas en la reacción y *org.* y *ac.* a las fases orgánica y acuosa, respectivamente. Con estos sistemas se

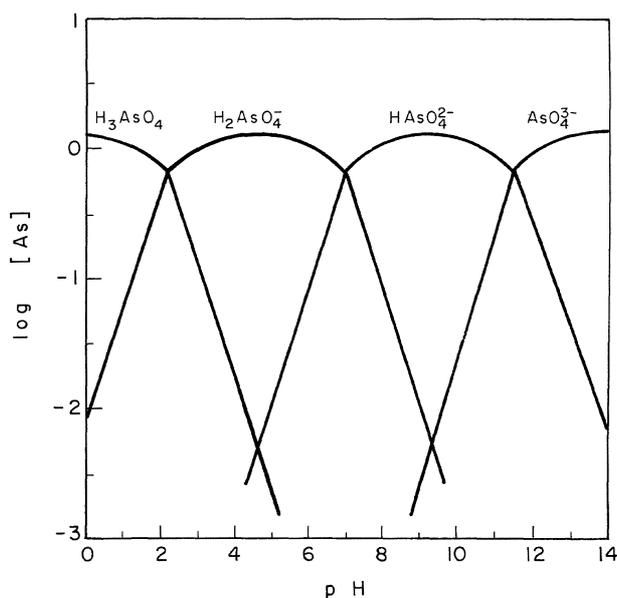


FIG. 10.— Distribución de las especies de As(V) en función del pH de la disolución.

FIG. 10.— Distribution of As(V) species against aqueous pH.

emplea agua como reactivo de reextracción, y de la disolución acuosa que se obtiene es necesario eliminar el arsénico.

Un nuevo agente de extracción de nombre comercial, LIX 1104, o la versión modificada LIX 1104M, parece ser un agente más fuerte con respecto al arsénico que algunos de los derivados organofosforados neutros; además, este reactivo no coextrae el ácido sulfúrico. La figura 11 muestra la estructura del LIX 1104 (32 y 33).

Este agente es un ácido hidroxámico, en el que la ramificación y la longitud de las cadenas alquílicas, R, se optimizan de forma que se logran máximas solubilidades en las fase orgánicas y estabilidad química en medio sulfúrico.

4.3. Cambio de ion

El cambio de ion es una técnica de separación que, en muchos aspectos, se asemeja a la extracción

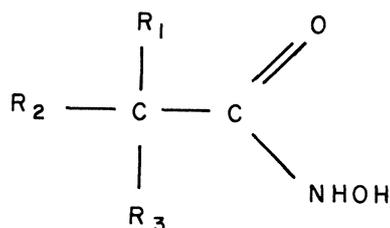
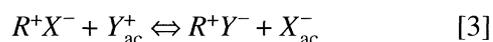


FIG. 11.— Estructura del agente de extracción LIX 1104.

FIG. 11.— Structure of LIX 1104 extractant.

con disolventes, aunque en otros muchos también difiere completamente. Quizá las dos diferencias básicas consisten en que el cambio de ion es un proceso sólido-líquido, mientras que la extracción con disolventes es un proceso líquido-líquido, estando la otra gran diferencia relacionada con la forma de operación y el equipo empleado. Esta operación de separación se ha empleado industrialmente en la recuperación de diversos metales, entre ellos, el uranio.

Los agentes de cambio de ion, normalmente conocidos como resinas de intercambio, pueden dividirse en dos grandes grupos: catiónicas y aniónicas. El mecanismo de intercambio aniónico se puede representar según la ecuación general:



en esta ecuación R⁺ representa la parte orgánica de la resina de intercambio, X⁻ la parte inorgánica de la misma e Y⁻ la especie aniónica en la disolución acuosa. La posible aplicación de una resina de intercambio iónico en un proceso hidrometalúrgico se basa en tres propiedades fundamentales de las mismas: capacidad de intercambio, hinchamiento de la resina y selectividad (34).

La tabla II muestra algunas de estas resinas de intercambio aniónico (35).

Se ha estudiado, en algún caso, la aplicación de estas resinas en la eliminación de arsénico de las disoluciones acuosas, concluyéndose que, a veces, el método no es efectivo (36), aunque en otras el arsénico puede cargarse en una resina aniónica débil (ciclo OH⁻) entre un margen de valores de pH de 2-3, mientras que si el ciclo es Cl⁻ la resina puede cargar al arsénico a un pH = 5. La elución se puede llevar a cabo con disoluciones de NaCl (0,5M) (14).

Como en el caso de la extracción con disolventes, la carga del arsénico en las resinas de intercambio iónico dependerá de las especies del arsénico predominantes en la disolución acuosa.

TABLA II.— Resinas de intercambio aniónico

TABLE II.— Anionic exchange resins

Tipo	Capacidad, meq/g	pH	Nombre comercial	Fabricante
Fuertes R-CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	4,0	0-14	Amberlite IRA 400, Deacidite FF 530, Ionac A 580	1, 2, 3
Débiles R-CH ₂ N(CH ₃) ₃	5,0	0-5	XE 270, XE 299	1

1: Rohm & Haas (EE.UU.). 2: Permutit Co. (R.U.). 3: Ionic Chemicals Co. (EE.UU.)

Agradecimiento

Los autores agradecen al CSIC (España) y a la USACH (Chile) la ayuda prestada a través del Convenio suscrito entre ambas entidades.

REFERENCIAS

- (1) NAVARRO, P. y ALGUACIL, F.J. *Rev. Metal. Madrid*, 30 (4), 1994: 213-226.
- (2) GÖCKMANN, K. *CIM Bull.*, Mar. 1985: 150-156.
- (3) MOHRI, E. y YAMADA, M. *World Min. Met.*, 1976: 520-533.
- (4) Kennecott Copper Corp. Pat. EE.UU. 4244735, 1981.
- (5) Hazen Research Inc. Pat. EE.UU. 4244734, 1981.
- (6) PARDO, G.L. Trabajo de Titulación. Facultad de Ingeniería. USACH. Santiago (Chile), 1988.
- (7) RIVERA, C. y MORALES P. Pat. Chilena 35227, 1984.
- (8) SHIBASAKI, T. y HASEGAWA, N. *Hydrometallurgy*, 30, 1992: 45-57.
- (9) NADKARNI, R., HUSIK, C.H. y MERSSNER, H. Pat. EE.UU. 3911078, 1978.
- (10) MORALES, P. y PINCHEIRA, A. Pat. Chilena 35046, 1984.
- (11) BUSTOS, S. y SALVO, C. Proc. Sem. Intern. sobre Procesos Especiales de la Metalurgia Extractiva del Cobre, Trujillo (Perú), 1979.
- (12) LATIMER, M. *Oxidation Potentials*. Prentice Hall. Nueva York, 1953.
- (13) POURBAIX, M. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon Press. Oxford (R.U.), 1966.
- (14) LEE, Y. y ROSEHART, R. *CIM Bull.*, Nov. 1972: 33-37.
- (15) TOZAWA, K. *et al.* AIME 107th Annual Meeting. Denver (EE.UU.), 1978.
- (16) HARRIS, G.B. y KRAUSE, E. The Paul E. Queneau Intern. Symp. Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Vol. 1: Fundamental Aspects. Eds. R.G. Reddy y R.N. Weizenback. TMS. Warrendale (EE.UU.), 1993: 1.221-1.237.
- (17) DUTRIZAC, J.E. y JAMBOR, J.L. *Hydrometallurgy*, 19, 1988: 377-384.
- (18) PAPANGELAKIS, V.G. y DEMOPOULOS, G.P. *Can. Metall. Q.*, 29 (1), 1990: 1-12.
- (19) UGARTE, F.J.G. y MONHEMIUS, A.J. *Hydrometallurgy*, 30, 1992: 69-86.
- (20) SWASH, P.M. y MONHEMIUS, A.J. *Hydrometallurgy '94*. Chapman Hall. Londres, 1994: 177-190.
- (21) DEMOPOULOS, G.P., DROPPERT, D.J. y VAN WEERT, G. Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes. Eds. G.B. Harris y E. Krause. The Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. Montreal, 1994: 57-69.
- (22) VERCIKOVA, E. *et al.* *Hydrometallurgy*, 38, 1995: 111-123.
- (23) KRAUSE, E. y ETTTEL, V.A. *Hydrometallurgy*, 22, 1989: 311-337.
- (24) RYDBERG, J., MUSIKAS, C. y CHOPPIN, G.R. *Principles and Practices of Solvent Extraction*. Marcel Dekker Inc. Nueva York, 1992.
- (25) DE SCHEPPER, A. *Extraction Metallurgy '85*. The Institute of Mining and Metallurgy. Londres, 1985: 167-188.
- (26) KALUJTA, V.V. *et al.* Proc. ISEC '88. Vol. IV. Pub. USSR Academy of Sciences and International Committee for Solvent Extraction Chemistry and Technology. Moscú, 1988: 252-254.
- (27) SHIBAYAMA, R. y NAGAI, T. *Solvent Extraction 1990*. Ed. T. Sekine. Elsevier Science. Londres, 1992: 1.193-1.198.
- (28) DREISINGER, D.B., LEONG, B.J.Y., BALINT, B.J. y BEYAD, M.H. *Solvent Extraction in the Process Industries*. Vol. 3. Eds. D.H. Logsdail y M.J. Slater. Elsevier Science. Londres, 1993: 1.271-1.278.
- (29) NAVARRO, P. y ALGUACIL, F.J. *Can. Metall. Q.* En prensa, 1995.
- (30) NAVARRO, P., COEDO, A.G., SIMPSON, J., DORADO, M.T. y ALGUACIL, F.J. Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. Vol. II. Eds. A.J.B. Dutra, J.P. Barbosa y R.B.E. Trindade. Río de Janeiro (Brasil), 1995: 177-189.
- (31) SHEN, Y.S. *J. AWWA*, 65, 1973: 543-552.
- (32) Henkel KGaA Mining Chemicals. Information on CEPP and LIX 1104, Düsseldorf (R.F.A.), 1992.
- (33) TAIT, B.K., MDLALOSE, K.E. y TALJAARD, I. *Hydrometallurgy*, 38, 1995: 1-6.
- (34) GUPTA, C.K. y MUKHERJEE, T.K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. Vol. II. CRC Press. Boca Ratón (EE.UU.), 1990: 63-71.
- (35) STREAT, M. *Hydrometallurgy Process Fundamentals*. Ed. R.G. Bautista. Plenum Press. Nueva York, 1984: 539-553.
- (36) HOLLO, J., DZEBENGI, T.J., VERMES, E. e ILLINIGI, T. *Period. Polytech. Chem. Eng.*, 12 (3), 1968: 283-292.