



Obtención de iones cobre (II) desde mineral oxidado en presencia de solución de ácido etilendiaminotetraacético en medio básico


Extraction of copper (II) ions from oxidized ore in the presence of an ethylenediaminetetraacetic acid solution in a basic environment

在乙二胺四乙酸溶液存在的碱性介质中从氧化矿物中获取铜 (II) 离子

Extração de íons de cobre (II) a partir de minério oxidado na presença de uma solução de ácido etilendiaminotetraacético em meio básico


Darssy Carpio¹

Universidad Hipócrates, Acapulco – Estado de Guerrero, México
Instituto Universitario de Innovación Ciencia y Tecnología Inudi – Perú, Puno – Puno, Perú

 <https://orcid.org/0000-0002-8826-5980>
dcarpio@inudi.edu.pe (correspondencia)


Félix Sueros

Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa - Perú

 <https://orcid.org/0000-0002-6908-8691>
fsueros@unsa.edu.pe

Luis Ventura

Universidad Hipócrates, Acapulco – Estado de Guerrero, México
Instituto Universitario de Innovación Ciencia y Tecnología Inudi – Perú, Puno – Puno, Perú

 <https://orcid.org/0009-0000-3427-2977>
lventura@inudi.edu.pe

DOI: <https://doi.org/10.35622/tijournal.science>

Recibido: 10/09/2023 Aceptado: 30/11/2023 Publicado: 30/12/2023

PALABRAS CLAVE

agente quelante, EDTA, lixiviación, solubilidad.

RESUMEN. Se llevó a cabo un experimento para obtener iones de cobre (II) en un entorno básico utilizando ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y minerales oxidados de cobre del Cerro Azoguni en Puno, Perú. Los objetivos específicos fueron investigar la solubilidad de los iones Cu^{2+} , en un mineral con alto contenido de sílice, caliza y hierro, así como estudiar la influencia del pH, la concentración de EDTA y el tiempo de extracción. Se utilizaron 1,5 g de mineral molido a -100 mallas (150 μm), con un 80% de paso y 6% de sólidos, lixiviado con una solución de NaHCO_3 al 0,5 M a diferentes niveles de pH y concentraciones de EDTA. Los resultados mostraron que se logró extraer 3,5 g/L de iones Cu^{2+} a pH 10 con EDTA a 0,12 M, sin agitación y a temperatura

¹ Maestrando en Administración en la Universidad Hipócrates (Acapulco), México.



ambiente (19°C), durante un período de 83 horas. Se observó que la solución de NaHCO₃ extrae el cobre del mineral y el EDTA lo quelata rápidamente, formando complejos iónicos como *CuHEDTA* Δ (1-), *CuEDTA* Δ (2-) y *CuOHEDTA* Δ (3-). Se encontró que otros metales presentes en la ganga no fueron quelados por el EDTA, demostrando su alta selectividad basada en las constantes de solubilidad y formación de precipitados a diferentes niveles de pH. Además, a un pH de 13,15 se obtuvieron altas tasas de extracción de cobre, posiblemente debido a la disminución de protones y al aumento de iones OH^- provenientes tanto del reactivo como del mineral lixiviado. En conclusión, los análisis físico-químicos revelaron la factibilidad de obtener iones Cu^{2+} mediante la solubilización de sus minerales oxidados, seguido de la rápida quelación con EDTA para formar diversos complejos metálicos dependiendo del pH del medio.

KEYWORDS

chelating agent, EDTA, leaching, solubility.

ABSTRACT. An experiment was conducted to obtain copper (II) ions in a basic environment using ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and oxidized copper minerals from Cerro Azoguini in Puno, Peru. Specific objectives included investigating the solubility of Cu^{2+} ions in a mineral with high silica, limestone, and iron content, as well as studying the influence of pH, EDTA concentration, and extraction time. 1.5 grams of ground mineral at -100 mesh (150 μm), with 80% pass and 6% solids, were leached with a 0.5 M NaHCO₃ solution at different pH levels and EDTA concentrations. The results indicated the extraction of 3.5 g/L of Cu^{2+} ions at pH 10 with 0.12 M EDTA, without agitation, at room temperature (19°C), over a period of 83 hours. It was observed that the NaHCO₃ solution extracted copper from the mineral, and EDTA quickly chelated it, forming ionic complexes such as *CuHEDTA* Δ (1-), *CuEDTA* Δ (2-), and *CuOHEDTA* Δ (3-). Other metals present in the gangue were not chelated by EDTA, demonstrating its high selectivity based on solubility constants and precipitation formation at different pH levels. Additionally, high copper extraction rates were obtained at a pH of 13.15, possibly due to decreased protons and increased OH^- ions from both the reagent and leached mineral. In conclusion, the physicochemical analyses revealed the feasibility of obtaining Cu^{2+} ions by solubilizing oxidized minerals, followed by rapid chelation with EDTA to form diverse metal complexes depending on the pH of the medium.

关键词

螯合剂、EDTA、浸出、溶解度。

抽象的。进行了一项实验，使用乙二胺四乙酸 (EDTA) 和来自秘鲁普诺 Cerro Azoguini 的氧化铜矿物在碱性环境中获取铜 (II) 离子。具体目标是研究 Cu^{2+} 离子在二氧化硅、石灰石和铁含量较高的矿物中的溶解度，以及研究 pH、EDTA 浓度和萃取时间的影响。使用 1.5 克 -100 目 (150 μm) 研磨的矿物，具有 80% 的通过率和 6% 的固体，用 0.5 M NaHCO₃ 溶液在不同 pH 水平和 EDTA 浓度下浸出。结果表明，在不搅拌的情况下，在室温 (19°C) 下，用 0.12 M EDTA 在 pH 10 下提取 3.5 g/L Cu^{2+} 离子 83 小时是可能的。据观察，NaHCO₃ 溶液从矿物中提取铜，EDTA 快速螯合铜，形成离子络合物，如 *CuHEDTA* Δ (1-)、*CuEDTA* Δ (2-) 和 *CuOHEDTA* Δ (3-)。结果发现，脉石中存在的其他金属不被 EDTA 螯合，这表明其基于溶解度常数和不同 pH 水平下沉淀形成的高选择性。此外，在 pH 值为 13.15 时，获得了高铜提取率，这可能是由于试剂和浸出矿物中质子的减少和 OH^- 离子的增加。总之，物理化学分析揭示了通过溶解氧化矿物质来获得 Cu^{2+} 离子的可行性，然后与 EDTA 快速螯合，根据介质的 pH 值形成各种金属络合物。

PALAVRAS-CHAVE

agente quelante, EDTA, lixiviação, solubilidade.

RESUMO. Um experimento foi realizado para obter íons de cobre (II) em um ambiente básico utilizando ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) e minerais de cobre oxidados de Cerro Azoguini em Puno, Peru. Os objetivos específicos incluíram investigar a solubilidade dos íons Cu^{2+} em um mineral com alto teor de sílica, calcário e ferro, além de estudar a influência do pH, concentração de EDTA e tempo de extração. Foram utilizados 1,5 gramas de minério moído em -100 mesh (150

µm), com 80% de passagem e 6% de sólidos, lixiviados com uma solução de NaHCO₃ a 0,5 M em diferentes níveis de pH e concentrações de EDTA. Os resultados indicaram a extração de 3,5 g/L de íons Cu²⁺ a pH 10 com 0,12 M de EDTA, sem agitação, à temperatura ambiente (19°C), ao longo de um período de 83 horas. Observou-se que a solução de NaHCO₃ extraiu o cobre do mineral e o EDTA quelatou rapidamente, formando complexos iônicos como *CuHEDTA* \wedge (1⁻), *CuEDTA* \wedge (2⁻) e *CuOHEDTA* \wedge (3⁻). Outros metais presentes na ganga não foram quelatados pelo EDTA, demonstrando sua alta seletividade com base em constantes de solubilidade e formação de precipitados em diferentes níveis de pH. Além disso, altas taxas de extração de cobre foram obtidas a um pH de 13,15, possivelmente devido à diminuição de prótons e ao aumento de íons *OH*⁻ tanto do reagente quanto do mineral lixiviado. Em conclusão, as análises físico-químicas revelaram a viabilidade de obter íons Cu²⁺ por meio da solubilização de minerais oxidados, seguida pela rápida quelatação com EDTA para formar diversos complexos metálicos, dependendo do pH do meio.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos hidrometalúrgicos permiten obtener cobre en estado divalente desde sus minerales oxidados, tales como: azurita *Cu*₃(*OH*)₂(*CO*₃)₂, malaquita *Cu*₂(*OH*)₂*CO*₃, tenorita *CuO*, crisocola *CuSiO*₃ · 2*H*₂*O*, etc., los cuales son completamente solubles en agentes de tipo ácido a temperatura ambiente (Bingöl & Canbazoglu, 2004). Un agente lixivante convencional más usual en la lixiviación de estos minerales, es el ácido sulfúrico, cuyo consumo oscila entre 0,4 a 0,7 TM de H₂SO₄ por TM de cobre recuperado (Bingöl & Canbazoglu, 2004). Esto debido muchas veces al alto contenido de carbonato en presencia de gangas de caliza y dolomita. Frente a un alto consumo de ácido, al lixiviar minerales de cobre que contienen carbonatos con ganga de caliza y dolomita y el problema de la contaminación, surgió la necesidad de investigar nuevos agentes lixiviantes que podrían amenguar el problema.

Países como Japón, China, E.E.U.U., Canadá, Chile, etc., al parecer, vienen desarrollando y tratando de aplicar tecnologías cada vez, más limpias, que tiendan a cumplir con las Legislaciones Medio Ambientales Internacionales. Actualmente, la legislación vigente y el desarrollo sostenible, exigen la implementación de nuevos procesos hidrometalúrgicos que tengan entre otros propósitos, buscar la preservación del medio ambiente.

En aras de amenguar el problema, algunos investigadores, han venido desarrollando trabajos de investigación, tratando de usar otros agentes lixiviantes, que de alguna manera tiendan a reducir, los inconvenientes de este ácido, proponiendo el uso de nuevos reactivos como el amoníaco, cloruro de amonio, carbonato de amonio, etc. Así mismo, otros investigadores, en estos últimos años, le han dado auge, a algunas tecnologías basadas en aplicaciones de titulación complejo-métrica (Flaschka & Butcher, 1964), debido a su alta selectividad (Marafi & Rana, 2019), expresada a través de sus constantes de estabilidad (Harris, 2018). Se trata pues, del agente quelante llamado ácido Etilendiaminotetraacético, conocido también como (EDTA), patentado en Alemania por F. Munz, en el año 1935 y usado en la industria, para eliminar elementos pesados presentes en la producción de papel, telas, cosméticos, etc. (Goto et al., 2023). Así mismo, usado también en la remediación de suelos (Sun et al., 2015); inclusive, en la eliminación estequiométrica de metales pesados en el cuerpo humano (Ferrero, 2016).

Algunos autores han venido investigando el uso del EDTA para lixiviar minerales sintéticos y naturales de diferentes elementos (Bauer & Lindstrom, 1971); (Konishi et al., 1994); (Tomásek & Neumann, 1982); sin embargo, no han publicado aún un trabajo donde se realice el estudio fisicoquímico; acompañado con pruebas experimentales. que sustenten el mecanismo de las reacciones que tienen lugar durante el proceso de lixiviación.

El EDTA es una sustancia cuyas moléculas pueden formar varios ligandos para un simple ion metálico, los cuales a través del enlace covalente dativo comparten sus electrones para dar lugar a los enlaces metal-ligando $M \leftarrow L$ (Mitchell, 1997). Este agente quelante, se une con mucha fuerza a los iones metálicos de transición a través de 4 grupos carboxilo y dos grupos amino (Skoog et al., 2015), donde el ion metálico (ácido de Lewis) a través de sus orbitales "d" que se encuentran semillenos, permiten recibir pares electrónicos del ligando EDTA, el cual actúa como base de Lewis (Cruz-Guzmán, 2007), propiciando enlaces muy estables con alta selectividad. Para cálculos estequiométricos, la quelación del ion cobre con el ligando EDTA libre ocurre instantáneamente e irreversiblemente (Konishi *et al.* 1994). El EDTA es poco soluble en agua, 0,02 g. en 100 ml de agua a 22° (Skoog et al., 2005). Sus sales se expenden en forma de un polvo blanco cristalino, inodoro, económico, versátil; biodegradable, amigable al medio ambiente ((Cruz-Guzmán, 2007) quienes citan a (Seuntjens et al., 2003). Cuando en un sistema hay más de un metal presente, se formará primero un quelato cuya constante de estabilidad sea más grande o, dicho de otra manera, el metal con dicha constante desplazará a los metales con una constante de estabilidad menor (Fuerstenau et al., 2000). La secuencia de estabilidad de los iones complejos de EDTA es como sigue: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ (Cruz-Guzmán, 2007) quien cita a (Klamberg *et al.* 1989). La tendencia de los valores del Log k son enlistados de acuerdo a la posición del metal central. El Log k se incrementa cruzando las series de transición, y aumenta al descender en los grupos, siendo inverso el comportamiento en los grupos 1 y 2. Decece cuando los radios catiónicos se incrementan. La tendencia en el Log k es: $1+ < 2+ \leq 3+$ (Mitchell, 1997). Las constantes logarítmicas de EDTA a una fuerza iónica de 0,1 para el ion Cu^{2+} y a una temperatura de 25°C son: $k_{MHL}^H = 3,0$; $k_{ML} = 18,8$; $k_{MOHL}^{OH} = 2,5$ (Ringbom, 1977).

Bajo esta premisa, este estudio de investigación fue concebido para proponer un nuevo método de lixiviación, con el propósito de mitigar los impactos contaminantes asociados al uso de soluciones ácidas en la extracción de iones de cobre. Se basó en la recopilación de investigaciones previas de autores como Konishi, Tamura, Tomásek y otros, que, hasta el momento, no han presentado un análisis exhaustivo de los aspectos fisicoquímicos que respalden el mecanismo propuesto. El objetivo principal de este trabajo fue abordar esta laguna de conocimiento, extrayendo iones de cobre (II) de minerales oxidados (como malaquita $CuCO_3$ y $Cu(OH)_2$, principalmente compuestos de carbonato y silicato con ganga de caliza y dolomita) utilizando una solución de ácido etilendiaminotetraacético en un entorno básico. Para lograrlo, se establecieron objetivos claros: analizar el efecto del ion $EDTA^{4-}$ en la solubilidad de estos minerales oxidados en presencia de EDTA, evaluar la influencia del pH en la extracción de iones Cu (II) de los minerales oxidados, estudiar el impacto de la concentración de la solución de ácido etilendiaminotetraacético en la obtención de iones de cobre (II) en un entorno básico, y analizar cómo el tiempo influye en el proceso de extracción de iones de cobre (II) de minerales oxidados utilizando ácido etilendiaminotetraacético en un medio básico.

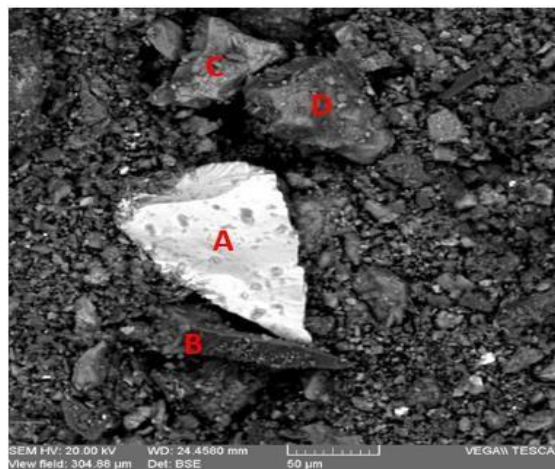
2. MÉTODO

Se consideró usar el diseño metodológico cualitativo exploratorio corroborado con pruebas experimentales (Bingöl & Canbazoglu, 2004). Para tal efecto, primeramente, se realizó un estudio fisicoquímico de las bases teóricas que sustentan los mecanismos de la solubilidad de algunos elementos desde sus minerales a un determinado pH; así como, los principios del proceso de quelación y su selectividad de los iones metálicos. Seguidamente se realizó una serie de pruebas experimentales; considerando como unidad de análisis cada una de las variables independientes como: pH, concentración y tiempo de lixiviación y su influencia sobre la extracción de iones cobre. Para medir el tiempo de lixiviación se consideró los mejores resultados de las variables estudiadas durante un tiempo que permita una recuperación económica máxima de cobre.

Para ello se usó como materia prima mineral del Cerro Azoguini-Puno, con una ley de cabeza de contenido de cobre total de 9,08 % y cobre soluble de 8,71%. Así también, se presenta la Figura 1 sobre la caracterización del mineral, donde se muestra, una microfotografía de toda el área representativa que indica un 12,6% de cobre, con 49,28 % de oxígeno, si se considera que no contiene carbón. También se muestra un alto contenido de oxígeno, seguido por una buena cantidad de Silicio. Además, muestra una buena cantidad de Fe y calcio.

Figura 1

Minerales presentes en una muestra mineralógica microscopio de barrido electrónico tomado en el laboratorio de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.

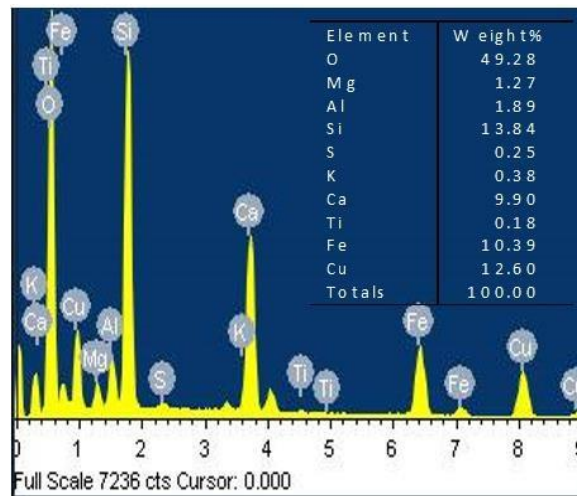


Nota. Esta figura muestra: **A:** Partícula blanca de sulfuro de cobre. **B:** Partícula gris de silicato de cobre. **C:** Partícula gris clara de Cu con Fe, Ca y C. **D:** Partícula similar a la anterior.

En la Figura 2, se muestra una microfotografía en donde se muestra otra zona con presencia de carbono, mostrando también partículas repetidas de Cu asociadas al Ca, C, Fe. De acuerdo a las observaciones organolépticas del mineral y a la caracterización obtenida en el microscopio de barrido electrónico se puede inferir que se está frente a un mineral que contiene malaquita y crisocola, con bastante contenido de silicatos en presencia de caliza, con una ley favorable de cobre y poco contenido de mineral sulfurado.

Figura 2

Composición de una micro-muestra de mineral obtenida en el microscopio de barrido electrónico tomado en el laboratorio de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.



Nota. La microfotografía muestra la composición mineralógica del mineral en peso. Se observa, un alto contenido de oxígeno, seguido de silicio, cobre, hierro y calcio. Mientras que existe muy poca cantidad de azufre.

Seguidamente se presentan los procedimientos a seguir para cumplir cada uno de los objetivos propuestos:

Evaluación fisicoquímica de la influencia del EDTA sobre la extracción de iones **Cu** (II) desde la malaquita

En base al fundamento teórico, se trató de analizar y realizar la evaluación fisicoquímica del mecanismo de las reacciones que tendrían lugar durante la extracción de cobre desde sus minerales. Primeramente, se analizó cómo influye el pH de la solución sobre la solubilidad de los minerales oxidados de cobre, especialmente en su mena principal como: malaquita $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Existen también otras menas como crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ azurita $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ y tenorita CuO ; las cuales son completamente solubles en agentes de tipo ácido o alcalino a temperatura ambiente (Bingöl & Canbazoğlu, 2004). Seguidamente, se analizó y determinó qué función cumple el EDTA durante el proceso.

Influencia del pH sobre la extracción de iones cobre (II)

Para tal efecto se realizaron pruebas a diferente pH:

En una balanza analítica marca UNIMATIC CL 41, se pesó 0,5 g de NaHCO_3 Pro. Anal. y se colocó en un matraz de 25 ml de capacidad clase "A", añadiendo 5 mL de agua destilada, agitando hasta disolver la sal; por otro lado, se pesó el EDTA Pro. Anal. de acuerdo a la concentración requerida en cada prueba y se colocó en el respectivo matraz que contiene el bicarbonato de sodio, seguidamente, se añadió agua destilada. Se midió el pH de trabajo (pH- metro marca 827) y se aumentó gotas de solución de NaOH diluido, hasta alcanzar el pH deseado y se enrasó, repitiendo de manera similar la preparación de esta solución para ensayos a diferente pH. Se colocó estas soluciones preparadas en frascos de vidrio, limpios y secos, de 100 ml de capacidad, cada uno, seguidamente, a cada frasco se añadió con sumo cuidado 1,5 g de mineral, en base a otras investigaciones que experimentaron rangos entre 0,5 -1,5 g (Konishi et al., 1991); (Tomásek & Neumann, 1982). a malla -100, 80% passing, registrando la temperatura con un termómetro de rango 0-50°C y el tiempo con un cronómetro,

dando inicio a la lixiviación en cada frasco, teniendo un lapso de tiempo muerto de 10 minutos entre cada muestra. Se dejó lixiviar todas las muestras por espacio de 7 horas seguidas, medidas con un cronómetro. Al finalizar este tiempo se procedió a coger con una pipeta serológica clase "A", 10 ml de solución lixiviada de cada frasco, la cual fue filtrada en un dispositivo de filtración al vacío, provisto de un Kitasato de 500 mL de capacidad, una trompa de agua, con un embudo Buchner de 4,5 mm de diámetro y papel filtro Whatman N°40. Se desechó los primeros mililitros de la solución filtrada y luego se tomó con una pipeta volumétrica clase "A", 1 ml del resto de la solución filtrada, la cual se colocó en un matraz de 25 ml de capacidad clase "A" y se completó con agua destilada hasta el enrase. Seguidamente, se colocó esta solución en un frasco limpio de 100 ml de capacidad, previamente cebado y se reservó para su posterior análisis químico por cobre en el espectrofotómetro UV/UVIS DOUBLE BEAM UNICO modelo 4802.

Influencia de la concentración de EDTA sobre la extracción de iones cobre (II)

De acuerdo a los mejores resultados de extracción obtenidos en el procedimiento anterior, se experimentó el efecto de la concentración de EDTA, sobre la extracción de cobre; para lo cual se programaron 04 grupos de pruebas a pH 10; 10,30; 11 y 11,48 las cuales se llevaron a cabo durante 7 horas consecutivas, es decir, un grupo de 7 pruebas/día, con concentraciones 0,014M; 0,02M; 0,04M; 0,06M; 0,07M; 0,0857M; 0,12M, a las mismas condiciones ambientales de temperatura (19°C), manteniendo constantes, el peso del mineral (1,5 gramos), la granulometría (malla -100 al 80% passing), con 6% de porcentaje de sólidos, sin agitación y a presión atmosférica. Las soluciones obtenidas fueron analizadas por cobre en el espectrofotómetro UV/UVIS DOUBLE BEAM UNICO modelo 4802.

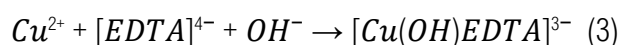
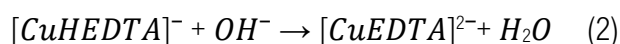
Evaluación del tiempo de lixiviación sobre la extracción de iones cobre (II)

En este caso se pesó 10 g de NaHCO₃ y se colocó en un matraz de 500 ml de capacidad clase "A" luego se añadió una cantidad estequiométrica de EDTA, y agua; adecuando el pH con solución de NaOH de acuerdo al experimento. De esta solución, se midió 250 ml y se vació en un vaso de precipitados, seco y limpio de 250 ml de cap. Luego se añadió con sumo cuidado 19,9302 g de mineral, a temperatura ambiente, registrando el tiempo con un cronómetro. Transcurridos 5 minutos de lixiviación, con ayuda de una pipeta volumétrica clase "A", se sacó una alícuota de 1mL de solución lixiviada y se filtró con ayuda de un embudo de vidrio provisto de papel filtro Whatman N°40. Al mismo tiempo, con otra pipeta volumétrica clase "A" se procedió a reponer ese mismo volumen, con solución lixivante reservada. Se enjuagó 4 veces el papel filtro con agua destilada recibiendo dicha solución filtrada en un matraz de 25 mL clase "A" y se enrasó. Luego, se cebó un frasco limpio de 100 ml de capacidad con parte de la solución filtrada y se guardó el resto para su análisis químico por cobre, en el espectrofotómetro UV/UVIS DOUBLE BEAM UNICO modelo 4802, de la EPIM. Repetir el mismo procedimiento para las otras 21 pruebas restantes, variando los tiempos de lixiviación. Registrar las temperaturas y tiempos. Durante las noches se graduó la temperatura con un foco de 50 watts. El reactor tuvo una cubierta provista de tres aberturas una para alimentar con solución alcalina y/o tomar las alícuotas de muestra lixiviada; otra, para el electrodo de pH y otra para el termómetro. Finalmente, el reactor fue desmontado, los residuos sólidos se lavaron y secaron.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación fisicoquímica del efecto del EDTA sobre la extracción de iones Cu (ii) desde la malaquita

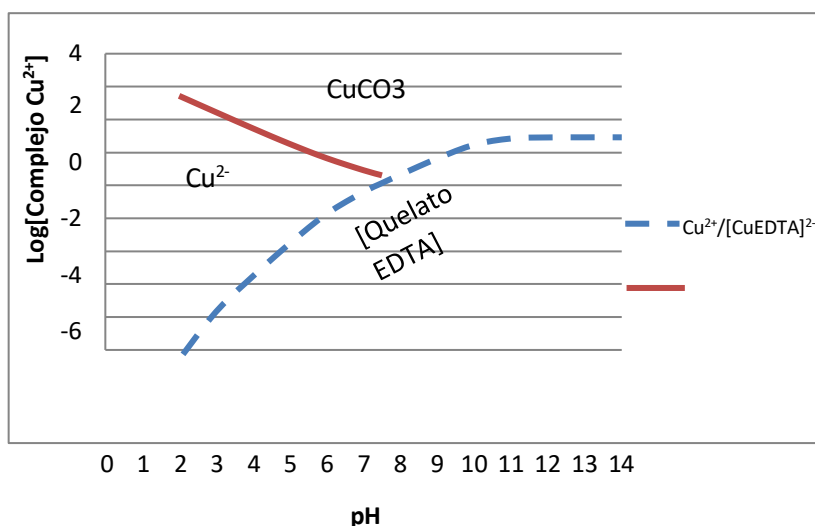
La Figura 3 es fruto de un estudio realizado con ayuda de tablas en Excel, para analizar la formación del complejo neutro $[CuEDTA]^{2-}$ en función del pH. Estos resultados tienen consistencia con estudios similares obtenidos para el CaF_2 (Harris, 2018) y la etilendiamina con iones cobre, basada también en apuntes de clase del Dr. José Félix Sueros (Maestría en Extracción de Metales Estratégicos, Universidad Nacional del Altiplano). La Figura 3 indica que los carbonatos de cobre solubilizan produciendo iones Cu^{2+} e inmediatamente estos iones son quelados por el EDTA, de acuerdo al pH presentando las siguientes reacciones químicas propuestas:



A $pH < 10$ se muestra la ecuación (1) que representaría en su mayoría la deprotonación del agente quelante para atrapar al ion Cu^{2+} y formar edeteato ácido cúprico. A $pH \cong 10$ podría ocurrir una deprotonación por influencia de presencia de iones OH^{-} formando agua y un edeteato cúprico neutro. A pH entre 12 -13,5 se formará como producto el edeteato básico de cobre. Mientras que a pH mayores tiene lugar la tenorita y complejos metálicos.

Figura 3

Efecto del pH sobre la solubilidad del $CuCO_3$ y la quelación con EDTA, para obtener $Log [Complejo Cu^{2+}]$



Las reacciones químicas propuestas guardan relación con las afirmaciones de Konishi *et al.* (1994), quienes afirman que, una lixiviación a pH menores a 10, es posible formar el ion $CuHEDTA^{-}$ en su mayoría, y algo de $[CuEDTA]^{2-}$. A pH cercanos a 10, tiene lugar el complejo $[CuEDTA]^{2-}$. Mientras que a pH mayores el EDTA se encontrará totalmente deprotonado consumiendo iones OH^{-} para formar el $[Cu(OH)EDTA]^{3-}$.

Los iones complejos formados tienen coherencia con las fracciones parciales de EDTA (Skoog *et al.*, 2005); así mismo con los experimentos de (Konishi *et al.*, 1991) quienes lixivieron mineral sulfurado con Na_4EDTA a

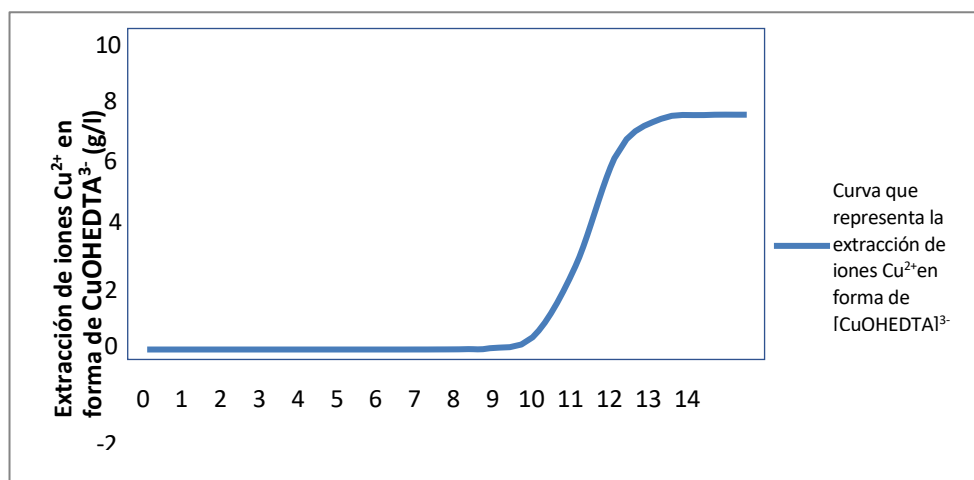
pH entre 12,7 - 13,5 con NaOH, a temperaturas cercanas a 100°C insuflando oxígeno, para oxidarlo y luego solubilizarlo. Obteniendo altas velocidades de extracción, con la consiguiente formación de $[\text{Cu}(\text{OH})\text{EDTA}]^{3-}$.

Por otro lado, se elaboró una tabla que permitió reflejar su estudio en la figura 4. Al parecer, el complejo $[\text{Cu}(\text{OH})\text{EDTA}]^{3-}$ se empezó a formar a pH cercanos a 11, incrementando su concentración del complejo (g/L) a medida que se eleva el pH. Por otro lado, la constante de equilibrio obtenida por el método fisicoquímico arrojó un valor de $\text{Log } k = 11,52$; que, si bien es cierto, es alto, pero no mayor que 18,8. En todo caso a pH 12 se formaría la siguiente reacción:



Figura 4

Extracción de Cu^{2+} en forma de CuOHEDTA^{3-} en g/l a partir del CuCO_3 con EDTA en función del pH



De acuerdo a la figura 4, se puede afirmar que al lixiviar el CuCO_3 presente en la malaquita se forman los iones Cu^{2+} , los cuales inmediatamente son quelados formando el complejo CuOHEDTA^{3-} . De acuerdo a la experimentación se pudo observar un incremento del pH al transcurrir el tiempo de lixiviación. Esto tal vez se le puede atribuir al incremento de iones OH^- desde el mineral oxidado a través de la malaquita; quien va aportando estos iones a la solución, logrando incrementar el pH, favoreciendo y elevando su extracción. Por otro lado, la SiO_2 como ganga, prácticamente no reacciona en medio básico y por tanto no participaría en la quelación, pero su presencia, podría reducir la velocidad de extracción. De acuerdo a este gráfico obtenido se puede inferir que, a pH altos, es posible disolver más de 7g/l de Cu^{2+} (99%). Estos resultados son consistentes con las extracciones de cobre con H_2SO_4 que, tienen lugar en las Plantas de Lixiviación como Cerro Verde y otras donde la cosecha o PLS oscilan entre 1,5 a 6 g/l a nivel de planta. Entonces posiblemente estaríamos frente a un nuevo proceso que puede alcanzar las expectativas deseadas para aplicarlo posiblemente a nivel de planta piloto o más.

Efecto del pH

Durante el proceso de quelación el pH fue una variable muy influyente, formando diferentes compuestos. Así, a pH entre 1 a 2 aproximadamente, cabe la posibilidad de formar CuH_2EDTA . Por encima de este pH (2-3), se formaría el CuHEDTA^- . Se comprobó experimentalmente que el EDTA al disolverlo con agua arroja un pH

de 4,6. Si bien es cierto, la quelación tiene lugar a cualquier pH; sin embargo, se consideró experimentar a pH por encima de 7, debido a que el mineral contiene iones interferentes como el Fe^{2+} y Fe^{3+} y cabe la posibilidad de una posible reacción antes que el ion en cuestión (Cu^{2+}) reaccione. La tabla 1 y figura 5 muestran resultados experimentales de extracción del ion Cu^{2+} desde mineral oxidado a diferente pH.

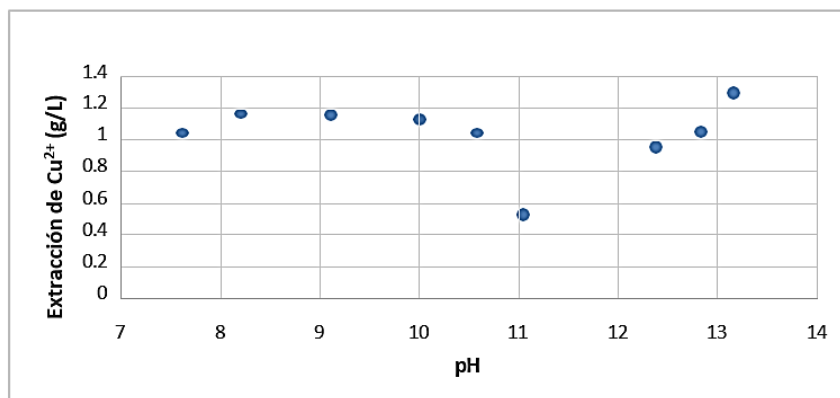
Tabla 1

Pruebas experimentales para la extracción de iones cobre (II) desde minerales oxidados a diferente pH, durante 7 horas.

MUESTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PMINERAL(g)	1,5001	1,5004	1,5003	1,5002	1,5004	1,5007	1,5000	1,5004	1,5003	1,5002
P NaHCO ₃	0,5006	0,5003	0,5000	0,5004	0,5001	0,5001	0,5000	0,5001	0,5000	0,5000
P EDTA	0,7976	0,7976	0,7980	0,7983	0,7982	0,7979	0,7977	0,7974	0,7978	0,7971
[EDTA]	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857	0,0857
PH	9,10	8,20	10,01	13,15	10,57	10,51	11,05	12,37	7,61	12,82
t _i (min)	09:10	09:25	09:40	09:55	10:10	10:25	10:40	10:55	11:10	11:25
t _f (min)	16:10	16:25	16:40	16:55	17:10	17:25	17:40	17:55	18:10	18:25
Tiempo (min)	420	420	420	420	420	420	420	420	420	420
ABSORV.	0,133	0,130	0,143	0,145	0,090	0,114	0,067	0,105	0,129	0,114
C (g/L)	1,197	1,171	1,288	1,306	0,811	0,8143	0,60	0,95	1,03	1,04

Figura 5

Efecto del pH sobre la extracción de iones cobre Cu^{2+} a partir de mineral oxidado de cobre



Experimentalmente a pH mayores a 7 empiezan a formarse los primeros iones OH^- , incrementándose progresivamente conforme se acerca a pH10 o más; estos, tienden a neutralizar los protones, dando lugar a la deprotonación de la molécula de EDTA (Harris, 2018), formando agua como uno de los productos produciendo iones neutros $[EDTA]^{4-}$ los cuales fácilmente reaccionan con los iones Cu^{2+} dando lugar a altas extracciones, formando $[CuEDTA]^{2-}$. Resultados experimentales (figura 5) muestran bajas extracciones de cobre en una zona de mayor depresión, en el rango de pH de 11 - 12. Al parecer, estos resultados experimentales tienen algo en común con trabajos similares (Tomásek & Neumann, 1982), quienes obtuvieron una curva similar en el mismo rango, lo cual es corroborado también por las curvas de las fracciones de EDTA (Skoog et al., 2005). Este fenómeno podría deberse a que acontece; una etapa de transición, donde convergen, el inicio de formación de edetatos básicos y el final de la deprotonación de los edetatos ácidos, evidenciando el consumo de los últimos iones H^+ conjuntamente con los iones OH^- para formar H_2O ; disminuyendo así la extracción del cobre, ralentizando el mecanismo de reacción y obstaculizando la movilidad de los iones.

Sin embargo, cuando se trabaja a altos pH hay una mayor proporción de iones OH^- que da lugar a la formación de $[CuOHEDTA]^{3-}$. Mientras que, a un pH entre 11,3 y 13,40 aproximadamente, se forma $CuOHEDTA^{3-}$ y por encima de 13,40 se forma el complejo oxidado CuO_2^{2-} . Mientras que en soluciones muy concentradas de EDTA y a potenciales bajos, se forma el óxido cuproso Cu_2O (Smith & Martell, 1977). En los minerales oxidados de cobre siempre están presentes asociaciones de minerales de hierro en sus diferentes estados de oxidación que actúan como interferente, los cuales en efecto, pueden consumir el ion EDTA; no obstante, es bueno conocer que los iones Fe^{3+} precipitan formando hidróxidos aproximadamente en un rango de pH 2,2 - 3,2 y a pH alcalino por encima de 7; mientras que, los iones Fe^{2+} precipitan en el rango de pH de 5,5 - 7,2 y los iones Cu^{2+} precipitan entre 5,6 - 7,3, de acuerdo a la información de formación de precipitados.

Es necesario tener en cuenta que el mineral tratado, contiene carbonatos, cuyo comportamiento guarda cierta relación con las afirmaciones de (Pociecha & Lestan, 2009), quien menciona a Nowack *et al.* (2006) y Vandevivere *et al.* (2001) indicando que, aquellos suelos que tienen elevado contenido en calizas ($CaCO_3$) producen un efecto tampón que dificulta la solubilización de los óxidos e hidróxidos de Fe. Por consiguiente, en este estudio, se espera la lixiviación del cobre en ausencia de iones hierro. Los factores que determinan la disponibilidad del Fe en la solución son: el pH, el tipo de mineral del que procede, la constante de estabilidad y por ende su solubilidad. Así mismo, ocurre en lugares alcalinos y calizos (pH 7,5-8,5) en los que el Fe se encuentra en forma de óxidos e hidróxidos de baja solubilidad, a altas concentraciones de EDTA. Se evitó experimentar a altos pH para obviarla formación de precipitados como: Cu_2O o el CuO de acuerdo al diagrama de Pourbaix (Smith *et al.* 1977). Esto se corroboró en pruebas preliminares que se realizó con malaquita sintética, a pH de 13,5, que dio, como resultado un precipitado de color café oscuro, finalmente tornándose a negro, el cual podría ser tenorita.

Así también, se revisó los valores de Kps de (Redmore *et al.*, 1988) donde muestra que el $Fe(OH)_3$ tiene un kps de -37,39; el $Fe(OH)_2$ -14,7 ; el $Cu(OH)_2$ -15 y el $CuCO_3$ -9,86. Lo cual indicó que a pH 10 el Cu^{2+} solubiliza primero a partir de su carbonato, luego el Fe^{2+} que podría solubilizarse y quelar antes que el cobre; sin embargo, la competitividad de las especies de Fe^{2+} por la complexación con EDTA podría ser impedida por el menor valor de log K ($FeEDTA^{2-}$ =14,3 a 25°C). que presenta éste, frente al cobre (log K $CuEDTA^{2-}$ =18,8 a 25°C). El mecanismo de la obtención de iones Cu^{2+} desde un mineral podría llevarse a cabo a un pH de 10 o por encima de 12. Observándose que, lixivando a pH básico, con el transcurrir del tiempo hay un ligero aumento

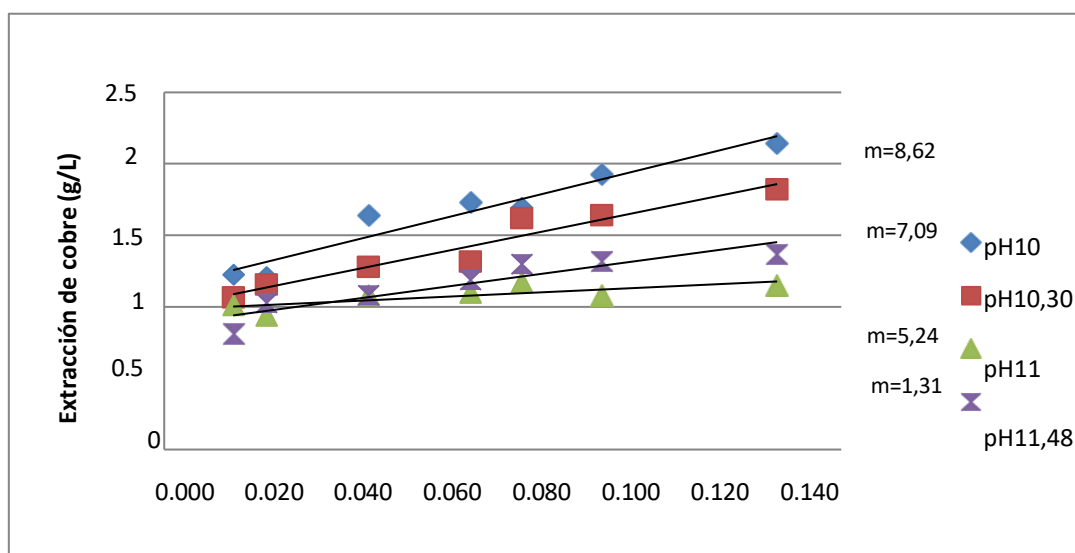
progresivo del pH y por lógica de iones OH^- ; esto al parecer tiene lugar debido a la solubilidad de los iones Cu^{2+} y OH^- presentes dentro del mineral oxidado (malaquita ($CuCO_3 \cdot 2Cu(OH)_2$) y azurita ($2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$)), los cuales inmediatamente fueron quelados por el agente complejante. Es necesario resaltar, que a pH 10 podría formarse el ion $[CuEDTA]^{2-}$ inicialmente y luego tal vez, por el incremento de iones OH^- desde el mineral, cabe la posibilidad de que se forme $[CuOHEDTA]^{3-}$. Si se hubiera trabajado a pH por encima de 13, habría mayor cantidad de iones OH^- y por lo tanto la formación del complejo $[CuOHEDTA]^{3-}$ tendría lugar, dando como resultado mayores extracciones. Sin embargo, habrá que tener cuidado de no trabajar a pH muy altos.

Efecto de la concentración de EDTA a pH 10; 10,30; 11 y 11,48

Se corrieron pruebas a diferente pH; pero se consideró estos: 10; 10,30; 11 y 11,48 manteniendo constante la temperatura 19°C, granulometría de 80% malla -100; porcentaje de sólidos de 6 %, en un tiempo de 420 min, con 0,5 g $NaHCO_3$, y 1,5 g. de mineral por cada prueba, sin agitación obteniendo las pendientes de la Figura 6.

Figura 6

Influencia de la concentración de EDTA sobre la extracción de cobre a diferentes pH.



En la Figura 6 se observa que sus pendientes aumentan o disminuyen según el pH y la concentración de EDTA; y como consecuencia aumenta o disminuye la extracción de cobre. Así pues, a mayor pendiente, mayor extracción de cobre. Por tanto, a pH 10, se logra la más alta extracción de cobre dentro de ese grupo de pruebas, de acuerdo a las condiciones de trabajo.

La curva en la cual se obtuvo una mejor extracción de iones Cu^{2+} fue a pH 10 en la que claramente se puede observar una mayor pendiente, que indica la mejor extracción de cobre en este rango de pH. Investigadores como (Tamura et al., 2001) realizaron pruebas a este pH con mineral CuO , obteniendo bajas extracciones, que descienden inclusive más a pH 11. Por otro lado, también lixiviaron mineral oxidado de cobre a pH entre 9-9,5 y obtuvieron buenas recuperaciones. Tomásek y Neumann (1982) cita a Bauer y Lindstrom (1971). A un pH 11 (constante) al aumentar la concentración de EDTA, aumenta ligeramente la extracción de cobre. De acuerdo a las zonas de las fracciones parciales de EDTA pareciera que este pH no favorece la lixiviación debido a que tanto la

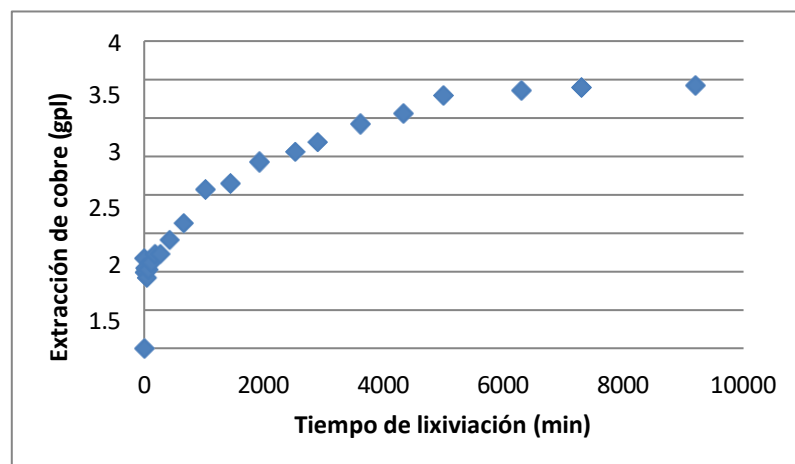
curva de HEDTA^{3-} como EDTA^{4-} muestran una notoria depresión que arroja resultados con bajas extracciones de cobre. Al parecer esto guarda relación con los valores de Log K que indica: $\text{Log } k_{MHL}^H = 3,0$; $\text{Log } k_{ML} = 18,8$; $\text{Log } k_{MOHL}^{OH} = 2,5$ (Ringbom, 1977). Por tanto, se podría trabajar cuando el EDTA es neutro; es decir aproximadamente a pH 10. Al aumentar la concentración de EDTA, aumenta la extracción de cobre. Resultado consistente con las investigaciones de otros autores como Tomásek y Neumann (1982) que cita a Bauer y Lindstrom (1971), así también con Duda y Bartecki (1982).

Efecto del tiempo sobre la extracción de cobre

Para llevar a cabo ésta prueba se tuvo en cuenta los datos anteriores más resaltantes. Se hicieron los cálculos respectivos de acuerdo a la metodología basada en la experimentación de (Bingöl & Canbazoğlu, 2004). Para tal efecto, se pesó 19,9308 g de mineral oxidado de cobre a una malla de -100 al 80% passing, a un pH de 10 durante 3,5 días, sin agitación, a temperatura ambiente (19°C), obteniendo un 48% de recuperación.

Figura 7

Influencia del tiempo de lixiviación sobre la extracción de cobre a una concentración de EDTA de 0,12M y a un pH de 10.



Se logró extraer 3,5 g/L en aproximadamente 1580 horas a un pH de 10; sin embargo, de acuerdo a los resultados de pH, podría extraerse mayor cantidad de iones cobre Cu^{2+} a un pH de 13,15, tal como muestra la tabla 1. Además, se comprobó que a medida que va solubilizando el mineral tiene lugar un incremento de iones OH^- que aporta el mineral favoreciendo su solubilidad. El Kps del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ es $2,2 \times 10^{-20}$ lo que significa que su solubilidad será lenta. El Kps del CuCO_3 es $1,4 \times 10^{-10}$ lo que implica que la solubilidad será rápida. La velocidad de extracción estará supeditada a la solubilidad más baja (lenta) del componente que forme parte del mineral. El mineral residual constituido por la SiO_2 prácticamente no fue disuelta por la solución, por tanto, estará presente en la superficie del mineral evitando su pronta disolución.

4. CONCLUSIONES

En primer lugar, el estudio físico-químico del proceso demostró que se puede obtener iones Cu^{2+} por solubilización, desde sus minerales oxidados, los cuales son inmediatamente quelados con EDTA, formando diferentes complejos metálicos según el pH.

En segundo lugar, se comprobó que se puede extraer iones Cu^{2+} con solución de EDTA en todo el rango de pH; sin embargo, para lixiviar minerales oxidados de cobre se aconseja trabajar a pH por encima de 10, sin tocar el rango aproximado entre 11-12; donde se presenta un declive. Al parecer, es una etapa de transición, donde convergen, el inicio de formación de edetatos básicos y el final de la deprotonación de los edetatos ácidos, evidenciando el consumo de los últimos iones H^+ por neutralización de iones OH^- (pH de trabajo) para formar H_2O ; observando una tendencia a la neutralización del pH, disminuyendo las condiciones básicas para lograr una mayor solubilidad del cobre desde el mineral; ralentizando el mecanismo de reacción. Así también, el mineral residual (SiO_2) que no ha sido disuelto por la solución, podría estar presente en la superficie del mineral evitando su pronta disolución. A bajos pH es muy posible que se forme en primera instancia $FeEDTA^-$, CuH_2EDTA , $FeEDTA^{2-}$ debido a la solubilidad de sus sales y a sus altos valores de pK: 25; 18,8; y 14 respectivamente. La extracción de cobre va en aumento desde pH 7,61 dando lugar posiblemente a compuestos en donde $CuHEDTA^- > CuEDTA^{2-}$ hasta pH cercanos a 10. A pH $>10,01$ la concentración de $CuEDTA^{2-} > CuHEDTA^- > CuOHEDTA^{3-}$. A pH aproximadamente entre 11-12 al parecer, la concentración de $CuEDTA^{2-} > CuOHEDTA^{3-} = CuHEDTA^-$ debido a la extinción de los protones y una etapa de transición de formación de iones OH^- lo que muestra consistencia con el diagrama de Pourbaix, las fracciones parciales y el estudio fisicoquímico realizado. A un pH de 13,15 aproximadamente vuelve a aumentar la extracción debido a que hay una buena concentración de iones OH^- y $EDTA^{4-}$ formando tal vez solo $CuOHEDTA^{3-}$ mientras que a mayores concentraciones de EDTA, y aproximadamente a pH $>13,50$ podría tener lugar la formación de iones complejos el CuO^{2-} y $HCuO^{2-}$ así como Cu_2O y el CuO como precipitados.

En tercer lugar, se comprobó que, al aumentar la concentración de ácido etilendiaminotetraacético en medio básico aumentará la extracción de iones cobre (II) desde el mineral. Esto quedó demostrado a través de las curvas lineales de la parte experimental cuyas pendientes aumentan con el aumento de la extracción de iones Cu^{2+} , mostrando mayor pendiente a pH 10, y una concentración de 0,12M de EDTA, con mayor proporción de acuerdo a la reacción: $Cu^{2+} + EDTA^{4-} \rightarrow [CuEDTA]^{2-}$ pK = 18,8 y menor proporción: $Cu^{2+} + HEDTA^{3-} \rightarrow [CuHEDTA]^{2-}$ pK = 3,0.

Por último, se demostró que se puede lixiviar minerales oxidados de cobre con EDTA, a pH básico, en el límite menor del rango básico de pH obteniendo una extracción del 48% (3g/L) de cobre en un tiempo de 3,5 días, manteniendo constantes las siguientes variables: pH 10; [EDTA] 0,12M; 0,5M $NaHCO_3$; una granulometría de malla -100, 80% passing, porcentaje de sólidos 6%, sin agitación, y a temperatura ambiente (19°C).

En caso de réplica, se recomienda trabajar a pH entre 13,15-13,50 aproximadamente; mayores temperaturas e incrementar el tiempo de extracción.

Conflicto de intereses / Competing interests:

Los autores declaran que no incurrieron en conflictos de intereses.

Rol de los autores / Authors Roles:

Darssy Carpio: Conceptualización, análisis formal, investigación, administración del proyecto, recursos, visualización, escritura-preparación del borrador original, escritura-revisión y edición.

Félix Sueros: Conceptualización, análisis formal, investigación, metodología, recursos.

Luis Venturo: Conceptualización, análisis formal, investigación, escritura-preparación del borrador original, escritura-revisión y edición.

Fuentes de financiamiento / Funding:

Los autores declaran que no recibieron un fondo específico para esta investigación.

Aspectos éticos / legales; Ethics / legals:

Los autores declaran no haber incurrido en aspectos antiéticos, ni haber omitido aspectos legales en la realización de la investigación.

REFERENCIAS

- Bauer, D. J., & Lindstrom, R. E. (1971). Use of chelating agents for recovery of copper from carbonate and silicate ores. *JOM*, 23(5), 31–33. <https://doi.org/10.1007/BF03355700>
- Bingöl, D., & Canbazoglu, M. (2004). Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 72(1–2), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.002>
- Cruz-Guzmán, M. (2007). *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales*. Secretariado de publicaciones de la Universidad de Sevilla. Universidad de Sevilla.
- Duda, L. L., & Bartecki, A. (1982). Dissolution of Cu₂S in aqueous edta solutions containing oxygen. *Hydrometallurgy*, 8(4), 341–354. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90060-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90060-3)
- Ferrero, M. E. (2016). Rationale for the Successful Management of EDTA Chelation Therapy in Human Burden by Toxic Metals. In *BioMed Research International*. <https://doi.org/10.1155/2016/8274504>
- Flaschka, H., & Butcher, J. (1964). Photometric titrations—IX1DTPA titration of zinc in presence of cadmium and other metals. *Talanta*, 11(7), 1067–1071. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(64\)80149-1](https://doi.org/10.1016/0039-9140(64)80149-1)
- Fuerstenau, D. W., Herrera-Urbina, R., & McGlashan, D. W. (2000). Studies on the applicability of chelating agents as universal collectors for copper minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 58(1–4), 15–33. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00058-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00058-7)
- Goto, T., Zaccaron, S., Hettegger, H., Bischof, R. H., Fackler, K., Potthast, A., & Rosenau, T. (2023). Evaluating chelating agents and their effects on cellulosic pulps during P-stage bleaching. Part 1: analytical method development. *Cellulose*, 30(6), 3887–3900. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05110-1>
- Han, M., He, J., Wei, X., Li, S., Zhang, C., Zhang, H., Sun, W., & Yue, T. (2022). Deep purification of copper from Cu(II)-EDTA acidic wastewater by Fe(III) replacement/diethyldithiocarbamate precipitation. *Chemosphere*, 300(January). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134546>
- Harris, D. C. (2018). *Análisis químico cuantitativo*. Reverté.
- Konishi, Y., Katoh, M., & Asai, S. (1991). Leaching kinetics of copper from natural chalcocite in alkaline Na₄EDTA solutions. *Metallurgical Transactions B*. <https://doi.org/10.1007/BF02651228>

- Konishi, Y., Katoh, M., & Asai, S. (1994). Leaching of Copper from Natural Covellite in Alkaline Na₄EDTA Solutions. *Materials Transactions, JIM*, 35(10), 695–698. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.35.695>
- Marafi, M., & Rana, M. S. (2019). Role of EDTA on metal removal from refinery waste catalysts. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*. <https://doi.org/10.2495/WM180131>
- Mitchell, P. C. H. (1997). Metal complexes of EDTA: An exercise in data interpretation. *Journal of Chemical Education*. <https://doi.org/10.1021/ed074p1235>
- Mohammadi, E., Pourabdoli, M., Ghobeiti-Hasab, M., & Heidarpour, A. (2017). Ammoniacal thiosulfate leaching of refractory oxide gold ore. *International Journal of Mineral Processing*, 164, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.05.003>
- Nörtemann, B. (1999). Biodegradation of EDTA. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 51, Issue 6, pp. 751–759). <https://doi.org/10.1007/s002530051458>
- Pociecha, M., & Lestan, D. (2009). EDTA leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.006>
- Redmore, F. H., López, L. G. de, & López, L. A. (1988). *Fundamentos de química*. Prentice-Hall Hispanoamericana.
- Ringbom A. (1977). *Formación de complejos en química analítica*. Alhambra
- Seuntjens, P., Nowack, B., & Schulin, R. (2003). Modelling leaching and root uptake of heavy metals in the presence of organic ligands. *Bioavailability of Soil Pollutants and Risk Assessment*.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2005). *Fundamentos de química analítica*. Thomson-Paraninfo.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de química analítica*. Cengage Learning Editores.
- Smith, J., & Martell, A. (1977). *Critical Solubility Constants*. Plenum.
- Sun, Z. H. I., Xiao, Y., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G., & Yang, Y. (2015). Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution. *Hydrometallurgy*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.013>
- Tamura, H., Ito, N., Kitano, M., & Takasaki, S. (2001). A kinetic model of the dissolution of copper(II) oxide in EDTA solutions considering the coupling of metal and oxide ion transfer. *Corrosion Science*. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00171-2](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00171-2)
- Tomásek, J., & Neumann, L. (1982). Dissolution of secondary copper sulphides using complex-forming agents (EDTA, EDA). Part I: Covellite dissolution in EDTA and EDA. *International Journal of Mineral Processing*. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(82\)90004-7](https://doi.org/10.1016/0301-7516(82)90004-7)

- Wang, Q., Li, Y., Liu, Y., Ren, J., Zhang, Y., Qu, G., & Wang, T. (2021). Effective removal of the heavy metal-organic complex Cu-EDTA from water by catalytic persulfate oxidation: Performance and mechanisms. *Journal of Cleaner Production*, 314(June), 128119. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128119>
- Wu, S., An, Y., Lu, J., Yu, Q., & He, Z. (2022). EDTA-Na₂ as a recoverable draw solute for water extraction in forward osmosis. *Environmental Research*, 205(November 2021), 112521. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112521>

