FACULTAD DE QUÍMICA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

TESIS DOCTORAL

TITULO:

Síntesis y evaluación de compuestos del tipo imino-fenol aplicados en el proceso de extracción por solvente para la recuperación de metales divalentes en medios ácidos

ESTUDIANTE RESPONSABLE:

Francisca Katherina Werlinger Solis

DIRECTOR(A) DE TESIS:

Dr. René Rojas (Facultad de Química y de Farmacia)

COMITE DE TESIS:

Dr. Cesar Sáez, Dr. Carlos Basualto, Dr. Edwin Pérez y Dr. Jaime Llanos

Índice general

1 Resumen 12
2. Introducción 14
2.1 Extracción por solvente 16
2.2 Aspectos estructurales que afectan la estabilidad y selectividad de complejos de iones metálicos 17
2.3 Características, evolución e investigación de extractantes de Cu(II) 18
2.4 Extractantes del tipo oxímico 19
2.5 Problemas de compuestos oxímicos (aldoximas y cetoximas) 27
2.6 Extractantes del tipo oxímico modificados 31
2.6.1 Compuestos del tipo salen 31
2.6.2 Compuestos del tipo 3-MHNAO y 3-MNSAO (sustitución en posición 3 respecto a la oxima) 32
2.7 Otro extractante con fragmento N-O del tipo imino-fenol 37
2.8 Minería en Chile: Plantas extracción por solvente (SX) 40
2.9 Configuración de plantas de SX en Chile 40
3 Hipótesis y objetivos 44
4. Metodología 46
4.1 Técnicas generales de trabajo 46
4.2 Mediciones físicas 47
4.3 Síntesis y caracterización de ligandos del tipo imino-fenoles 47
4.3.1 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (L1) 47
4.3.2 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)fenol (L2) 48
4.3.3 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il) imino)metil)naftalen-1-ol (L3) 49
4.3.4 Síntesis de (E)-2-(1-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)imino)etil)fenol (L4) 50
4.3.5 Síntesis de 2,4-dimetil-6-((E)-1-((Z)-octadec-9-en-1-ilimino)etil)fenol (L5) 51
4.3.5 Síntesis de 4-etoxi-2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (L6) 52
4.3.7 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)naftalen-1-ol (L7) 52
4.3.8 Síntesis de 4,6-bis((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)benceno-1,3-diol (L8) 53
4.3.9 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)naftalen-1-ol (LZ) 54
4.4 Síntesis de complejos a partir de ligando del tipo imino fenoles 55
4.4.1 Caracterización de complejos 57

4.5 Procedimiento y condiciones generales de extracción por solvente Cu(II) 58
4.5.1 Preparación de soluciones 58
4.5.2 Procedimiento de carga (coordinación) de Cu(II) 61
4.5.3 Procedimiento de descarga (descoordinación) de Cu(II) 62
4.5.4 Procedimiento y condiciones de competitividad y selectividad de extracción por solvente (carga-descarga) de metales divalentes Cu(II) , Co (II), Ni (II) y Mn (II) 62
5. Resultados y discusión. 66
5.1 Síntesis y caracterización de ligandos del tipo imino-fenol 66
5.2 Síntesis de complejos a partir de ligando del tipo imino-fenol 75
5.3 Análisis de solubilidad y estabilidad de ligandos comerciales y sintetizados 83
5.4 Estudios de carga/descarga o coordinación/ descoordinación de Cu(II) 85
5.4.1 Estudio carga/descarga de compuestos del tipo benzotriazol-fenol (compuestos comerciales) 85
5.4.2 Estudio carga/descarga de compuestos del tipo imino-fenol (compuestos sintetizados) 88
5.4.3 Estudio de competitividad carga/descarga de compuestos del tipo imino-fenol (compuestos sintetizados) 96
5.4.4 Estudio de selectividad carga/descarga de compuestos del tipo imino-fenol (compuestos sintetizados) 97
6. Conclusiones 104
7. Bibliografía 107
8. Anexos 114

Índice de Tablas

Tabla 1	Evolución de extractantes del tipo quelante para Cu(II) con fragmento del tipo $(N \cup O)^-$.	20
Tabla 2	Carga máxima de Cu(II) en Xileno contenido 1% v/v de extractante.	22
Tabla 3	Comparación general de extractantes oxímicos.	27
Tabla 4	Comparación extractantes comerciales versus extractantes modificados (3-sustituidos).	34
Tabla 5	Ligandos utilizados para pruebas de carga-descarga de Cu(II).	59
Tabla 6	Señales características de cada ligando sintetizado **L1**–**L4** y **LZ**. (ent = entorno a la seña, señal promedio).	69
Tabla 7	Señales características de cada ligando sintetizado **L5**–**L8** (ent = entorno a la seña, señal promedio).	70
Tabla 8	Desplazamiento químico (ppm) en el espectro ^{1}H RMN de grupo hidroxilo (O-H) para ligandos **L1**–**L8.**	73
Tabla 9	Asignación de las principales absorciones de estiramiento (cm^{-1}) observadas en los espectros infrarrojos de **C1**–**C4** registrados en pastillas de KBr.	76
Tabla 10	Datos espectroscópicos reportados para ligandos del tipo salen y complejos de Cu(II).	78
Tabla 11	Señales IR ligando comercial **LA** con complejo **CA.**	80
Tabla 12	Bandas de absorción UV-visible, λ: nm (log ε), de los complejos **C1**–**C8**, registrados en disolución de hexano $1{,}0\times10^{-6}$ mol/L.	80
Tabla 13	Porcentaje de Cu(II) cargado con extractantes comerciales.	86
Tabla 14	Extracción de Cu(II) llevada a cabo por ligandos **L1**–**L8**.	93
Tabla 15	Estudios de selectividad para iones metálicos llevados a cabo por ligandos **L1** and **L8.**	99

Tabla 16 Comparación de porcentajes de Cu(II) carga/descarga obtenidos con diferentes ligandos. 102

Índice de Figuras

Figura 1	Coordinación N–O de ligandos oxima, salen, imina, quinolina o pirazol con un metal (M).	18
Figura 2	Coordinación O–N con un metal (M, Cu(II) . A la izquierda fenolato-oxima forma anillo de 6 con el metal a la derecha fenolato-quinolina formando anillo de 5 con el metal.	18
Figura 3	Estructura genérica de ligando (O–N) oximas-fenólica.	22
Figura 4	Pseudomacrociclo formado por interacciones interligandos.	24
Figura 5	Estructura de los primeros modificadores.	25
Figura 6	Fragmento polar y apolar de una oxima, cabeza y cola respectivamente.	25
Figura 7	Ligandos del tipo salen para extracción por solvente.	32
Figura 8	Interacciones puente de hidrógeno, a la derecha complejos tradicionales de oximas, a la izquierda oximas modificadas.	35
Figura 9	Estructura química de los derivados de la base Schiff estudiados como estabilizadores de luz, sensores colorimétricos entre otros.	39
Figura 10	Espectro ^{1}H RMN de **L1** (**a**) y **L2** (**b**) región 17,4-12,5 ppm.	73
Figura 11	Puente de hidrógeno intramolecular de ligando **LZ**.	74
Figura 12	Ligandos del tipo salen (imino-fenol) reportados por Bouet.	78
Figura 13	Comparación IR ligandos **L1** (a) con su respectivo complejo **C1** (b).	79
Figura 14	Espectro electrónico de Absorción Ligando **LA** (línea negra) y complejo **CA** (línea roja).	81
Figura 15	Comparación de espectroscopia UV-visible de ligando L1 (línea azul) /complejos C1 (línea negra).	83

Figura 16	^{1}H RMN de **L8** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN de **L8**; (**b**) pH = 1,0; (**c**) pH = 1,8; (**d**) pH = 3,0 (**e**) pH = 4,5.	84
Figura 17	Compuestos comerciales del tipo benzo-triazol fenol.	85
Figura 18	Compuestos sintetizados del tipo imino-fenol.	89
Figura 19	Comparación de pKa de compuestos análogos a **L7** (izquierda) y **L6** (derecha).	95

Índice de Esquemas

Esquema 1	Diagrama de flujo y balance de masa.	16
Esquema 2	Isómeros de hidroxioximas.	22
Esquema 3	Equilibrio ácido-base (fenol-fenolato) de LIX 70.	23
Esquema 4	Formación ion nitronio.	28
Esquema 5	Nitración de la oxima en posición orto respecto al fenol.	28
Esquema 6	Descomposición por hidrólisis de una fenol-aldoxima en fenol-aldehído.	29
Esquema 7	Degradación por alcohólisis.	29
Esquema 8	Reacción óxido-reducción entre el extractante y permanganato.	31
Esquema 9	Reacción de descomposición por UV del extractante.	31
Esquema 10	Posible estabilización de la interacción interligando de hidrógeno debido a la sustiucion-3, en la formación de dímeros y pseudomacrocilcos de complejos Cu(II) con ligandos salicilaldoximas.	34
Esquema 11	Ligandos pirazol fenólicos y sus respectivos complejos X=H, NO_2, Br; Y=H, Br, Me Z=H, alquil.	36
Esquema 12	Complejos de cobre (II) derivados de bases de Schiff.	38
Esquema 13	Síntesis de imino-fenol **L1**.	47
Esquema 14	Síntesis de imino-fenol **L2**.	48
Esquema 15	Síntesis de imino-naftaleno **L3**.	49
Esquema 16	Síntesis de imino-fenol **L4**.	50
Esquema 17	Síntesis de imino-fenol **L5**.	51
Esquema 18	Síntesis de imino-fenol **L6**.	52
Esquema 19	Síntesis de imino-fenol **L7**.	53
Esquema 20	Síntesis de imino-fenol **L8**.	54
Esquema 21	Síntesis de imino-difenol **LZ**.	55
Esquema 22	Síntesis de complejos **C1**–**C8**.	56
Esquema 23	Experimentos de selectividad de carga de iones metálicos tales como Cu(II), Ni(II), Mn(II) y Co(II) para **L1** estequiometria orgánico/acuosa 1/1.	63

Esquema 24	Experimentos de selectividad de carga de iones metálicos tales como Cu(II), Ni(II), Mn(II) y Co(II) para **L8** estequiometria orgánico/acuosa 2/1.	64
Esquema 25	Síntesis de ligandos **L1-L8**.	67
Esquema 26	Tautómeros ceto-enólicos.	74

Índice de gráficos

Gráfico 1	Carga de iones metálicos divalentes utilizando, ligando oxímico Tabla 1, G.	25
Gráfico *2*	Isotermas de carga para LIX 84-IC *versus* **LA** y **LB**.	86
Gráfico 3	Diagrama de McCabe en carga del reactivo LIX 84-IC.	87
Gráfico 4	Diagrama de McCabe en carga del reactivo **LB.**	88
Gráfico 5	Curvas de especiación de Cu(II) de concentración inicial de 0,16 M.	90
Gráfico 6	Cu(II) extracción a pH=4,5 de ligandos **L1**, **L5**–**L8** (izquierda) y re-extracción (derecha) de los mismos ligandos **L1**, **L5**–**L7** pH=3,0 y **L8** pH=1,8.	96
Gráfico 7	Estudios de extracción competitiva con diferentes iones divalentes llevadas a cabo por **L8** pH=4,5.	97
Gráfico 8	Estudios de extracción selectiva con diferentes iones metálicos divalentes, utilizando **L1** y **L8** en relaciones molares ligando/ M(II) 1/1 para **L8´**y 2/1 para **L8´´** y **L1**.	98
Gráfico 9	Estudios de descarga selectiva con metales divalentes utilizando **L1** y **L8** en relaciones molares ligando/ M(II) 1/1 para **L8´**y 2/1 para **L8´´** y **L1**.	101

CAPÍTULO 1: RESUMEN

1 Resumen

El proceso de obtención de cobre es de vital importancia para la industria nacional, debido a que es un metal que se encuentra en abundancia en nuestro país y es muy requerido a nivel mundial. El proceso de obtención de este metal se lleva a cabo principalmente por dos tecnologías, un proceso que se enfoca en el tratamiento de sulfuros de cobre y un segundo proceso que se centra en el tratamiento óxidos de cobre. Esta vía hidrometalúrgica se divide principalmente en tres etapas: primero el mineral se somete a un proceso de chancado, cuando ha alcanzado la granulometría necesaria es apilado y regado con una disolución de H_2SO_4; segundo esa solución enriquecida de cobre(II) pasa a un proceso intermedio de extracción por solvente (SX) donde se concentra y purifica; finalmente la solución pasa a la etapa de electro-obtención desde donde se obtienen cátodos de cobre electrolítico 99,9999% de pureza.[1,2] Este proyecto se centra en la etapa intermedia (SX) del proceso antes descrito. Los extractantes actualmente utilizados (oximas) presentan algunos problemas de selectividad y de degradación química debido a las condiciones de operación tales como temperatura, bajos pH, exposición a rayos UV, entre otros, problemas que afectan en la vida útil de estos compuestos y por ende en la capacidad de extracción. Este trabajo se enfocó en la síntesis de un conjunto de ligandos (nuevos extractantes) del tipo imino-fenol **L1–L8** obtenidos por condensación de una cetona y una amina del tipo primaria, alcanzando buenos rendimientos (≥ 60%), los cuales fueron caracterizados por métodos espectroscópicos (RMN, FTIR, UV/Vis y MS). Se realizó un primer análisis de carga con los ligandos **L1–L8** a partir de soluciones de $CuSO_4$ a temperatura ambiente durante 60 minutos a pH 3,0, resultando **L8** el mejor ligando para llevar a cabo este proceso de carga (70% en la extracción de Cu(II)). Después de elegir el conjunto de ligandos con la mejor capacidad de extracción de Cu(II) (**L1** y **L5–L8**), se estudió el rendimiento de estos ligandos en la descarga de Cu(II) de la fase orgánica con condiciones variables, ya que se analizó la estabilidad a diferentes valores de pH. Se llevó a cabo un conjunto de experimentos de extracción de Cu(II) con ligandos **L1**, **L5**–**L8** a pH 4,5 y temperatura ambiente durante 60 minutos, seguido de reacciones de descarga de Cu(II) que se realizaron a 50 ºC durante 60 minutos a pH 3,0 para **L1, L5–L7** y a pH 1,8 para **L8**. Es de destacar, que los ligandos **L1** y **L6** proporcionaron los mejores resultados para la etapa de descarga, con 46 y 47% de eliminación de Cu(II), respectivamente. Finalmente, se realizó un estudio de extracción competitiva para **L8** y selectividad de extracción / re-extracción para **L1** y **L8** con diferentes iones metálicos divalentes (Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} y Mn^{2+}), **L8** resultó ser un buen ligando de carga y **L1** un buen ligando descargando para los distintos iones.

CAPITULO 2. INTRODUCCIÓN

2. Introducción

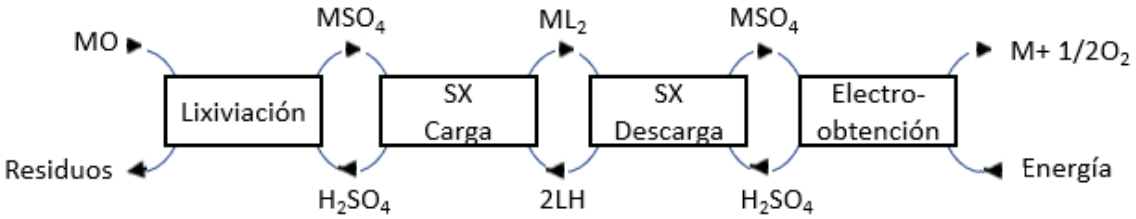
Todos los metales (materias primas no renovables) como cobre, aluminio, hierro, níquel, manganeso entre otros, originalmente se encuentran en depósitos minerales en la corteza terrestre. En muchos casos, estos minerales son extraídos y luego tratados por diversos procesos metalúrgicos, mecánicos y químicos con el fin de obtener una alta pureza del metal.[1] Sin embargo, debido a la alta demanda mundial de diversos metales, se hace necesario investigar nuevas fuentes y métodos de recuperación de éstos, esta idea genera una alternativa de ahorro, comercialización y sustentabilidad de materias primas no renovables.

El proceso de obtención de cobre es de vital importancia a nivel mundial, debido a las propiedades físicas y químicas que posee, como por ejemplo alto punto de fusión 1086 °C, alto punto de ebullición 2928 °C, es el segundo mejor conductor eléctrico y térmico[2] $5{,}96 \times 10^7$ S/m y 400 W/m*K a 20 °C, respectivamente, tras la plata, seguido de oro y aluminio, alta maleabilidad, alta resistencia a la corrosión e incluso algunas propiedades biológicas como bactericida. Dichas propiedades mencionadas, hacen del cobre un metal muy cotizado a nivel mundial, ya que es requerido para diversas aplicaciones tales como: cascos de embarcaciones, techumbres, cables eléctricos, utensilios de cocina, cañerías, monedas, tecnología etc., cuando se encuentra con otros estados de oxidación formando sales, tiene también múltiples aplicaciones como fungicida, como limpiador de algas de piscinas e incluso como complemento en la alimentación animal.[3,4]

El proceso de obtención de este metal incluye principalmente dos tecnologías, un proceso que se enfoca en el tratamiento de sulfuros de cobre vía concentración (flotación) y posterior fusión-refinación, y un segundo proceso hidrometalúrgico que se centra en el tratamiento de los óxidos de cobre.

La vía hidrometalúrgica se divide en tres etapas: lixiviación, extracción por solvente (SX) y electro-obtención. Para que el mineral sea sometido a la etapa de lixiviación debe previamente ocurrir una reducción de tamaño del mineral (preparación mecánica), el mineral es chancado hasta alcanzar granulometrías entre 13–50 mm. Luego, se recomienda continuar con el proceso de aglomeración, el cual tiene como objetivo preparar el material mineralizado para la lixiviación, garantizando un buen coeficiente de permeabilidad de la solución. En términos generales, este proceso se basa en la unión de varias partículas pequeñas (finos) para dar paso a unas de mayor tamaño (gruesos), esto

se logra humedeciendo el mineral hasta alcanzar una tensión superficial adecuada que permite obtener los gruesos. Posteriormente, el mineral es apilado y regado con disolución de H_2SO_4 ~ 5g/L pH=2,0 (ataque químico). La solución alcanza concentraciones de Cu(II) entre 5–10g/L (0,079M–0,157M) que provienen de minerales de mena (mineral que contiene sustancia a extraer), tales como cuprita (Cu_2O), crisocola o cobre silíceo ($(Cu,Al)_4H_4(OH)_8Si_4O_{10}\cdot nH_2O$), malaquita ($Cu_2CO_3(OH)_2$), atacamita ($Cu_2Cl(OH)_3$), dicha disolución también viene acompañada de diversos iones metálicos como Fe(II), Fe(III), Ni(II), Mn(II), Mo(II) los cuales provienen de diversos minerales de ganga (mineral descartado que contienen impurezas), tales como magnetita ($Fe^{2+}(Fe^{+3})_2O_4$), zaratita ($Ni_3CO_3(OH)_4\cdot 4H_2O$), pirolusita ($MnO_2$) y powellita ($CaMoO_4$) entre otros e incluso iones no metálicos como cloruros (Cl^-), nitratos (NO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) y sulfatos (SO_4^{2-}). La solución enriquecida que se obtiene al lixiviar las partículas de minerales se conoce con el nombre de pregnnant leaching solution (PLS).[5] La cantidad de diversos iones presentes en el PLS hace inviable la electro-obtención directa dado que provocarían problemas de contaminación de los cátodos de Cu(0). Para purificar y aumentar la concentración de Cu(II) de dicha solución, se lleva a cabo un proceso intermedio denominado extracción por solvente (SX). El proceso SX se basa en una etapa inicial de extracción del Cu(II) (carga),[6] que consiste en poner en contacto el PLS con una solución formada de un compuesto orgánico (extractante) disuelto en un solvente orgánico hidrocarbonado adecuado Escaid, Keroseno etc., (solventes de cadena de carbonos de 8–12). La función del extractante es coordinar en su estructura iones de Cu(II) contenidos en la solución acuosa, “extraerlos” y transportarlos a la fase orgánica. Las disoluciones orgánicas cargadas alcanzan concentraciones de Cu(II) en el rango de 90–95% en relación a la concentración de Cu(II) contenidos en el PLS. A continuación, ocurre el proceso de descarga del Cu(II), el cual se basa en poner en contacto el orgánico cargado con una solución denominada electrolito pobre (solución ácida con baja concentraciones de iones Cu(II), 35 g/L, aproximadamente) para enriquecerlo (45 g/L de Cu(II) aproximadamente).[7–11] Esta solución enriquecida pasa a una tercera y última etapa denominada electro-obtención donde el Cu(II) es reducido a Cu(0) obteniéndose un cátodo de cobre con un 99,9999% de pureza. Cabe señalar que el proceso es continuo y sigue un flujo como se muestra en el Esquema 1 a continuación:



$MO + H_2SO_4 = MSO_4 + H_2O$ Lixiviación

$MSO_4 + 2LH = ML_2 + H_2SO_4$ SX-Carga

$ML_2 + H_2SO_4 = MSO_4 + 2LH$ SX-Descarga

$MSO_4 + H_2O = M + ½O_2 + H_2SO_4$ Electro-obtención

$MO = M + ½O_2$ Reacción total

M= Metal, Cu(II)
L= ligando (extractante)

Esquema 1: Diagrama de flujo y balance de masa.[5]

2.1 Extracción por solvente

Extracción por solventes (SX) es el nombre que se le asigna al proceso físico-químico de separación obteniendo como resultado la purificación y concentración del metal de interés.[6–8]

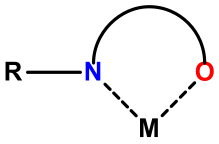
El proceso de SX consiste en dos operaciones unitarias secuenciales: (1) la de extracción también conocida con el nombre de carga, en la que el reactivo extractante orgánico se pone en contacto con la solución acuosa capturando el (o los) metal(es) formando un complejo de coordinación metal-ligando y (2) la de descarga también llamada "re-extracción," en inglés "stripping' del reactivo orgánico, en que se realiza el proceso inverso y se regenera la capacidad extractiva del reactivo orgánico, obteniéndose el ion metálico de interés[9,10] concentrado y purificado selectivamente en solución acuosa. Para el proceso de SX es de vital importancia el extractante que se utilizará, ya que este es el actor principal del éxito de la selectividad, concentración y purificación del metal de interés. Es de vital importancia la existencia de una fase orgánica capaz de extraer la o las sustancias de interés. En ocasiones el solvente orgánico donde se disuelve el extractante también pasa a ser parte importante a considerar, ya que puede llegar a modificar el comportamiento químico del reactivo (extractante).[11–15] La reacción química que controla el proceso descrito anteriormente de carga y descarga se presenta en la (Ec. 1). De acuerdo a dicha ecuación

de equilibrio el intercambio de Cu(II) se puede controlar con la variación del pH de la solución electrolítica de acuerdo al Principio de Le Châtelier.[16] De acuerdo con lo anterior, cada molécula de extractante (LH) que interacciona con el ion metálico libera un protón, proceso denominado de carga, donde la relación estequiométrica teórica necesaria para que este proceso se lleve a cabo corresponde a dos equivalentes del compuesto orgánico (extractante) por cada átomo de Cu(II). El proceso continúa con la etapa de descarga (proceso inverso) donde al aumentar la concentración de ácido, la reacción ácido-base se desplaza de derecha a izquierda y por ende se libera el catión Cu(II) y se recupera la molécula de extractante, como se muestra a continuación en la ecuación 1 (Ec.1)

$$2LH_{(org)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightleftharpoons CuL_{2(org)} + 2H^{+}_{(aq)} \quad \text{(Ec.1)}$$

2.2 Aspectos estructurales que afectan la estabilidad y selectividad de complejos de iones metálicos

Desde el punto de vista estructural la formación de complejos "estables" tiene directa relación con el concepto de ácidos y bases de Pearson,[17] que da cuenta de las interacciones favorables o desfavorables al poner en contacto iones metálicos (ácidos de Pearson) con compuestos orgánicos que contienen en su estructura átomos con electrones libres cargados o neutros (bases de Pearson[17]); "*Hard acids react preferentially with hard bases, and soft acids react preferentially with soft bases*". En específico todos los cationes son acidos y iones de metales de transición como Cu(II), Ni(II), Fe(II), Co(II) se clasifican como ácidos intermedios y los de estado de oxidación mayores como Fe(III), Cr(III), Co(III), Al(III) o iones alcalinos o alcalinos térreos son considerados duros, lo anterior tiene directa relación con el desafío de selectividad del extractante orgánico por el ion metálico. En general, ácidos intermedios presentan alta afinidad por bases de Schiff como –N= y menor afinidad hacia $–O^-$. Es importante destacar que el extractante orgánico fenol-oxima se clasifica como un ligando bidentado y, por lo tanto, se debe considerar el efecto quelato (interacción al ion metálico con dos o más átomos a la vez) en este caso $(N \cup O)^-$, que hace que la formación del complejo de coordinación ocurra, a pesar de que la coordinación O–M no es muy favorable en estos casos. La estructura general del ligando O–N se muestra en la Figura 1.



M=metal
R= OH (oximas),
alquil (salen o imina),
-N=CH-(quinolina, pirazol)

Figura 1: Coordinación N–O de ligandos oxima, salen, imina, quinolina o pirazol con un metal (M).

Otro aspecto estructural para tener en consideración en la formación del compuesto de coordinación (metal-ligando), es el tamaño del anillo que se forma, el cual dependerá del puente, es decir, de la cantidad de átomos de carbono (n) y heteroátomos que se ubican entre los átomos de N–O, pudiendo ser de 5 (Figura 2 derecha) o 6 (Figura 2 izquierda), respectivamente. La geometría que adoptan los complejos donde dos ligandos se coordinan a un ion metálico es un factor muy relevante para entender la estabilidad, la selectividad, la capacidad de carga y descarga de metal.

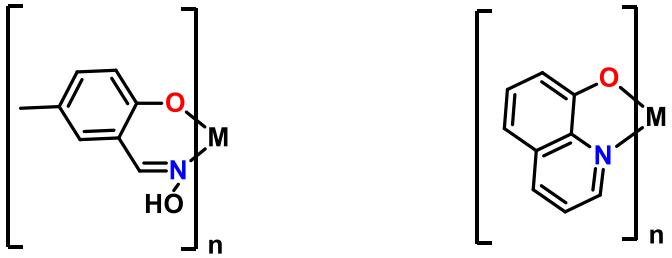


Figura 2: Coordinación O–N con un metal (M, Cu(II) . A la izquierda fenolato-oxima forma anillo de 6 con el metal a la derecha fenolato-quinolina formando anillo de 5 con el metal.[18]

2.3 Características, evolución e investigación de extractantes de Cu(II)

Los extractantes de Cu(II) han ido evolucionando durante el pasar de los años buscando cumplir los requerimientos de las condiciones de operación. Por lo tanto, los extractantes a emplear deben cumplir con la mayor parte de las características que se detallan a continuación:[19a]

- La estructura química debe poseer un fragmento **$(N \cup O)^-$** y una cadena hidrocarbonada de al menos C_9. Estas características estructurales son de vital importancia para extraer el o los metales deseados con la máxima selectividad

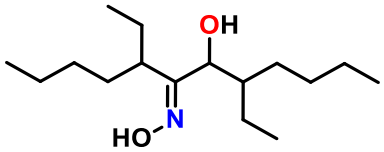
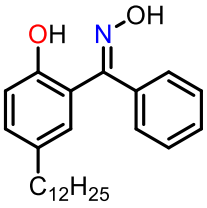
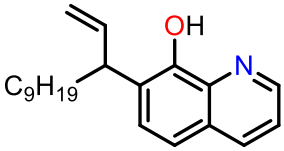
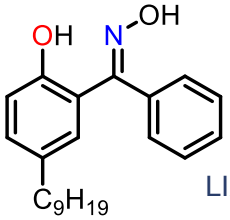
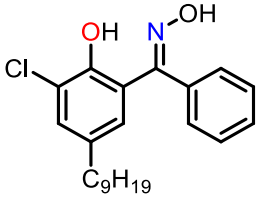
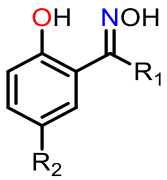
posible desde la solución que los contiene, cargar (coordinar) y descargar (des-coordinar) el metal con facilidad, ser lo más inmiscible posible en las soluciones acuosas que contiene el (o los) metal(es) de interés y por ende solubles en diluyentes orgánicos.

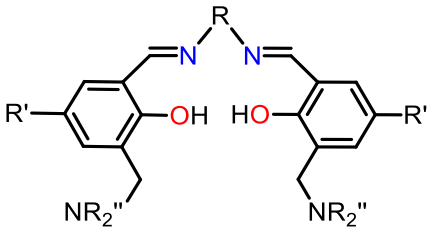
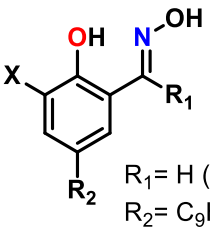
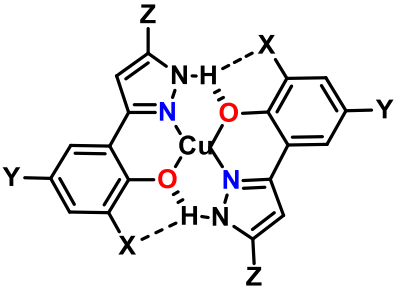
- Cumplir con una capacidad de carga aceptable (sobre 50%) para lograr una transferencia neta eficaz del metal extraído.
- Ser estable en las condiciones del circuito de manera que pueda ser reciclado muchas veces. Para ello debe ser químicamente estable frente al ataque de ambientes ácidos o alcalinos.
- Ser no inflamable, no tóxico, no volátil
- Ser de fácil separación de la fase acuosa, es decir, que su inmiscibilidad sea efectiva y que la separación se logre eficientemente en tiempos razonablemente breves.
- No debe promover la formación de emulsiones estables.
- No debe transferir especies nocivas desde la descarga a la extracción y viceversa.
- Debe tener un costo económicamente aceptable, es decir los reactivos no deben super el 1,9% del OPEX (operations expanditure, gestión de costos) de una planta de extracción por solvente/electro-obtención.[19b]

2.4 Extractantes del tipo oxímico

Los primeros extractantes que cumplieron con varias de las características mencionadas anteriormente se desarrollaron en la década de los 60 por General Mills Inc. basados en compuestos químicos de oximas fenólicas alifáticas (A)[20] como la que se muestra en la Tabla 1, denominados con el nombre comercial de LIX. El LIX 63 es un extractante del tipo α-hidroxioximas alifáticas (A) que resultó ser efectivo para la extracción de Cu(II) desde soluciones provenientes del proceso de lixiviación en medio H_2SO_4, sin embargo, su aplicación se limita a soluciones de pH=4,8, condiciones más altas a la de operación pH 2,0 y dada su alta reactividad química (tendencia a hidrolizar fácilmente), se promovió el desarrollo de nuevos extractantes.[21]

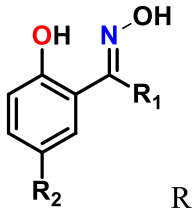
Tabla 1: Evolución de extractantes del tipo quelante para Cu(II) con fragmento del tipo $(N \cup O)^-$.

	Agente de Extracción (nombre común)	Estructura	año	Clasificación
A	LIX 63		1963	Oxima
B	LIX 64	 + LIX 63	1965	Oxima
C	KELEX 100		1968	Quinolina
D	LIX 64N	 + LIX 63 LIX 65N	1970	Oxima
E	LIX 70	 + LIX63	1971	Oxima
F; G	P1,P17; SME 529	 R_1= H **(F)** , Bencil **(F)** , CH_3 **(G)** R_2= C_9H_{19} o $C_{12}H_{25}$	1979	Oxima

H	Salen	 R' = ^{t}Bu, C_9H_9 R = -$(CH_2)_2$-, bifenil, fenil NR_2" = morfolina, piperidina	2002	Salen
I	3-MNSAO 3-MHNAO	 R_1= H (NSAO), CH_3 (HNAO) R_2= C_9H_{19} o $C_{12}H_{25}$ X= Me, ^{t}Bu, Cl, Br, OMe	2008-2011	Oxima
J	Pirazol fenol	 X= H, NO_2, Br Y= H, Br, Me Z= H, alquil	2016	Pirazol

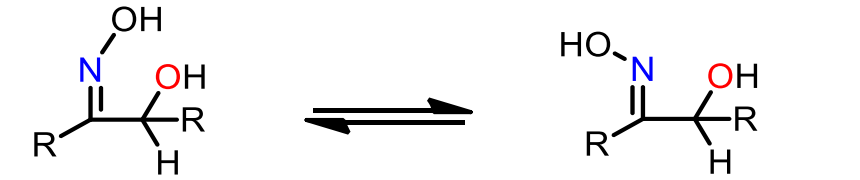
En 1965 y 1970 se introdujeron otros reactivos derivados de una β-hidroxibenzofenonaoxima (Figura 3) denominados LIX 64, LIX 64N que mejoraron el pH de extracción disminuyéndolo (2,8–3,3) y la selectividad de extracción del cobre frente al hierro, sin embargo, la máxima carga disminuyó a la mitad en comparación a LIX 63 (ver Tabla 2), lo que se explica por consideraciones isoméricas. La estructura *syn–anti* de LIX 64 se muestra en Esquema 2. Cuando la molécula está en disposición *syn* no puede extraer metales debido a que el par electrónico del nitrógeno no está en una disposición espacial para coordinar con el átomo de Cu(II).[19a] LIX 63 tiene una mayor carga máxima debido a que las cadenas alifáticas que rodean al grupo oxímico y al alcohol permiten una mayor rotación de los enlaces C–C, ya que presentan menor efecto estérico en comparación a los

grupos fenilos de LIX 64, por ende LIX 63 posee mayor facilidad de adoptar disposición *anti* para coordinar Cu(II).



R_1= H aldoxima , CH_3 cetoxima
R_2= C_9H_{19} o $C_{12}H_{25}$

Figura 3: Estructura genérica de ligando (O-N) oximas-fenólica.



syn hidroxioxima R=alquil *anti* hidroxioxima

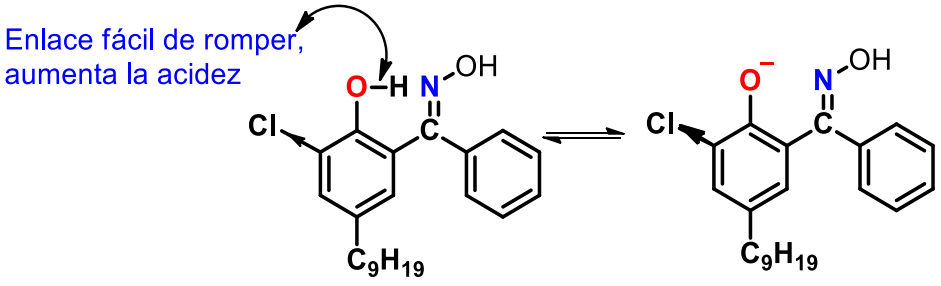
Esquema 2: isómeros de hidroxioximas.

Tabla 2: Carga máxima de Cu(II) en Xileno contenido 1% v/v de extractante.

Extractante	**Cu(II) g/L**
LIX 63	0,864
LIX 64	0,428
LIX 64N	0,412

Paralelamente en los años 1968 y 1971 en busca de mejorar eficiencia en los procesos y selectividad de los extractantes se propusieron otros reactivos de la serie LIX, como el LIX 70,[20–22] e incluso reactivos del tipo 8-hidroxiquinolinas (KELEX 100) sustituidas generadas por Ashland Chemicals, ver la Tabla 1. Incluso investigaciones de esta última década reportan comparaciones entre estos dos extractantes. Los resultados publicados por Armii Krajowej en el 2012[23] son favorables hacia la selectividad de Cu(II) sobre Co(II), Ni(II) y Mn(II) desde una solución de lixiviación de H_2SO_4, utilizando extractantes quelatos como LIX 70 y KELEX 100 en Keroseno. Con un incremento en la concentración de estos extractantes (2–10% v/v) y pH de la fase acuosa entre 0,5 y 3,0, la capacidad de extracción

de Cu(II) se incrementó. La mejor eficiencia de selectividad para extracción de Cu(II) sobre los otros iones metálicos contenidos en el PLS sintético fue obtenida utilizando un 10% v/v de LIX 70. La eficacia de extracción de Cu(II) con 10% de LIX 70 fue muy alta (99,9%) y los otros metales no fueron extraídos en la fase orgánica. La selectividad de Cu(II) fue ligeramente menor con 5% v/v de KELEX 100 a pH 3,0. Porcentaje de extracción de Cu(II) fue igual al 98,8%, pero se observó una co-extracción de 30% de Co(II) y 10% de Ni(II). La selectividad de Cu(II) sobre otros iones metálicos es un parámetro muy importante del proceso. En cuanto a los resultados de descarga (stripping) de Cu(II) a partir de solución orgánica con KELEX 100 variaron dependiendo de la concentración de H_2SO_4, la cual estuvo en un rango entre 0,12–0,14 M. El porcentaje de Cu(II) descargado se incrementó con el aumento de la concentración de H_2SO_4. Por ende, la mayor eficiencia de descarga se logra con una concentración 2,0 M de H_2SO_4 alcanzando el 99,8%. Desafortunadamente, la descarga de Cu(II) desde fase orgánica con LIX 70 no fue posible utilizando solución de H_2SO_4.[24,25] Los resultados sugieren que la descarga de Cu(II) desde la solución con LIX 70 es muy dificultosa y requiere el uso de concentraciones de ácido muy altas. Químicamente esto se explica debido a que el átomo de cloro es un atractor de carga por inducción lo que provoca un aumento en la acidez del fenol y el enlace O–H se rompe con mayor facilidad, lo que influiría directamente en un aumento de la capacidad de extracción *versus* diminución de la capacidad de descarga (Esquema 3). Además de influir en las propiedades electrónicas de átomos donadores que se unen al átomo de cobre. El sustituyente en posición 3 también podría tener un efecto significativo en las interacciones de hidrógeno interligando (Figura 4), que se cree que contribuye a la estabilidad del pseudomacrociclo resultante y a la selectividad del metal de interés, ya que la cavidad generada en este pseudomacrociclo es particularmente buena para Cu(II).



Esquema 3: Equilibrio ácido-base (fenol–fenolato) de LIX 70.

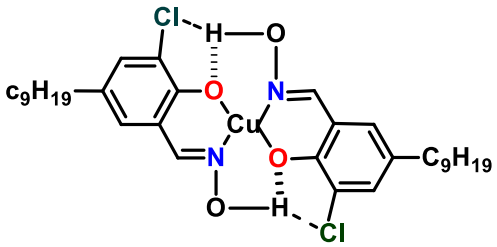


Figura 4: Pseudomacrociclo formado por interacciones interligandos.

En 1979, nueve plantas se encontraban en operación con un reactivo basado en una cetoxima-fenólica (2-hidroxi-5-nonilbenzofenona Tabla 1; F), la que es considerada un extractante débil. Entre las faenas que utilizaban esta nueva tecnología se encontraban Bagdad (1970, Irak), Nchanga (1973, Zambia) y Cerro Verde (1974, Perú).[26] Posteriormente, debido al incremento de la demanda se hizo necesario aumentar la capacidad de extracción, por lo que aparecen reactivos basados en oximas-fenólicas con una variación química en su estructura R_1 reemplazada con un hidrógeno en vez de grupos bencil (Figura 3). A estas estructuras derivadas de aldehídos se les denominó aldoximas (ver Tabla 1, F) y paralelamente Shell desarrolló compuestos análogos a los mencionados anteriormente con la diferencia que R_1 fue reemplazado por grupo metilo. A estas estructuras se les denominó cetoximas (ver Tabla 1, G), cambio estructural que logró aumentar la capacidad de extracción, mejorar la cinética y selectividad de Cu/Fe (ver Gráfico 1), incluso las cetoximas resultaron ser más estables que las aldoximas y las α-hidroxioximas alifáticas.[27] Cabe señalar que sólo un pequeño porcentaje de los extractantes que son descritos en literatura han sido ampliamente probados y utilizados en las operaciones mineras comerciales.[28,29]

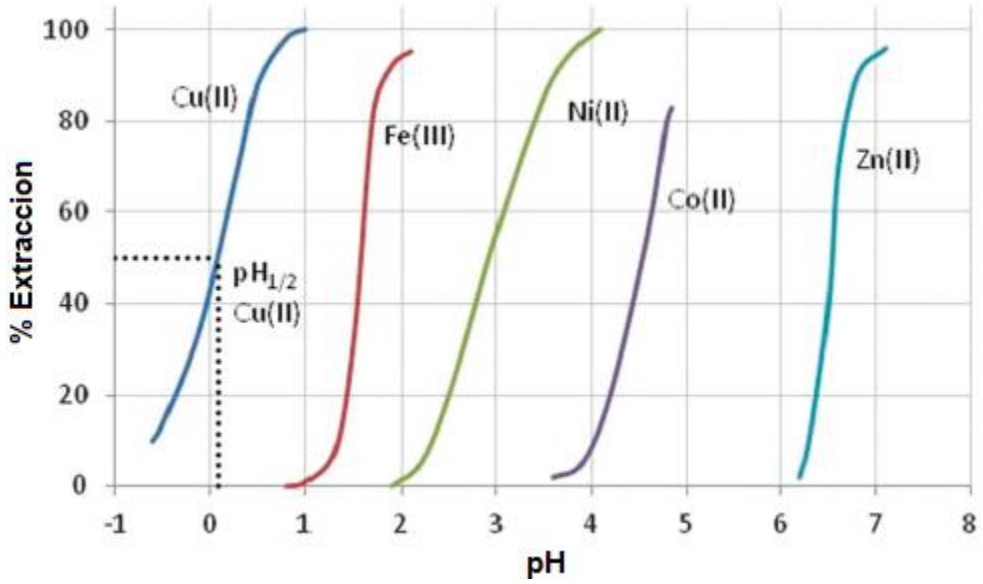


Gráfico 1: Carga de iones metálicos divalentes utilizando ligando oxímico Tabla 1, G.

Hacia finales de la década de los 70 se comienzan a presentar dificultades en la etapa de extracción por solvente, algunos de estos problemas fueron de: solubilidad, separación de las fases y transferencia del metal a la respectiva fase acuosa-orgánica y orgánica-acuosa, lo que hizo necesario incorporar el uso de compuestos auxiliares a los extractantes (aldoxima/cetoxima) a los cuales se les denominó modificadores, ejemplo de estos compuestos auxiliares fueron alcoholes de cadena larga (compuestos orgánicos polares) como se muestran en la Figura 5, los grupos (OH) presentes formaban interacciones intermoleculares denominadas puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo de los extractantes, lo que influyó directamente en la disminución de la dimerización de las oximas repercutiendo directamente en la capacidad de carga y descarga de los extractantes.[25] Sin embargo, el uso de modificadores también presentó problemas, tales como, aumento de la viscosidad de la fase orgánica, efectos destructivos por ejemplo el nonifenol daña materiales de equipamiento como gomas y plásticos y algunos modificadores aumentan la degradación del reactivo y/o disminuyeron la selectividad Cu/Fe.[30–33]

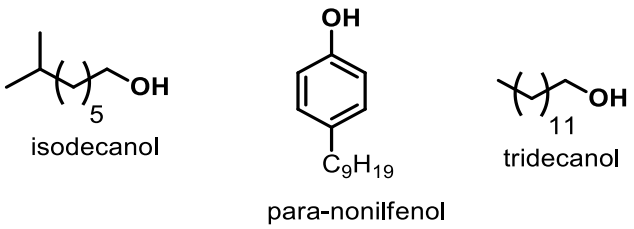


Figura 5: Estructura de los primeros modificadores.

Como se observa en la Tabla 1, los extractantes oxímicos han presentado pequeñas pero importantes variaciones en su estructura química a través del transcurso del tiempo. Sin embargo, el esqueleto de la estructura siempre se mantiene,[34–36] presentando una parte apolar (cola) y otra polar (cabeza), como se muestra en la Figura 6**.** La sección polar se relaciona directamente con la selectividad del extractante (coordinación) y la sección apolar se relaciona con las propiedades de miscibilidad y viscosidad del extractante en el solvente orgánico.

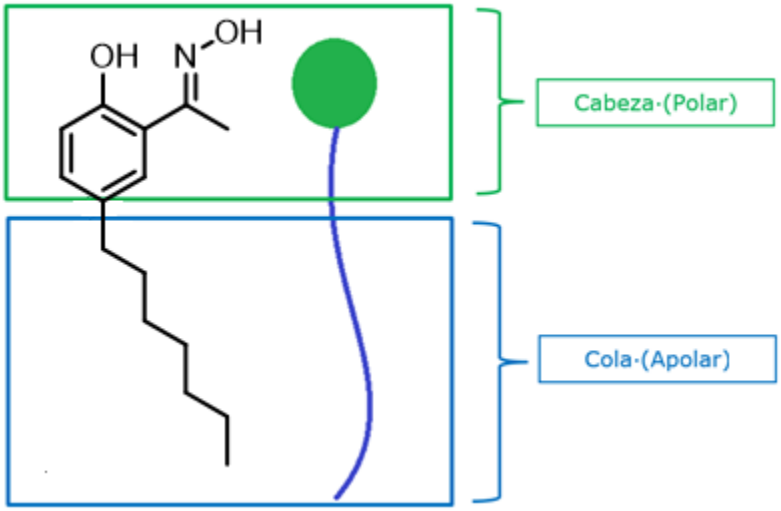


Figura 6: Fragmento polar y apolar de una oxima, cabeza y cola respectivamente.

Actualmente, en las plantas mineras de extracción de Cu(II) se continúa utilizando aldoximas, cetoximas e incluso la mezcla de ellas en diferentes proporciones según las condiciones de la planta. Las características que presentan los extractantes actualmente utilizados se muestran en la Tabla 3. Se puede observar que la capacidad de carga /descarga de la aldoxima es buena a pH por debajo de 2, sin embargo, la cetoxima funciona mejor sobre pH=2,0, esto puede deberse a la mayor polarización que presenta la aldoxima en su grupo C=N, en el que el carbono se mantiene con una densidad de carga positiva mucho mayor que en el caso de la cetoxima, debido a que el carbono imínico de la cetoxima esta enlazado a un grupo alquil, el cual entrega densidad electrónica (por inducción) polarizando el fragmento C=N y afectando su capacidad de carga. Debido a esto la descarga es mucho más fácil, necesita menos ácido para finalizar el proceso.

Por otro lado, la estabilidad química está relacionada directamente con la degradación, para ambos tipos de oximas la degradación es menor cuando el fragmento hidrofóbico de la

molécula contiene mayor cantidad de carbonos (cadena más larga), esto se atribuye a que posee mayores fuerzas intermoleculares del tipo Van der Walls que le otorgan mayor estabilidad.

Tabla 3: Comparación general de extractantes oxímicos.[37]

Características Extractantes Oximas	
Aldoximas	**Cetoximas**
Funcionan bien a pH bajo 2	Funcionan bien a pH bajo 2
Interacción muy fuerte con Cu(II)	Interacción menos fuerte con Cu(II)
Requieren mayor concentración de ácido para re-extracción	Requieren menor concentración de ácido para re-extracción
Estabilidad Química: C_9<C_{12}	Estabilidad Química: C_9<C_{12}
Degradación: C_{12}<C_9	Degradación: C_{12}<C_9
Estabilidad Química: Aldoximas<Cetoximas	

A pesar de los significativos avances en los extractantes oxímicos, aún quedan desafíos pendientes que se describen en la siguiente sección.

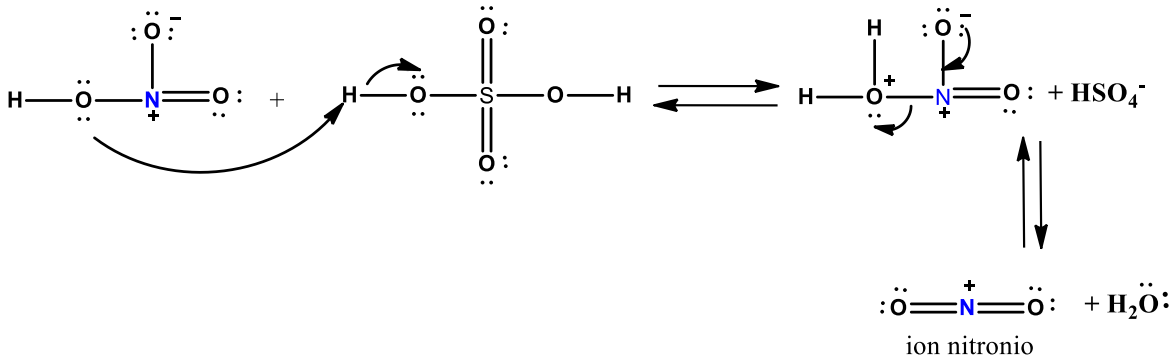
2.5 Problemas de compuestos oxímicos (aldoximas y cetoximas)

(a) Nitración

En el norte de Chile, hay zonas de mineral con relativamente altas concentraciones de nitratos en la superficie. Los nitratos son sales que presentan alta solubilidad en agua por lo que algunas operaciones mineras presentan un alto contenido de nitratos (sobre 10 g/L, 0,16 M)[35] en las soluciones de lixiviación que debido al medio altamente ácido pH=1,5 causa la nitración de la oxima utilizada en el proceso de SX. La nitración de la oxima presenta efectos negativos en el proceso general al reducir la tasa de re-extracción de cobre. Por ejemplo, en 1998 Lomas Bayas fue una de las compañías mineras que comenzó a tener problemas con los fenómenos de nitración ocurridos, y el reactivo oxímico presentó severos daños, como por ejemplo diminución en los porcentajes de descarga, por ende, baja de productividad en el proceso.[38]

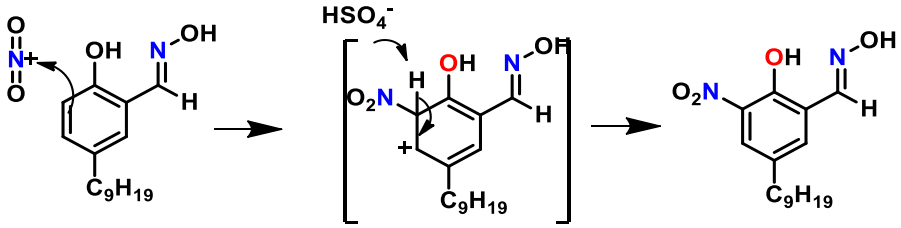
La nitración es un proceso químico que permite la incorporación de un grupo nitro (-NO_2) en un anillo aromático a través de un mecanismo de reacción denominado sustitución electrofílica aromática, como su nombre lo indica en primera instancia se genera una especie deficiente en electrones (electrófilo) denominado ion nitronio NO_2^+ (Esquema 4),

una vez presente se favorece la reacción de nitración sobre el anillo aromático. La reacción ocurre en dos etapas, la primera etapa es un ataque electrofílico seguido de restitución de la aromaticidad (Esquema 5).



Esquema 4: Formación ion nitronio.

La oxima nitrada es un agente quelante muy fuerte y por ende cuando se forma el complejo organometálico con Cu(II) no ocurre la descarga (stripping) bajo condiciones estándar de operación (160–220 g/L de H_2SO_4).[38–42]



Esquema 5: Nitración de la oxima en posición orto respecto al fenol.

Las principales implicaciones debido a la nitración de extractante son:[43]

(1) Menor transferencia de Cu(II).

(2) Acumulación de reactivo degradado en la fase orgánica aumentando la viscosidad y el tiempo de separación de fases.

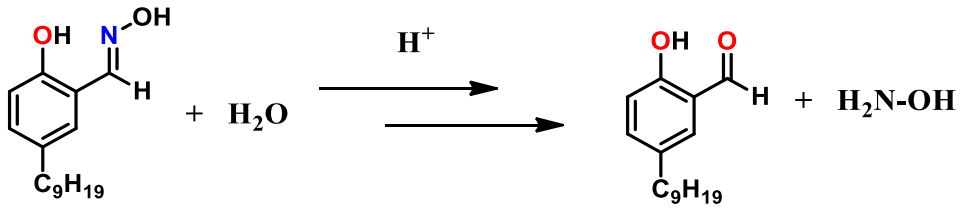
(3) Alta dispersión de las fases impactando posteriormente en la pureza del del cátodo.

Muchos ajustes en las operaciones fueron llevadas a cabo, los más importantes fueron, ajustes en el PLS reduciendo el contenido de nitrato, incremento del pH, mantener el potencial redox bajo control en las operaciones mineras. Acción final fue usar como reactivo una cetoxima debido a su mejor estabilidad química en condiciones de nitración, sin

embargo, también presenta desventajas como reducción de la selectividad ion Cu/Fe y trasferencia metalúrgica *versus* aldoxima.

(b) Hidrólisis

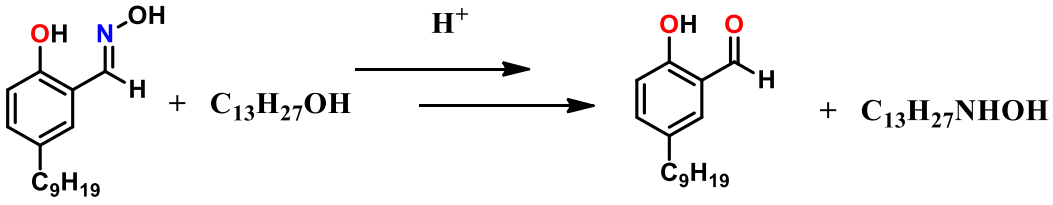
La hidrólisis, en este caso específico, es una reacción química entre una molécula de agua y la molécula de extractante obteniendo como resultado la descomposición de la parte oxímica del extractante en aldehído o cetona, respectivamente, si se trata de una aldoxima o cetoxima inicialmente, ver Esquema 6**.** La hidrólisis del extractante se ve favorecida por el bajo pH=2,0 y probablemente el NO_2^+ (generado por la presencia de nitratos) podría tener un efecto catalítico en la hidrólisis de la oxima. En condiciones de laboratorio, se ha observado un incremento de la degradación hidrolítica bajo condiciones de nitración.[43]



Esquema 6: Descomposición por hidrólisis de una fenol-aldoxima en fenol-aldehído.

Además, de la acidez por hidrólisis de las oximas, se acelera al elevar la temperatura. No obstante, en el rango de 40–45 °C el incremento en la degradación es bajo. Temperaturas por sobre este rango producen incrementos significativos en la velocidad por hidrólisis.

Un incremento en el uso de modificadores como tridecanol, reduce la estabilidad de las oximas. El alcohol juega el mismo rol que el agua en la hidrólisis, con la diferencia de que, con el alcohol, los dos reactantes están mayoritariamente en la misma fase, mientras que con el agua la reacción ocurre en la interfase,[42] ver Esquema 7.



Esquema 7: Degradación por alcohólisis.

(c) Oxidación por permanganato y por UV

En la solución de lixiviación está presente el ion Mn(II) cuya concentración es variable, de 0,1 hasta 15,0 g/L, el cual directamente no presenta efectos perjudiciales en el proceso, pero altos estados de oxidación de manganeso provocan diversos problemas como: reducción de la capacidad de carga del extractante en SX, cinética de extracción afectada, generación de cloro en las celdas de electrolito, corrosión en los cátodos de acero inoxidable y precipitación de MnO_2.

El tratamiento de óxidos de cobre es un proceso cíclico por lo que el Mn(II) es trasladado a la última etapa del proceso EW (electrowinning). Aquí la solución que contiene $MnSO_4$ se pone en contacto con los ánodos de (Plomo(Pb)-Calcio(Ca)-Estaño(Sn)) como lo describe la siguiente ecuación (Ec.2):

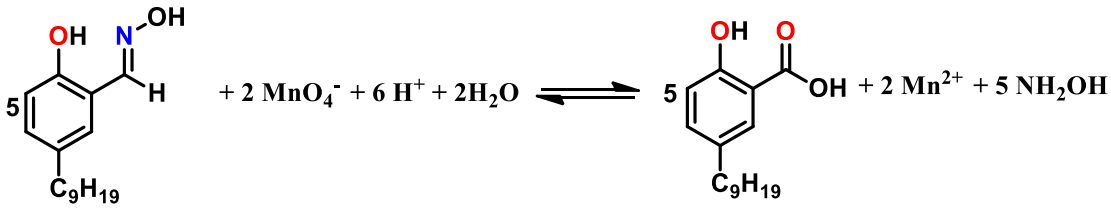
$$MnSO_4 + PbO_2 \longrightarrow PbSO_4 + MnO_2 \qquad E°=1,47\ V\ (Ec.2)$$

$$PbSO_4 + 2H_2O \longrightarrow PbSO_2{+} + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \qquad E°=1,70\ V\ (Ec.3)$$

$$Mn^{2+} + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \qquad E°=1,51\ V\ (Ec.4)$$

El manganeso junto al estable PbO_2 corroe la superficie del ánodo, haciéndolo menos adherente e inestable y causa que el MnO_2 se acumule en la superficie del ánodo, el $PbSO_4$ se convierte nuevamente en PbO_2, pero ahora se deposita en capas astillosas causando contaminación en el cátodo de cobre, como se describe en la Ec.3:

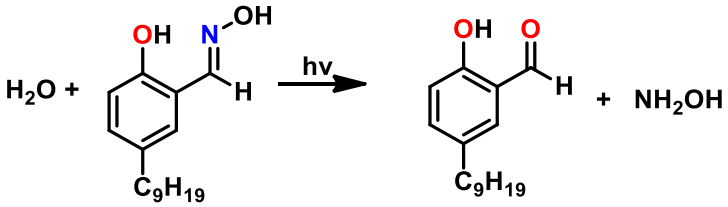
Los potenciales estándares de reducción E^0 (V) de los sistemas de manganeso Mn^{2+}/MnO_2, Mn^{2+}/MnO_4^-, MnO_2/MnO_4^- son 1,23/1,51/1,70 voltios, respectivamente, que son inferiores al potencial anódico del electrodo de plomo. Se tiene que en el ánodo el ion Mn(II) se oxida a MnO_2 (Mn(IV)) y MnO_4^- (Mn(VII)) como se muestra en la Ec.4, el cual por las diferencias de potenciales es oxidado a permanganato (MnO_4^-), debido a la recirculación del sistema el permanganato se incorpora a la etapa anterior, es decir, a la etapa de extracción por solvente donde reacciona a través de una reacción redox (oxido-reducción) descomponiendo el extractante como se muestra en el Esquema 8**.** [44–47]



Esquema 8: Reacción óxido-reducción entre el extractante y permanganato.

Los efectos metalúrgicos de esta degradación química son reducción de la concentración de la oxima, disminución transferencia de Cu(II) y eficiencia de la etapa.

Oxidación por UV: la oxidación por rayos UV se ve favorecida por la gran exposición a luz solar que tienen los compuestos, descomponiendo a aldehído u cetona respectivamente, como se muestra en el Esquema 9.



Esquema 9: Reacción de descomposición por UV del extractante.

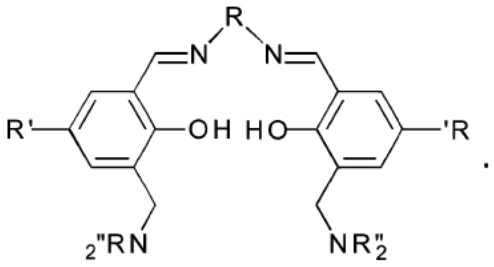
Aunque las técnicas para la recuperación de metales han avanzado considerablemente[48] la necesidad de acelerar el ritmo de desarrollo de las nuevas tecnologías y el diseño de nuevos extractantes para optimizar procesos continuos, sigue siendo un área importante de investigación.[49–52]

2.6 Extractantes del tipo oxímico modificados

2.6.1 Compuestos del tipo salen

En el año 2002 Tasker[53] y colaboradores reportaron ligandos para extracción de Cu(II) del tipo salen, ver Tabla 1 (H) como los que se muestran en la Figura 7. Este tipo de ligandos fueron diseñados y sintetizados para ser utilizados en procesos de extracción por solvente y transporte de membranas de sales de metales de transición cuya aplicación directa es en procesos de purificaciones y separación de metales. Estos ligandos tetradentados de salicilaldimina presentan un grupo amino terciario sobre el ligando del tipo H_2Salen en posición *orto*, donde se incorpora tanto el ion metálico como el ion sulfato, este resultado modifica la fuerza del enlace Cu(II) extractante y por ende facilita la descarga del Cu(II). Con este tipo de ligando se logra una carga sobre el 95% a un pH=4,5 y una descarga

mayor al 95% a un pH=2,0. Estos resultados han establecido la viabilidad de utilizar extractantes similares y económicos basados en salicildaliminas para el transporte de sulfatos metálicos, mostrando estabilidad hidrolítica, rápida complejación/descomplejación y transferencia de fase, pero debe mejorarse el pH de carga según las condiciones de operación. Gran parte de las industrias mineras de cobre trabajan a un pH de carga de alrededor de 2.[53]



	R	R'	NR"$_2$
1	—$(CH_2)_2$—	^{t}Bu	morfolina
2	± *trans*-1,2- ciclohexil	^{t}Bu	morfolina
3	*o*-C_6H_4	C_9H_{19}	morfolina
4	—$(CH_2)_2$—	^{t}Bu	piperidina
5	bifenil	^{t}Bu	piperidina
6	bifenil	C_9H_{19}	piperidina

Figura 7: Ligandos del tipo salen para extracción por solvente.

2.6.2 Compuestos del tipo 3-MHNAO y 3-MNSAO (sustitución en posición 3 respecto a la oxima)

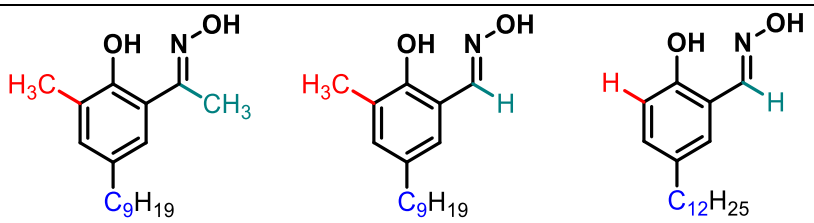
Investigaciones realizadas por Forgan[54] y colaboradores mostraron que la incorporación de diferentes tipos de sustituyentes X (Br, NO_2, OMe, Me, H, ^{t}Bu) en posición *orto* respecto al fenol del extractante (Tabla 1, (I)), análogos a LIX 70 comercializados desde 1971 (el cual tiene un cloro en posición *orto* respecto al fenol) podría tener un efecto significativo debido a las interacciones puente de hidrógeno y dipolo-dipolo que se podrían generar, postulándose que contribuiría a la estabilidad y selectividad hacia Cu(II), resultando complejos macrociclos estables como se mostró con anterioridad en la Figura 4. El reactivo que presento mayor fuerza de enlace Cu-ligando resultó ser aquel con sustitución -Br y el

más débil con -^{t}Bu. El grupo de Forgan concluyó que es el efecto electrónico de los sustituyentes en posición 3 o 5 los que controlan la capacidad de extracción, los grupos atractores de electrones permiten que la unión con el Cu(II) se produzca a pH más bajo y por lo tanto aumentan la resistencia del reactivo, sin embargo, aparecieron discrepancias, ya que los ligandos con grupos OMe (metoxi) se esperaba que fuera un reactivo de extracción más débil pero resultó ser más favorable que el ligando sin sustitución (H). La incorporación de un grupo Me no presentó efecto sobre la extracción, mientras que el grupo ^{t}Bu más voluminoso debilitó drásticamente la unión. Con este tipo de reactivos además de mejorar la capacidad de extracción se evitan reacciones secundarias como la nitración e incluso la hidrólisis.

Otra investigación de interés con este tipo de sustituyentes corresponde a la patente publicada por Bender[55] y colaboradores. En la cual se señalan la directa relación de selectividad de las moléculas (Tabla 4) con el sustituyente en posición 3 (posición *orto* respecto al fenol). Por ejemplo, al comparar el extractante comercial LIX 860-I con una aldoxima sintetizada 3-MNSAO se observa una mejora en la selectividad de aproximadamente seis veces a la del extractante comercial. También se observa la mezcla de los extractantes sustituidos con grupos alquilo en posición 3 (3-MHNAO y 3-MNSAO) presentaron un gran incremento en la selectividad comparados con el extractante comercial y/o el extractante comercial mezclado con alguno de los nuevos extractantes evaluados. Por lo que la patente concluye que la sustitución de un extractante fenólico en posición *orto* aumenta la selectividad respecto al extractante no sustituido.

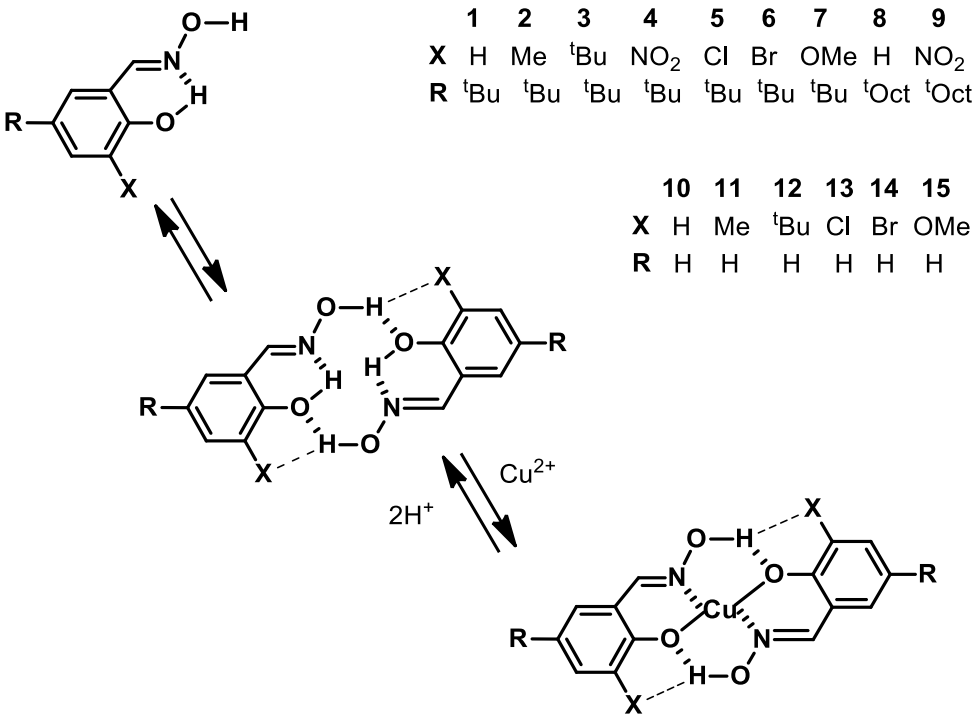
Existen otros trabajos que también indican la importancia de la sustitución en posición *orto* respecto al fenol de las oximas. En el 2011 Tasker[56] y colaboradores utilizaron una serie de salicilaldoximas 3−sustituidas para demostrar la importancia de las iteraciones de la esfera externa de complejos de Cu(II) sobre la eficacia de agentes de extracción (selectividad). Extractantes utilizados se muestran en el Esquema 10**.**

Tabla 4: Comparación extractantes comerciales versus extractantes modificados (3-sustituidos).[55]



3-MHNAO 3-MNSAO LIX860-I

Extractante	Selectividad$_{25°C}$ [Cu]/[Fe]	Selectividad$_{40°C}$ [Cu]/[Fe]	Vida Media (Días)
3-MHNAO	2215	45200	2100
3-MNSAO	18397	13780	725
LIX860-I	2987	3370	167
LIX 860-I: 3-MHNAO	2558	5718	--------
47: 53 3-MNSAO: 3-MHNAO	51470	No detecta Fe	--------



Esquema 10: Posible estabilización de la interacción interligando de hidrógeno debido a la sustitución-3, en la formación de dímeros y pseudomacrocilcos de complejos Cu(II) con ligandos salicilaldoximas.

Sustitución en posición 3 tiene una mayor influencia en la capacidad de extracción encontrándose el siguiente orden Br > NO_2 > Cl > OMe > Me > H > ^{t}Bu. La introducción de grupos electronegativos con propiedades aceptoras aumenta la fuerza del puente de hidrógeno interligando y estabilizan la esfera de coordinación. Sustituyentes pueden incrementar la acidez del grupo fenólico, favoreciendo la formación del complejo de Cu(II), por ende una mayor selectividad.

Estudios de Tasker[57] y colaboradores en el 2015 sobre la interacción del H-oxímico con el grupo en posición 3 plantearon que la formación de complejos de cobre con este tipo de ligandos es difícil. La razón serían principalmente las variaciones de la longitud del enlace (puente) protón oxímico al fenolato que provocan distorsiones desfavorables en la estructura. Éstas interacciones pueden reducir significativamente la estabilidad del complejo y la extracción del metal de interés (selectividad). Cálculos teóricos muestran la importancia de la interacción entre el H^{16} y nitrógeno de la amina del fragmento $CH_2N(C_6H_{13})_2$ en los complejos mostrados en la Figura 8, e indica que la alta fuerza de esta interacción puede no necesariamente conducir a una mejora de la extracción de cobre, ya que puede imponer una geometría desfavorable en la esfera de coordinación interna del complejo, por lo tanto, disminuirían también la selectividad. También se concluyó que estos ligandos sustituidos aumentaron la energía requerida para la deprotonación del agente de extracción (hidrógeno fenólico) y por ende se dificulta la formación de los complejos neutros de Cu(II).

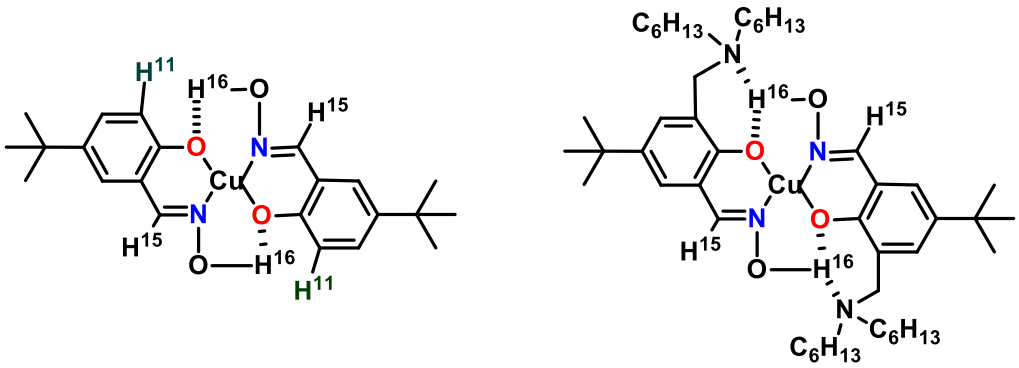
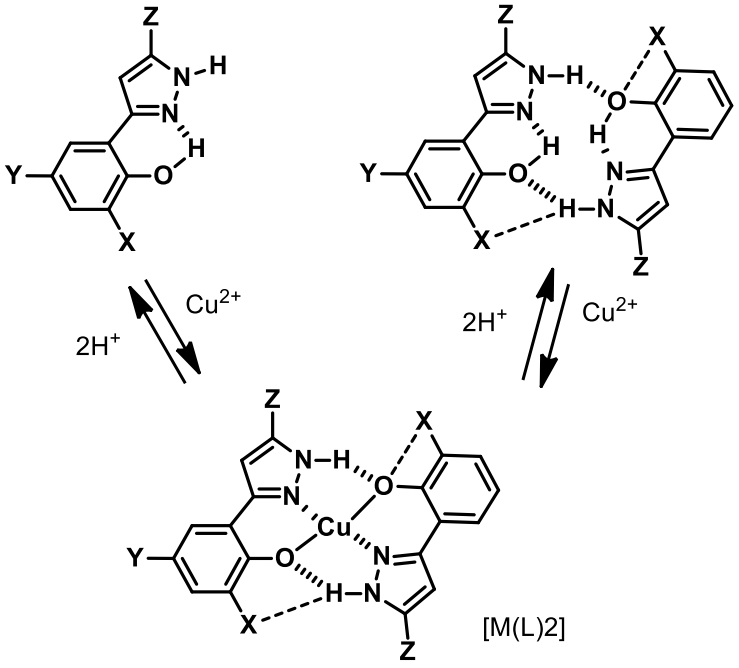


Figura 8: Interacciones puente de hidrógeno, a la derecha complejos tradicionales de oximas, a la izquierda oximas modificadas.

Últimos estudios de Tasker[58] y colaboradores reportan la utilización de pirazoles fenólicos, (Tabla 1, (J)), como extractantes de Cu(II), presentando una resistencia y selectividad similares a las mostradas por 5-nonolsalicilaldoxima. El anillo fenol de los nuevos

extractantes presenta un grupo nitro en posición *orto* respecto al grupo hidroxilo fenólico, los cuales muestran un coeficiente de distribución de extracción para Cu(II) prácticamente tres órdenes de magnitud mayor respecto a su análogo sin sustituyente nitro 4-metil-6-[5-(2,4,4-trimetilpentil)-1*H*-pirazol-3-il]fenol.

Determinaciones de estructura de rayos X y cálculos de teoría funcional de densidad (DFT) confirman que el enlace de hidrógeno entre ligandos entre el grupo N–H de pirazol y el átomo de oxígeno de fenolato estabilizan los complejos de Cu(II), dando estructuras pseudomacrocíclicas. Grupos que aceptan electrones en posición *orto* respecto a los átomos de oxígeno del fenol refuerzan la unión hidrógeno interligando (Figura 8), mejorando la fuerza extractante, pero la efectividad de esto es muy dependiente de los factores estéricos. La correlación entre las energías calculadas de formación de complejos de cobre en la fase gaseosa y la resistencia observada de reactivos en los experimentos de extracción con disolventes es notable. El análisis de las energías de la formación sugiere que las grandes diferencias en la resistencia de los extractantes surgen principalmente de una combinación de los sustituyentes sobre la facilidad de la deprotonación de los proligandos y, para los ligandos *orto*-sustituidos, su propensión a reforzar enlaces de hidrógeno entre ligandos ver Esquema 11**.**



Esquema 11: Ligandos pirazol fenólicos y sus respectivos complejos X=H, NO_2, Br; Y=H, Br, Me Z=H, alquil.

A pesar de los avances alcanzados, las oximas utilizadas hoy en día siguen presentando variados problemas de degradación por hidrólisis, oxidación directa, UV y otras reacciones químicas que perjudican el proceso de concentración y purificación de cobre como se expuso en el capítulo 2.5.

2.7 Otro extractante con fragmento N-O del tipo imino-fenol

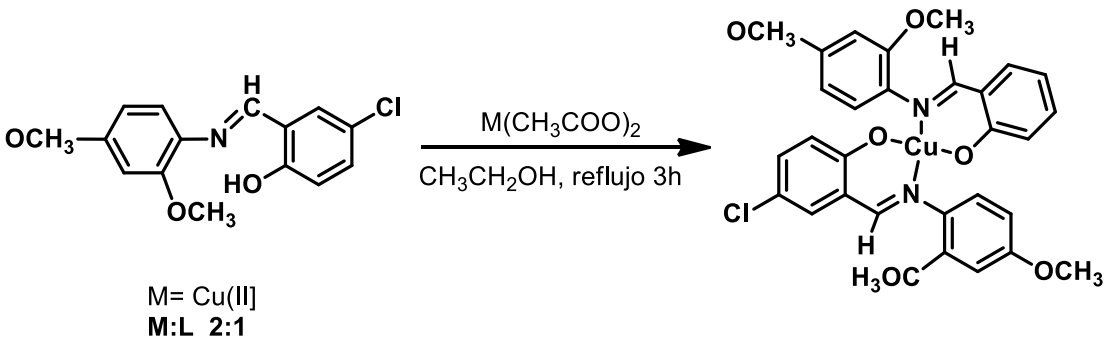
Como se mencionó con anterioridad compuestos del tipo salen resultaron ser excelentes compuestos coordinando Cu(II) (cargando), sin embargo son malos descargando o descoordinando el metal debido a que la estructura tetradentada estabiliza mucho el complejo formado, por lo que no es posible clasificarlo como un buen extractante debido a que debe cumplir al menos con ambos aspectos de carga y descarga. Por estos motivos se ha continuado investigando otro tipo de compuestos del tipo imino-fenol como potenciales extractantes de Cu(II).

Compuestos del tipo imino-fenol también conocidos bases de Schiff o azometinas pueden ser preparados a través de reacciones de condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos, las condiciones de reacciones dependen de la naturaleza de la amina y el compuesto carbonílico que determina el desplazamiento del equilibrio y por ende formación de la base de Schiff ver la siguiente ecuación (Ec.5) donde R_1, R_2 y R_3 representan grupos alquilos.[59–63]

$$R_1COR_2 + R_3NH_2 \rightleftharpoons R_1R_2C{=}NR_3 + H_2O \quad \text{(Ec.5)}$$

La literatura revela que las bases de Schiff se comportan como ligandos monodentados, bidentados y polidentados hacia muchos iones metálicos en la formación de complejos. La formación de complejos polinuclares, mezcla ligando-Cu(II) con bases de Schiff han sido previstos en literatura para múltiples aplicaciones, una de las aplicaciones más investigadas y principales es en biología. A nivel industrial las bases de Schiff presentan un gran potencial en el área farmacéutica, siendo utilizadas en investigación como posibles anti-inflamatorios, antipiréticos y analgésicos.[64–66] Bases de Schiff derivadas desde salicilaldehidos y anilinas sustituidas en posición 2 y sus respectivos quelatos con Cu(II), Ni(II) y Co(II) fueron estudiados para actividad antiulceroso,[67] estas mismas bases de Schiff derivadas de salicilaldehidos pero con diaminomaleonitrilo y sus complejos metálicos respectivos fueron usados como pigmentos.[68,69]

Complejos de Cu(II) derivados de bases de Schiff formados al hacer reaccionar aldehídos fenólicos con diaminas alifáticas fueron usados como buenos estabilizadores de luz para fibras de poliamida teñidas y sin teñir.[70] Estos últimos años Gönül[71] y colaboradores han sintetizado ese tipo de compuestos, un ejemplo de ellos es 2,4-dimetoxi-N-(5-cloro-2-hidroxibencilideno)-bencenamina con los cuales también se sintetizaron complejos de Co(II), Ni(II) y Cu(II), ver Esquema 12. Estos compuestos fueron investigados por sus propiedades de luminiscencia y térmicas, ya que las bases de Schiff podrían mostrar propiedades fotoluminiscentes de los grupos donores de electrones y densidad electrónica en diferentes fragmentos de la estructura (como enlaces imina, metoxi, grupo etilo, etileno y anillos aromáticos, que poseen efectos mesoméricos e inductivos).[72]



M= Cu(II]
M:L 2:1

Esquema 12: Complejos de cobre (II) derivados de bases de Schiff.

Paralelamente Peralta[73] y colaboradores desarrollaron una investigación sobre una serie de moléculas orgánicas derivadas de bases de Schiff para la detección de metales. Estos compuestos fueron estudiados como sensores colorimétricos de metales en agua y de bajo costo, alta sensibilidad y selectividad. Los ligandos utilizados se muestran en el Figura 9, los resultados indicaron una excelente coordinación entre en ligando L1 y S1 con Ni(II) y Cu(II), por lo que resultaron selectivos a estos iones sin la interferencia significativa de otros iones como Cd(II), Co(II), Cr(II), Fe(III), Mg(II), Ni(II), Hg(II), Pb(II), Mn(II) y Zn(II).

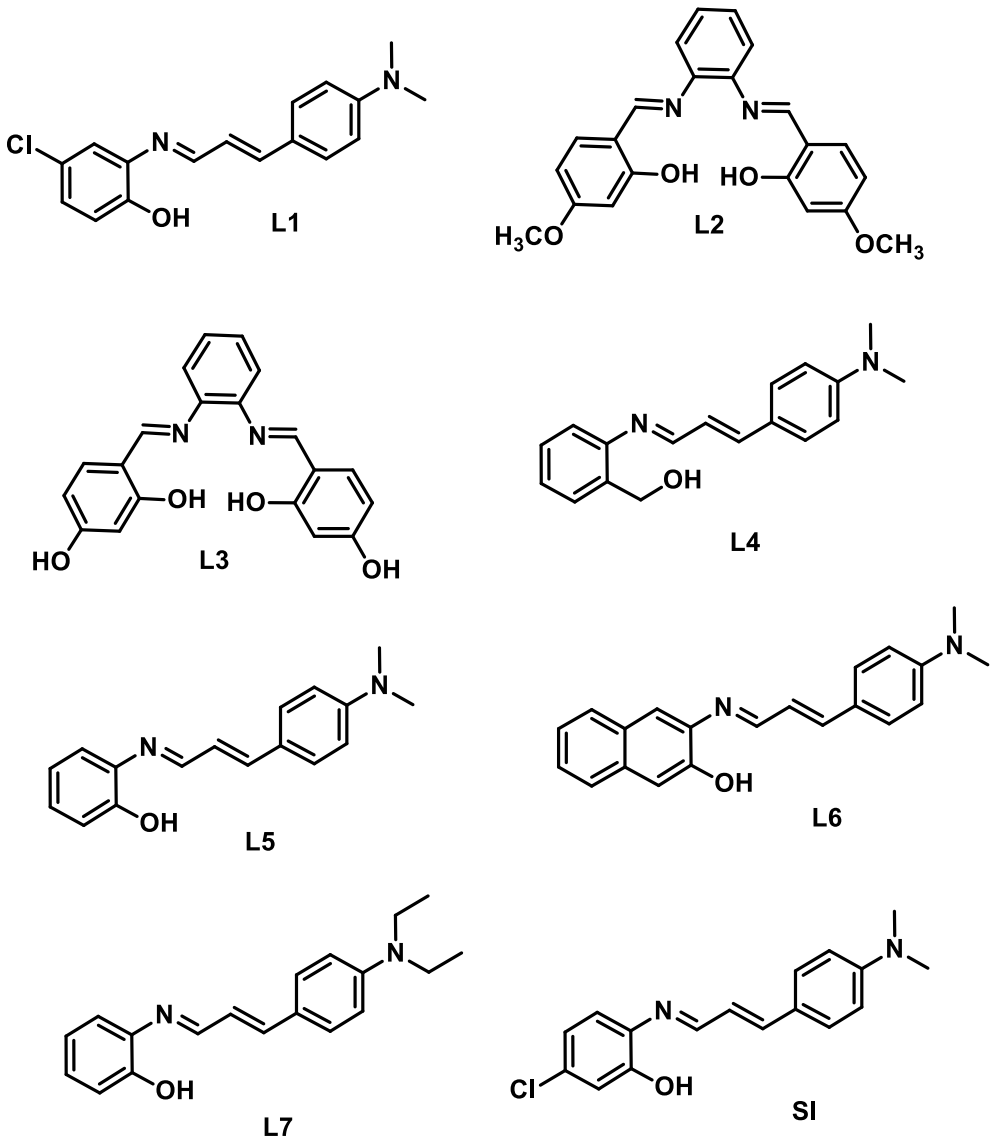


Figura 9: Estructura química de los derivados de la base Schiff estudiados como estabilizadores de luz, sensores colorimétricos entre otros.

Según todo lo mencionado con anterioridad se puede hacer un breve análisis de la evolución de extractantes de Cu(II), resultando de vital importancia tener una coordinación del tipo O–N, sin embargo, este tipo de coordinación forma un complejo muy estable para compuestos del tipo salen debido a la estructura tetradentada que generan lo que perjudica enormemente a la descarga (descoordinación del metal) y por ende no puede clasificarse como un buen extractante que cargue y descargue a la vez. Sin embargo, compuestos del tipo imino-fenol podrían presentar buenos resultados de carga y descarga debido a la coordinación bidentada que eliminaría la limitación de descarga en comparación con los

compuestos del tipo salen. Dada los exitosos resultados como estabilizadores de luz y detectores de metales (sensores), que han presentado los ligandos del tipo imino-fenol (bases de Schiff) y sus respectivos complejos con metales bidentados entre ellos Cu(II), se ha pensado en el diseño de nuevos ligandos de este tipo para su aplicación en proceso de carga-descarga de Cu(II) a partir de soluciones lixiviantes.

2.8 Minería en Chile: Plantas extracción por solvente (SX)

La minería en Chile forma parte de la identidad como nación, y ha sido y sigue siendo clave para el desarrollo económico, social y cultural del país. La extracción por solvente (SX) como se ha mencionado con anterioridad es uno de los procesos más efectivos y económicos para purificar y separar los metales valiosos que se encuentran en soluciones enriquecidas, provenientes de procesos de lixiviación de minerales oxidados. En Chile, este proceso es de vital importancia en la producción de cobre teniendo más de 30 plantas de SX a nivel nacional. Cabe señalar que la producción mundial de cobre por SX−EW anualmente corresponde a 3.897 miles TM en cobre fino/Kmt, de este total Chile ha contribuido en promedio con un 57,4% correspondiente a 1.930,98 miles TM en cobre fino/Kmt ubicándose en el primer lugar a nivel mundial de producción de cobre SX−EW seguido del USA y Congo cuyos aportes anuales promedios respectivamente corresponden a 14,5% (494,4 miles TM en cobre fino/Kmt) y 10,2% (348,5 miles TM en cobre fino/Kmt).[54]

2.9 Configuración de plantas de SX en Chile

La tendencia actual en diseño de plantas SX de cobre es usar una sola etapa de re-extracción (stripping). La mayoría de las plantas hoy en día operan con un PLS de pH superior a 1,8 y concentración de cobre en un rango 4−9 g/L de Cu(II). Algunas plantas presentan por lo menos una etapa de lavado, especialmente en el norte de Chile, donde el contenido en sales del PLS es generalmente elevado en minerales de cobre, determinando la viabilidad de uso de este recurso hídrico.

El número y la disposición de las etapas de extracción se define sobre la base de las características del PLS, y de los objetivos de recuperación de cobre, inversión de capital y consumo de orgánico. Es común que, la lixiviación y la extracción por solvente sean procesos que tienen que ser optimizados de manera conjunta. En otros casos, la configuración SX se seleccionará a partir de la disponibilidad de espacio y/o decisiones de ampliación de la planta. Algunas de estas configuraciones son flexibles y se cambian con el tiempo, dependiendo de las condiciones operacionales. La selección de los extractantes

es importante para todas las plantas SX, sin importar su tamaño, y se relaciona con los resultados económicos globales del ejercicio. La selección se basa en las características del extractante, buscando una alta transferencia neta y recuperación de Cu, baja concentración de reactivo, baja concentración de ácido en electrolitos y mínima pérdida, además de menor efecto sobre la generación de borras.[73] El servicio y soporte técnico de las compañías que producen estos reactivos es otro factor importante. La mayoría de las plantas (75%) utilizan una mezcla de cetoxima/ aldoxima no modificada, principalmente LIX 9790N y LIX 984N. Las plantas más grandes pueden optimizar su formulación de reactivo variando la proporción de cetoxima pura (LIX 84-IC) y aldoxima pura (LIX 860N-IC). El 25% de las plantas en Chile operan con extractante tipo “aldoximas modificadas”, por ejemplo, M5774, M5640 o LIX 612 N-LV.[75–78.] En cuanto a los solventes se destacan tres, ubicándose en primer lugar Escaid, seguido de Shellsol y Orfom. Rango de pH mostrado entre 1,3–2,1 (promedio 1,7) Rango de % v/v 9,3–29,3 (promedio de 19,3). Promedio de flujo fase acuosa 1202 m^3/hora y de fase orgánica 965 m^3/hora. Cabe señalar, que un 26,5% de las plantas a nivel nacional tiene una producción anual de cobre por via SX-EW sobre los 100.000 TM/año, destacando Radomiro Tomic con 300.000 TM/año.

En los últimos 10 años la industria minera ha visto incrementar sus costos de producción en un 141% de 0,7 dólares por libra de cobre a 2,24 dolares,[74–79] esto debido a múltiples limitaciones a la competitividad de la minería chilena en aspectos como la caída en la ley del mineral, disponibilidad y costos de energía, disponibilidad de agua entre otros. Es un desafío por superar estas limitaciones, disminuyendo o incluso manteniendo en el tiempo gastos operacionales y aumentando la productividad. La etapa de SX es una etapa operacional fácilmente adaptable en la búsqueda de una mayor productividad operacional. Algunas propuestas han sido ampliar la gama de flujo de PLS lo que implicaría tuberías adicionales, válvulas y bombas. Otra propuesta en torno a ésta sugiere la implementación de una configuración SX en serie paralela. Esta opción permitiría evitar la complejidad que conlleva la gestión del agua como una solución de almacenamiento y gestión, así como cobertura de los estanques y pilas. En cuanto a los extractantes utilizados se observa flexibilidad y diversificaciones de las mezclas de reactivos, sin embargo, un enfoque adicional que permitirá mantener o incluso disminuir costos sería considerar la incorporación de nuevos reactivos. Las propiedades de nuevos extractantes analizadas en esta tesis son un indicador importante para considerar la incorporación de estos en la industria minera, los cuales evitarían problemas de reacciones secundarias como nitración,

hidrólisis y oxidaciones que optimizaría los procesos de SX aumentando la vida media de estos, por ende, disminuyendo los tiempos de operación lo que se traduciría en una disminución de costos.

CAPÍTULO 3: HIPOTESIS Y OBJETIVOS

3 Hipótesis y objetivos

a) Hipótesis

Compuestos que presenten el fragmento C=N-C en la estructura de ligandos del tipo imino-fenol evitan la interacción de puentes de hidrógeno intermoleculares impidiendo la formación de pseudomacrociclos estables, favoreciendo el proceso de extracción por solvente, coordinación/descoordinación, de iones divalentes.

b) Objetivo General

Evaluar compuestos comerciales y sintetizados del tipo triazol-fenol e imino-fenol para la extracción (carga) y re-extracción (descarga) de cobre en medios lixiviantes ideales, competitivos y selectivos.

c) Objetivos específicos

1. Analizar la estabilidad hidrolítica y proceso de extracción por solvente de ligandos comerciales no utilizados anteriormente para la recuperación de Cu(II) provenientes de soluciones lixiviantes ácidas.
2. Sintetizar y caracterizar ligandos del tipo imino-fenol.
3. Sintetizar y caracterizar complejos de Cu(II) con ligandos previamente sintetizados del tipo imino-fenol.
4. Analizar estabilidad hidrolítica de ligandos del tipo imino–fenol.
5. Analizar procesos de extracción y re-extracción con ligandos previamente sintetizados hacia catión Cu(II) a diferentes pH.
6. Estudios de competitividad y selectividad del ligando hacia determinados cationes Cu(II), Co(II), Ni(II) y Mn(II).

CAPÍTULO 4: METODOLOGÍA

4. Metodología

4.1 Técnicas generales de trabajo

Para la síntesis de ligandos se utilizaron técnicas convencionales de química orgánica, como reflujos, extracciones, secado con desecantes, destilaciones, rotavapor, purificación con cromatografía en columna, etc.

Reactivos empleados para la síntesis de ligandos son de procedencia comercial de Merck y otras compañías como Saitec, tales como:

- 2-hidroxibenzaldehido (98%, PM 122,12; Sigma Aldrich)
- 1-(2-hidroxifenil)etanona (98%, PM 136,15; Sigma Aldrich)
- 1-hidroxi-2-naftaldehido (98%, PM 172,18; Sigma Aldrich)
- 1-(2-hidroxifenil)etan-1-ona (98%, PM 136,15; Sigma Aldrich)
- 1-(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil) etan-1-one (98%, PM 164,20; Sigma Aldrich)
- 2,4,4-trimetilpentan-2-amina (98%, PM 129,24; Sigma Aldrich)
- 1-(5-etoxi-2-hidroxifenil) etan-1-ona (98%, PM 180,20; Sigma Aldrich)
- 1-(3,5-dicloro-2-hidroxifenil) etan-1-ona (98%, PM 205,04; Sigma Aldrich)
- 1,1'-(4,6-dihidroxi-1,3-fenileno)bis(etan-1-ona) (98%, PM 19418; Sigma Aldrich)
- 1-(2,4-dihidroxifenil)etan-1-ona (98%, PM 152,15; Sigma Aldrich)
- 2-(2H-Benzotriazol-2-il)-4,6-di-tert-pentilfenol (98%, PM 351,49; Sigma Aldrich)
- 2-(2H-Benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol (98%, PM 393,56; Sigma Aldrich)
- 6,6'-metilenebis(2-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)fenol) (98%, PM 658,87; Sigma Aldrich)
- Oleilamina (98%, PM 267,49; Sigma Aldrich)
- Acetado de cobre monohidratado (99%, PM 199;65 Sigma Aldrich)
- Trietilamina (99%, PM 101,19; Sigma Aldrich)
- Ácido sulfúrico (98%, PM 98; Sigma Aldrich)
- Ácido p-toluensulfónico (98%, PM 136,15; Sigma Aldrich)
- Tolueno (98%, PM 92,14; Sigma Aldrich)
- Hexano (95%, PM 86,18; Sigma Aldrich)
- Sulfato de cobre pentahidratado (98%, PM 249,68; Sigma Aldrich)
- Sulfato de cobalto heptahidratado (98%, PM 281,10; Sigma Aldrich)
- Sulfato de níquel hexahidratado (98%, PM 262,86; Sigma Aldrich)

- Sulfato de manganeso heptahidratado (98%, PM 277,11; Sigma Aldrich)
- Etanol (95%, PM 46;07; Sigma Aldrich)
- Cloroformo d_6 (100%, PM 120,38; Sigma Aldrich)
- LIX84IC
- Escaid

4.2 Mediciones físicas

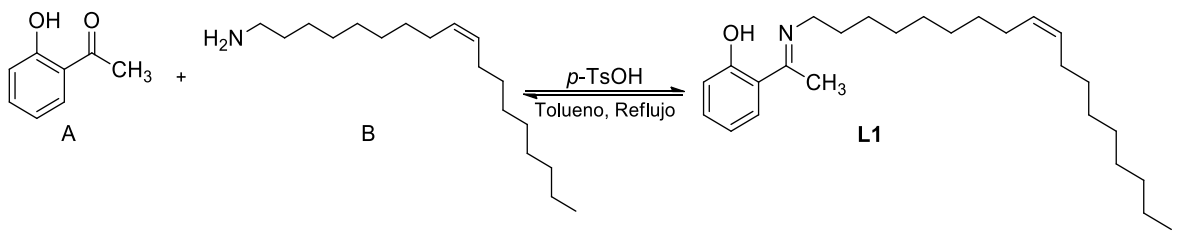
Los compuestos comerciales y sintetizados fueron caracterizaron a través de las siguientes técnicas e instrumentos:

- RMN: Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN ^{1}H, ^{13}C) se realizaron en un equipo Bruker Advance 400, utilizando solventes deuterados con TMS (1%) como sustancia de referencia interna.
- FT-IR: Los espectros de infrarrojo fueron realizados en un espectrofotómetro Tracer -100 Schimadzu preparando pastillas de KBr que fueron impregnadas.
- AA (Absorción Atómica): Aanalyst 100 serie 40N8041106.
- UV: Los espectros de radiación ultravioleta fueron realizados en un espectrofotómetro HP8453.
- AE(Análisis elemental): Thermo Flash 2000 Series, con detector TCD.

4.3 Síntesis y caracterización de ligandos del tipo imino-fenoles[80]

4.3.1 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L1**)

Se masaron 1-(2-hidroxifenil)etanona (1,5 gramos; 0,01 mol) con oleiamina (3,4 gramos; 0,012 mol) y se disolvieron en tolueno (50 mL) que contenía ácido tosílico (*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark, durante toda la noche. Luego se remueven todos los volátiles de la mezcla en rotavapor. Finalmente, el material resultante se lavó con hexano frío obteniendo un semi sólido de color amarillo. Rendimiento 75% (2,88 g) ver Esquema 13 y/o Anexo **L1**.



Esquema 13: Síntesis de imno-fenol **L1**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 16,82 (s, 1H, OH); 7,44 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8.0 Hz, 1H, H_6); 7,23 (t, $^{3}J_{HH}$ = 8,0 Hz, 1H, H_5); 6,87 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8,4 Hz, 1H, H_3); 6,68 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8,0 Hz, 1H, H_4); 5,31 (t, $^{3}J_{HH}$ = 4,8 Hz, 2H, H_{13}); 3.50 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 2H, H_9); 2,29 (s, 3H, H_8); 1,97 (m, 4H, H_{12}), 1,71 (m, 2H, H_{10}); 1,23 (brs, 22H, H_{11}); 0,85 ppm (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 3H, H_{14}).

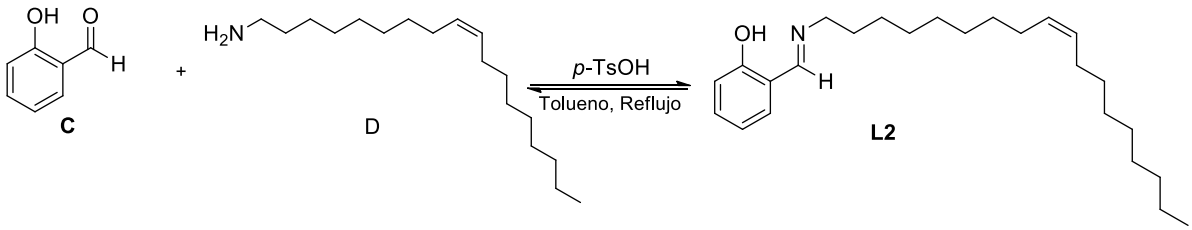
^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 171,4 (C_7); 165,5 (C_1); 132,6 (C_5); 129,9 (C_{13}); 129,8 (C_{13}); 127,9 (C_6); 119,3 (C_3); 118,4 (C_2); 116,4 (C_4), 48,8 (C_9); 31,2–27,2 ($C_{10,11,12}$); 22,7 (C_8); 14,1 ppm (C_{14}); IR (FTIR): 3426 (OH); 3002 (C-H_{Ar}); 2927/2842 (C-H_{Alif}); 1614 (C=N); 1475 (C=C); 1219 (C-O) cm^{-1}.

UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 255,26 (5,64); 323,15 (5,45).

HRMS (ESI) for $C_{26}H_{43}NO$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 385,6 encontrado 385,1.

4.3.2 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)fenol (**L2**)

Se masaron 2-hidroxibenzaldehido (1,5 gramos; 0,012 mol) con oleiamina (3,6 gramos; 0,013 mol) y se disolvieron en tolueno que contenía ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark. durante toda la noche. Luego se removieron todos los volátiles de la mezcla en un rotavapor. Finalmente, el material resultante se lavó con hexano frío obteniendo un semi sólido de color amarillo. Rendimiento 70% (2,77 g) Esquema 14 y/o Anexo **L2**.



Esquema 14: Síntesis de imino-fenol **L2**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 13,67 (s, 1H, OH); 8,32 (s, 1H, H_8); 7,29 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 1H, H_6); 7,21 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8,4, 4,0 Hz, 1H, H_5); 6,95 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8,4 Hz, 1H, H_3); 6,86 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7,6 Hz, 1H, H_4); 5,35 (s, 2H, H_{13}); 3,58 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6,8 Hz, 2H, H_9); 2,02 (m, 4H, H_{12}); 1,69 (m, 2H, H_{10}); 1,26 (s, 22H, H_{11}), 0,88 ppm (t, $^{3}J_{HH}$ = 6,8 Hz, 3H, H_{14}).

^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 164,4 (C_7); 161,4 (C_1); 132,0 (C_5); 130,0 (C_{13}); 129,8 (C_{13}); 125,9 (C_6); 118,8 (C_3); 118,4 (C_2); 117,1 (C_4); 59,7 (C_9); 31,9–22,7 ($C_{10,11,12}$); 14,2 ppm (C_{14}).

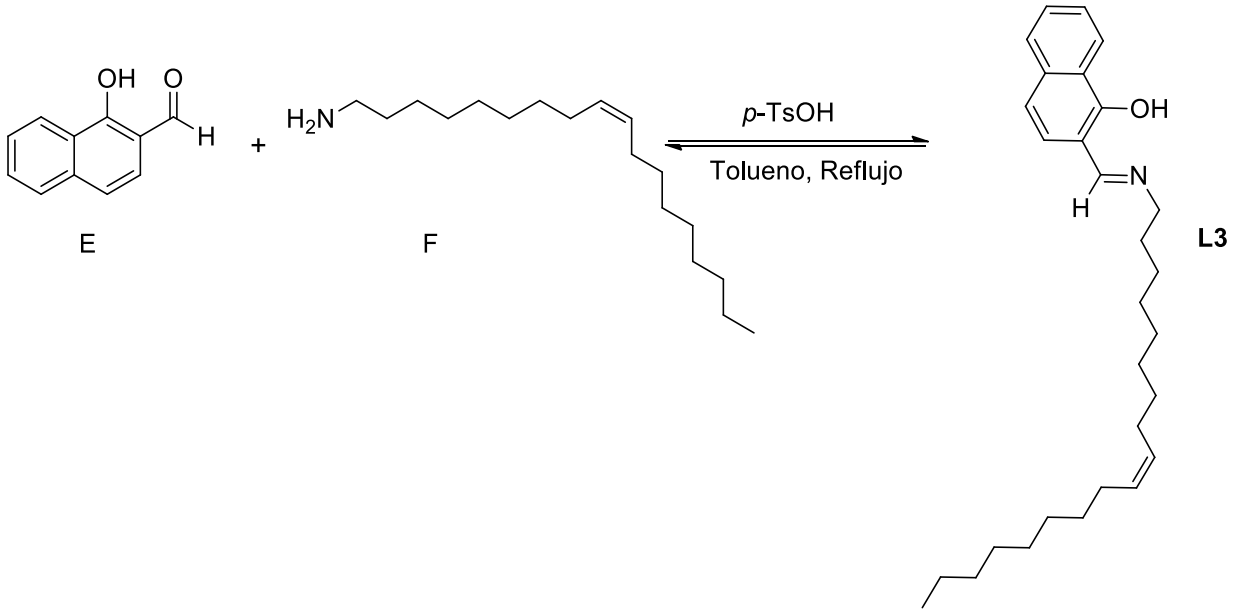
IR (FTIR): 3390 (OH); 3131 (C-H_{Ar}); 2927/2859 (C-$H_{Alif)}$, 1628 (C=N); 1461 (C=C); 1189 (C-O) cm^{-1}.

UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 255,3 (5,64); 323,2 (5,45).

HRMS (ESI) para $C_{25}H_{41}NO$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 371,6 encontrado 371,1.

4.3.3 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il) imino)metil)naftalen-1-ol (**L3**)

Se masaron 1-hidroxi-2-naftaldehido (1,75 gramos; $1*10^{-3}$ mmol) con oleilamina (3,21 gramos; 0,012 mol) y se disolvieron en tolueno con ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark y 50 mL de tolueno durante toda la noche. Luego la mezcla resultante se llevó a sequedad, evaporando en un rotavapor. Luego el material resultante en el balón se lavó adicionando hexano frío. Se filtra con sílica gel con una lavando el compuesto con una mezcla de éter/acetato en una relación 6,5/3,5 respectivamente. Finalmente se evaporaron todos los volátiles, obteniendo un aceite de color café. Rendimiento 60 % (2,55g), Esquema 15 y/o Anexo **L3**.



Esquema 15: Síntesis de imino-naftaleno **L3**.

^{1}H RMN (200 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 14,30 (s, 1H, OH); 8,57 (s, 1H, H_{10}); 7,74 (d, $^3J_{HH}$ = 8,2 Hz, 1H, H_5); 7,57 (d, $^3J_{HH}$ = 9,2 Hz, 1H, H_8); 7,50 (d, $^3J_{HH}$ = 7,8 Hz, 1H, H_3); 7,33 (t, $^3J_{HH}$ = 7,8 Hz, 1H, H_6); 7,13 (t, $^3J_{HH}$ = 7,4 Hz, 1H, H_7); 6,82 (d, $^3J_{HH}$ = 9,2 Hz, 1H, H_4); 5,27 (s, 2H, H_{15});

3,49 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6,8 Hz, 2H, H_{11}); 1,92 (m, 4H, H_{14}); 1,65 (m, 2H, H_{12}); 1,18 (s, 22H, H_{13}); 0,80 ppm (t, $^{3}J_{HH}$ = 6,2 Hz, 3H, H_{14}).

$^{13}C\{^{1}H\}$ RMN (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 176,5 (C_1); 156,4 (C_9); 136,4 (C_8); 132,9 (C_{8a}); 129,0 (C_{15}); 128,7 (C_{15}); 128,2 (C_3); 126,9 (C_6); 125,1 (C_4); 124,4 (C_2); 121,5 (C_7); 116,6 (C_5); 105,3 (C_{4a}); 51,7 (C_{11}); 29,7–21,6 ($C_{12,13,14}$); 13,1 ppm (C_{14}).

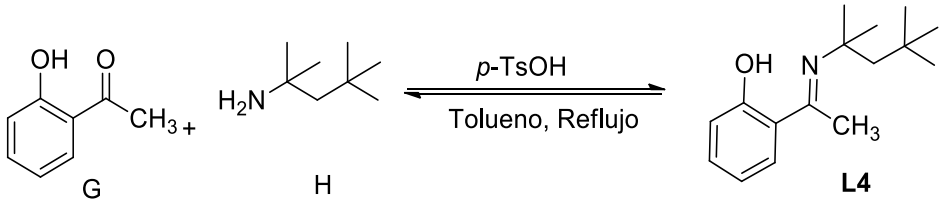
IR (FTIR): 3337 (OH), 3003 (C-H_{Ar}), 2906/2886 (C-H_{Alif}), 1612 (C=N), 1468 (C=C), 1225 (C-O) cm^{-1}.

UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 231,3 (5,98); 296,3 (5,95); 310,1 (5,16); 356,6 (4,77).

HRMS (ESI) para $C_{29}H_{43}NO$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 421,6 encontrado 421,1.

4.3.4 Síntesis de (E)-2-(1-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)imino)etil)fenol (**L4**)

Se masaron 1-(2-hidroxifenil)etan-1-ona (1,36 gramos; 0,01 mol) con 2,4,4-trimethylpentan-2-amina (1,55 gramos; 0,012mol) y se disolvieron en tolueno con ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark y 50 mL de tolueno durante toda la noche. Luego la mezcla resultante se llevó a sequedad, evaporando el solvente en rotavapor. Luego el material fue purificado en una columna cromatográfica con una mezcla de éter/acetato en una relación 6,5/3,5 respectivamente. Finalmente se evaporaron todos los volátiles, obteniéndose un aceite de color amarillo. Rendimiento 60% (1,48 g) Esquema 16 y/o Anexo **L4**.



Esquema 16: Síntesis de imino-fenol **L4**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 18,05 (s, 1H, OH); 7,42 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8,4 Hz, 1H, H_3); 7,23 (t, $^{3}J_{HH}$ = 8,8 Hz, 1H, H_5); 6,83 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8,4 Hz, 1H, H_6); 6,56 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,6 Hz, 1H, H_4); 2,50 (s, 3H, H_8); 1,82 (s, 2H, H_{10}); 1,55 (s, 6H, H_{12}); 0,96 ppm (s, 9H, H_{13}).

$^{13}C\{^{1}H\}$ RMN (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 170,8 (C_7); 169,6 (C_1); 133,7 (C_5); 127,7 (C_3); 121,3 (C_6); 114,7 (C_4); 58,9 (C_9); 54,0 (C_{10}); 32,0 (C_{11}); 31,6 (C_{13}); 31,3 (C_{12}); 17,5 ppm (C_8)

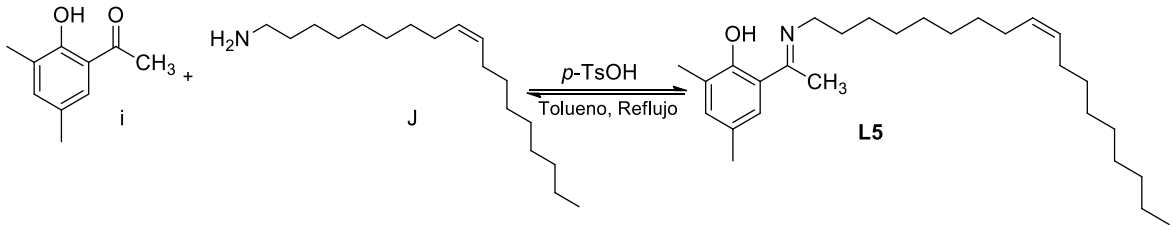
IR (FTIR): 3388 (OH); 1612 (C=N); 1468 (C=C); 1225 (C-O) cm^{-1}.

UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 219,1 (5.9); 253,74 (5.5); 323,9 (5,19).

HRMS (ESI) para $C_{16}H_{25}NO$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 247,4 encontrado 247,3.

4.3.5 Síntesis de 2,4-dimetil-6-((E)-1-((Z)-octadec-9-en-1-ilimino)etil)fenol (**L5**)

Se masaron 1-(2-hidroxi-3,5-dimetilfenil) etan-1-one (1,64 gramos; 0,01 mol) con oleiamina (3,60 gramos; 0,013 mol) y se disolvieron en tolueno con ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark y 50 mL de tolueno durante toda la noche. Luego se removieron todos los volátiles de la mezcla en un rotavapor. Finalmente, el material resultante se lavó con hexano frío (25 mL) obteniendo un sólido de color amarillo. Rendimiento 75% (2,88 g) Esquema 17 y/o Anexo **L5**.



Esquema 17: Síntesis de imino-fenol **L5**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 16,82 (s, 1H, OH); 7,44 (d, $^3J_{HH}$ = 8,0 Hz, 1H, H_6); 7,23 (t, $^3J_{HH}$ = 8,0 Hz, 1H, H_5); 6,87 (d, $^3J_{HH}$ = 8,4 Hz, 1H, H_3); 6,68 (d, $^3J_{HH}$ = 8,0 Hz, 1H, H_4); 5,31 (t, $^3J_{HH}$ = 4,8 Hz, 2H, H_{13}); 3,50 (t, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz, 2H, H_9); 2,29 (s, 3H, H_8); 1,97 (m, 4H, H_{12}); 1,71 (m, 2H, H_{10}); 1,23 (brs, 22H, H_{11}); 0,85 ppm (t, $^3J_{HH}$ = 7,2 Hz, 3H, H_{14}).

^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 171,4 (C_7); 165,5 (C_1); 132,6 (C_5); 129,9 (C_{13}); 129,8 (C_{13}); 127,9 (C_6); 119,3 (C_3); 118,4 (C_2); 116,4 (C_4); 48,8 (C_9); 31,2–27,2 ($C_{10,11,12}$); 22,7 (C_8); 14,1 ppm (C_{14}).

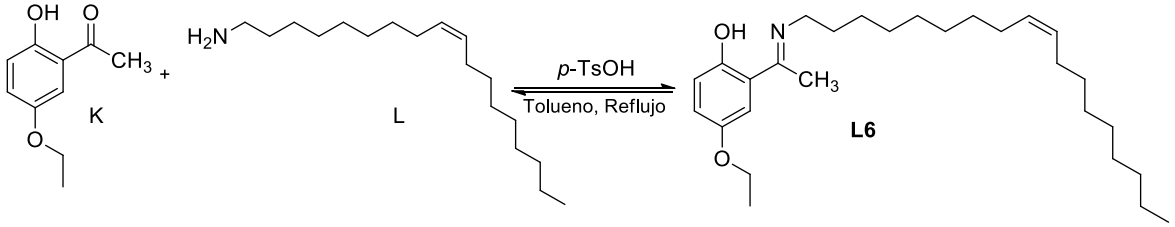
IR (FTIR): 3426 (OH); 3002 (C-H_{Ar}); 2927/2842 (C-H_{Alif}); 1614 (C=N); 1475 (C=C); 1219 (C-O) cm^{-1}.

UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 255,26 (5,64), 323,15 (5,45).

HRMS (ESI) para $C_{26}H_{43}NO$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 385,6 encontrado 385,1.

4.3.5 Síntesis de 4-etoxi-2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L6**)

Se masaron 1-(5-etoxi-2-hidroxifenil) etan-1-ona (1,80 gramos; 0,010 mol), con oleiamina (3,20 gramos, 0,012 mol) y se disolvieron en tolueno con ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark y 50 mL de tolueno durante toda la noche. Luego se removieron todos los volátiles de la mezcla en un rotavapor. Finalmente, el material resultante se lavó con hexano frío (25 mL) obteniendo un semi sólido de color amarillo. Rendimiento 70% (2,98 g) Esquema 18 y/o Anexo **L6**.



Esquema 18: Síntesis de imino-fenol **L6**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 16,04 (s, 1H, OH); 7,76 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7,8 Hz, 1H, $H_{6'}$); 7,19 (d, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 1H, $H_{5'}$); 7,04 (d, $^{3}J_{HH}$ = 4,8 Hz, 1H, H_6); 6,91 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 9,2, 3,2, Hz, 1H, H_5); 6,86 (s, 1H, H_3); 6,84 (s, 1H, $H_{3'}$); 5,34 (m, 2H, H_{13}); 3,98 (q, $^{3}J_{HH}$ = 6,8 Hz, 2H, H_{15}); 3,53 (m, 2H, H_9); 2,29 (s, 3H, H_8); 2,01 (m, 4H, H_{12}); 1,74 (m, 2H, H_{10}); 1,52–1,16 (m, 25H, $H_{11,16}$); 0,87 ppm (m, 3H, H_{14}).

^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, C_6D_6, 297 K): δ = 170,5 (C_7); 158.4 (C_1); 149,9 (C_4); 129,9 (C_{11}); 129,8 (C_{11}); 119,9 (C_2); 119,1 (C_5); 119,0 (C_3); 113,7 (C_6); 65,6 (C_{15}); 49,4 (C_9); 31,9–22,7 ($C_{10,11,12}$); 15,0 (C_{16}); 14,2 (C_{14}); 14,1 ppm (C_8).

IR (FTIR): 3520 (OH); 3047 (C-H_{Ar}); 2917/2861 (C-H_{Alif}); 1618 (C=N); 1461 (C=C); 1294 (C-O) cm^{-1}.

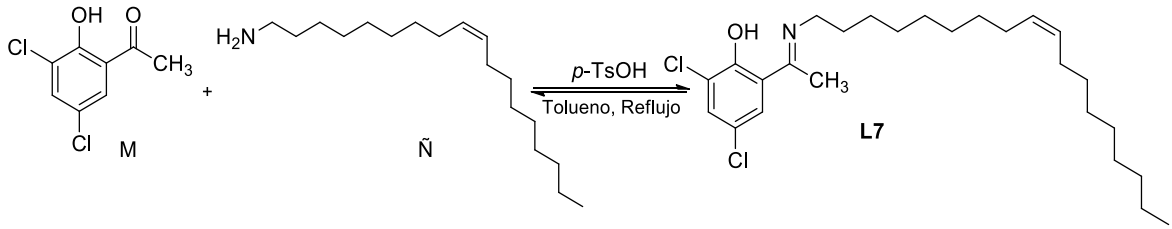
UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 222.47 (5,78); 254,27 (5,27); 350,12 (5,04).

HRMS (ESI) para $C_{28}H_{47}NO_2$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 429,7 encontrado 429,1.

4.3.7 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)naftalen-1-ol (**L7**)

Se masaron 1-(3,5-dicloro-2-hidroxifenil) etan-1-ona (1,0 gramos; 0,01 mol), con oleiamina (3,21 gramos; 0,012 mol) y se disolvieron en tolueno con ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g;

0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark y 50 mL de tolueno durante toda la noche. Luego se removieron todos los volátiles de la mezcla en un rotavapor. Finalmente, el material resultante se lavó con hexano frío (25 mL) obteniendo un semi sólido de color amarillo. Rendimiento 70% (3,18 g) Esquema 19 y/o Anexo **L7**.



Esquema 19: Síntesis de imino-fenol **L7**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 17,73 (s, 1H, OH); 7,40 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2,4 Hz, 1H, H_5); 7,32 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2,8 Hz, 1H, H_3); 5,34 (m, 2H, H_{13}); 3,57 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6,8 Hz, 2H, H_9); 2,39 (s, 3H, H_8); 2,01 (m, 4H, H_{12}); 1,77 (m, 2H, H_{10}); 1,25 (brs, 22H, H_{11}); 0,86 ppm (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,2 Hz, 3H, H_{14}). **^{13}C{^{1}H} RMN** (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 171,1 (C_7); 164,8 (C_1); 141,3 ($C_{4,6}$); 140,7 ($C_{4,6}$); 132,2 (C_5); 130,0 (C_{13}); 129,7 (C_{13}); 126,1 (C_3); 117,8 (C_2); 47,3 (C_9); 31,9–22,7 ($C_{10,11,12}$); 14,4 (C_8); 14,1 ppm (C_{14}).

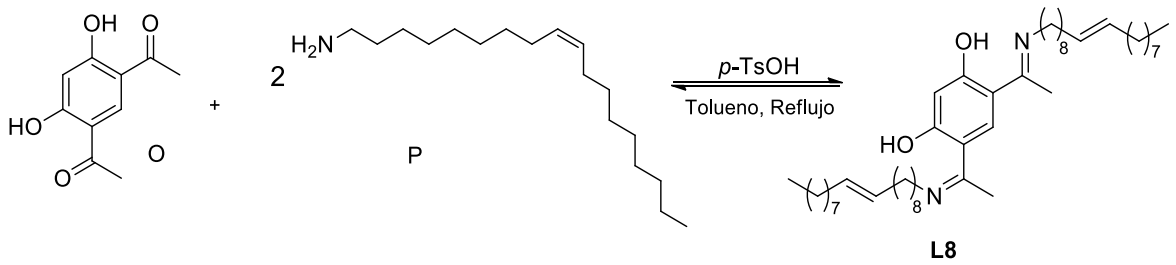
IR (FTIR): 3493 (OH); 3065 (C-H_{Ar}); 2927/2853 (C-H_{Alif}); 1618 (C=N); 1470 (C=C); 1228/1173 (C-O) cm^{-1}.

UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 197,12 (5,74); 224,02 (5,72); 257,32 (5,13), 338,24 (4,85).

HRMS (ESI) for $C_{26}H_{41}Cl_2NO_2$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 454,5, encontrado 455,1.

4.3.8 Síntesis de 4,6-bis((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)benceno-1,3-diol (**L8**)

Se masaron 1,1'-(4,6-dihidroxi-1,3-fenileno)bis(etan-1-ona) (2,0 gramos; 0,010 mol), con oleiamina (5,61 gramos; 0,021 mol) y se disolvieron en tolueno con ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark y 50 mL de tolueno durante toda la noche. Luego se removieron todos los volátiles de la mezcla en un rotavapor. Finalmente, el compuesto resultante se lavó con hexano frío (25 mL) obteniendo un semi sólido de color amarillo. Rendimiento 70% (4,82 g) Esquema 20 y/o Anexo **L8**.



Esquema 20: Síntesis de imino-fenol **L8**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 17,31 (s, 1H, OH); 7,56 (s, 1H, H_3); 6,10 (s, 1H, H_5); 5,32 (m, 4H, H_{13}); 3,45 (t, $^{3}J_{HH}$ = 7,0 Hz, 4H, H_9); 2,29 (s, 6H, H_8), 2,00 (m, 8H, H_{12}); 1,69 (m, 4H, H_{10}); 1,24 (brs, 44, H_{11}); 0,86 ppm (t, $^{3}J_{HH}$ = 6,8 Hz, 3H, H_{14}).

^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 173,7 (C_7); 171,3 (C_1), 131,7 (C_3); 129,9 (C_{13}); 129,7 (C_{13}); 110,4 (C_2), 106,9 (C_2); 47,0 (C_9); 31,6–22,6 ($C_{10,11,12}$); 14,1 (C_1); 13,7 ppm (C_8).

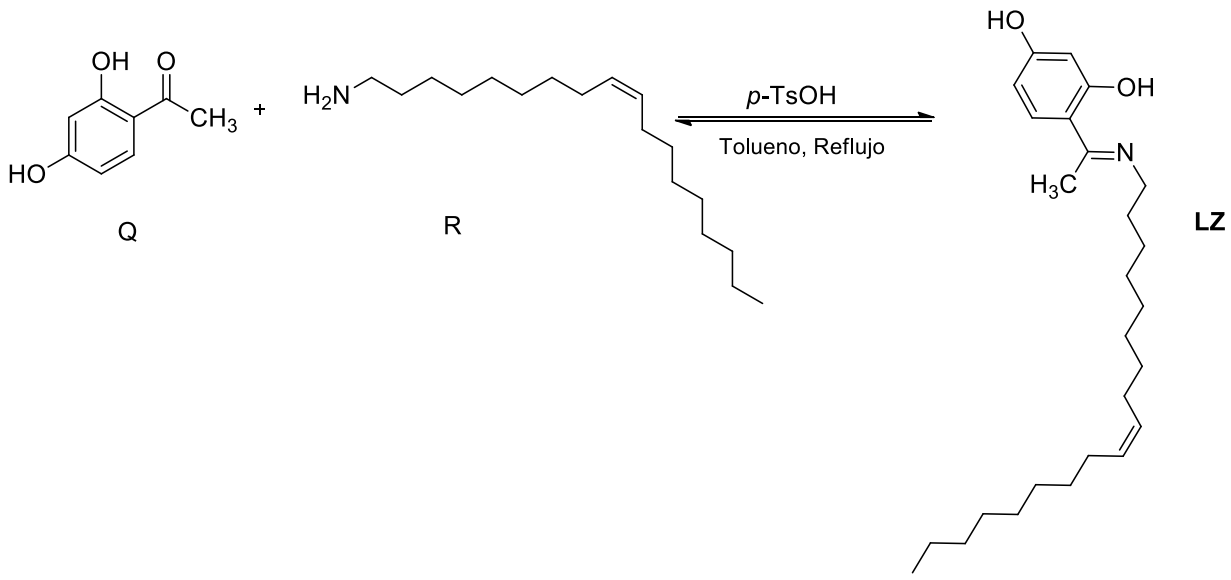
IR (FTIR): 3474 (OH); 3019 (C-H_{Ar}); 2927/2843 (C-H_{Alif}); 09C=N); 1470 (C=C); 1294 (C-O) cm^{-1}.

UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 226,25 (5,25); 261,14 (5,80); 335,12 (5,28); 390,30 (4,51).

HRMS (ESI) for $C_{46}H_{80}N_2O_2$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 693,2 encontrado 693,2.

4.3.9 Síntesis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)naftalen-1-ol (**LZ**)

Se masaron 1-(2,4-dihidroxifenil)etan-1-ona (1,52 gramos; 0,01mol) con oleiamina (3,21 g; 0,012 mol) y se disolvieron en tolueno con ácido *p*-tosílico(*p*-TsOH) (0,017 g; 0,1 mmol). La mezcla se dejó en un sistema de reflujo con una trampa de Dean−Stark y 50 mL de tolueno durante toda la noche. Luego la reacción se retiró del sistema de reflujo y a medida que comenzó a disminuir la temperatura observó un precipitado el cual se recupera a través de una filtración simple y fue lavado con tolueno. El sólido se seca bajo vació. Obteniendo semisólido café. Rendimiento: 72% (2,77 g) Esquema 21 y/o Anexo **LZ**.



Esquema 21: Síntesis de imino-difenol **LZ**.

^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 16,94 (s, 1H, OH_a); 9,70 (s, 1H, OH_b); 7,38 (d, $^{3}J_{HH}$ = 8,8 Hz, 1H, H_3); 6,08 (dd, $^{3}J_{HH}$ = 8,8; 2,4 Hz, 1H, H_4); 6,01 (d, $^{3}J_{HH}$ = 2,4 Hz, 1H, H_6); 5,33 (brs, 2H, H_{13}); 3,47 (t, $^{3}J_{HH}$ = 6.8 Hz, 2H, H_9); 2,28 (s, 3H, H_8); 1,98 (m, 4H, H_{12}); 1,61 (m, 2H, H_{10}), 1,25 (brs, 22H, H_{11}); 0,84 ppm (t, $^{3}J_{HH}$ = 6,8 Hz, 3H, H_{14})

^{13}C{^{1}H} RMN (100 MHz, $CDCl_3$, 297 K): δ = 172,0 (C_7); 170,7 (C_5); 162,5 (C_1); 130,8 (C_3); 130,1 (C_{13}); 111,3 (C_2); 105,5 (C_4); 104,4 (C_6); 46,8 (C_9); 31,8–22.5 ($C_{10,11,12}$); 14,4 (C_{14}); 14,3 ppm (C_8).

IR (FTIR): 3343 (OH), 3008 (C-H_{Ar}), 2918/2838 (C-$H_{Alif)}$, 1633 (C=N), 1446 (C=C), 1213 (C-O) cm^{-1}.

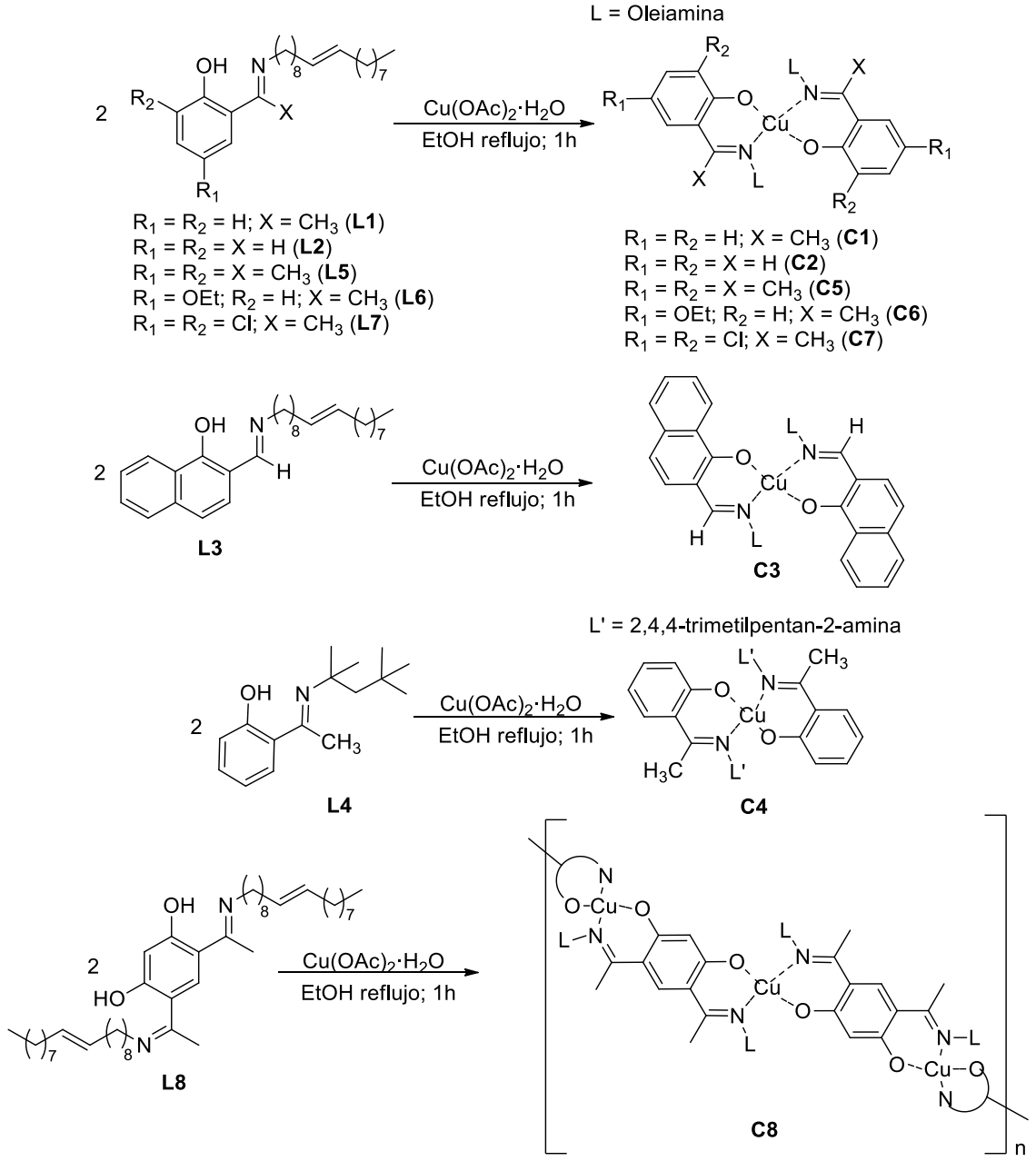
UV/Vis en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 255 (5,74); 319 (5,41).

HRMS (ESI) para $C_{25}H_{41}NO$ $[M + H]^+$: m/z calcd. 371,6; encontrado 371,1.

4.4 Síntesis de complejos a partir de ligando del tipo imino fenoles[81]

Con los ligandos imino-fenol sintetizados **L1–L8**, se procedió al estudio de su capacidad como extractante de cobre a través de la preparación de complejos de cobre (II) **C1**–**C8**. Los complejos fueron preparados vía reacción de protonólisis de los ligandos precursores **L1**–**L8** con $Cu(OAc)_2{\cdot}H_2O$ en una relación molar 2:1 (Esquema 22). La reacción fue llevada a cabo en un sistema de reflujo que contenía 30 mL de etanol durante 1 hora, excepto para la reacción con ligando **L4**, el cual se dejó durante toda la noche, el crudo obtenido fue

lavado con éter dietílico para eliminar el probable exceso de ligando. Complejos **C1**–**C8** fueron obtenidos en buenos rendimientos (≥ 70%) como aceites negros. Para el caso de la reacción con **L4** se le adicionó 0,1 mL de trietilamina $(CH_3CH_2)_3N$.



Esquema 22: Síntesis de complejos **C1**–**C8**.

4.4.1 Caracterización de complejos

4.4.1.1 Complejo [Cu{o(O-C_6H_4)-C(CH_3)=N(C_9H_{18}=C_9H_{18})}$_2$] (**C1**)

IR (FTIR): 3032 (C-H_{Ar}); 2923/2846 (C-H_{Alif}); 1608 (C=N); 1439 (C=C); 1221 (C-O) cm^{-1} **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 257,27 (5,36); 294,68 324,46 (5,27). Rendimiento: 70 % (0,30 g) ver Anexo **C1**.

4.4.1.2 Complejo [Cu{o(O-C_6H_4)-CH=N(C_9H_{18}=C_9H_{18})}$_2$] (**C2**)

IR (FTIR): 2953/2859 (C-H_{Alif}); 1628 (C=N); 1461 (C=C); 1189 (C-O) cm^{-1} **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 253,25 (5,67); 304,32 (5,42); 369,91 (5,41). Rendimiento: 73 % (0,40 g) ver Anexo **C2**. A.E. Calculado para $C_{50}H_{80}CuN_2O_2$ (803,55): C; 74,82; H; 10,38; N; 3,36. encontrado: C; 73,06; N; 10,43; H; 3,17.

4.4.1.3 Complejo [Cu{o(O-C_6H_4)-C(CH_3)=N(C_9H_{18}=C_9H_{18})}$_2$] (**C3**)

IR (FTIR): 3020 (C-H_{Ar}); 2923/2847 (C-H_{Alif}); 1618 (C=N); 1447 (C=C); 1212 (C-O) cm^{-1} **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 232,7 (5,98); 259,9, 310,05 (5.7); 363,3 (5,16); 399,39 (5,0). Rendimiento: 75 % (0,27) ver Anexo **C3**.

4.4.1.4 Complejo [Cu{o(O-C_6H_4)-C(CH_3)=N($C(CH_3)_2C(CH_3)_2$}$_2$] (**C4**)

IR (FTIR): 3030 (C-H_{Ar}); 2970 (C-H_{Alif}); 1614 (C=N); 1424 (C=C); 1212 (C-O) cm^{-1}; **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 218,76 (5,85); 253,6 (0,291); 261,7 324,4 (5,18) Rendimiento: 79 % (0,39 g) ver Anexo **C4**.

4.4.1.5 Complejo [Cu{(O-C_6H_2)-4,6-CH_3-2-(-C(CH_3)=N($C(CH_3)_2C(CH_3)_2$)}$_2$] (**C5**)

IR (FTIR): 3195 (C-H_{Ar}); 2927/2843 (C-H_{Alif}); 1655 (C=N); 1461 (C=C); 1294 (C-O) cm^{-1} **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 221,75 (5,54); 263,21 (5,05); 282,36 (4,99); 342,23 (4,67) Rendimiento: 81 % (0,37 g) ver Anexo **C5**.

4.4.1.6 Complejo [Cu{(O-C_6H_3)-4-OCH_3-2-(C(CH_3)=N($C(CH_3)_2C(CH_3)_2$)}$_2$] (**C6**)

IR (FTIR): 3232 (C-H_{Ar}); 2939/2853 (C-H_{Alif}); 1733 (C=N); 1464 (C=C); 1280 (C-O) cm^{-1}; **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 221,37 (5,79); 255,27 (5,35); 280,52 (4,97); 354,24(5,08) Rendimiento: 78 % (0,37 g) ver Anexo **C6.**

.

4.4.1.7 Complejo [Cu{(O-C_6H_2)-4,6-Cl-2-(C(CH_3)=N(C(CH_3)$_2$C(CH_3)$_2$}$_2$] (**C7**)

IR (FTIR): 2970/2853 (C-H_{Alif}); 1599 (C=N); 1451 (C=C); 1238 (C-O) cm^{-1} **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 193,79 (5,80), 224,36 (5,68); 260,33 (5,20); 348,27 (4,84) Rendimiento: 76 % (0,37 g) ver Anexo **C7.**

4.4.1.8 Complejo [Cu_2}(1,3-O-(C_6H_2)-4,6-(C(CH_3)=N(C(CH_3)$_2$C(CH_3))$_2$}$_2$]$_n$ (**C8**)

IR (FTIR): 3456 (O-H); 2927/2853 (C-H_{Alif}); 1599 (C=N); 1451 (C=C); 1238 (C-O) cm^{-1}; **UV/Vis** en solución de hexano 1×10^{-6} mol/L, λmax, nm (log ε): 260,21 (5,77); 284,74 (5,73); 381,25 (5,30) Rendimiento: 79 % (6,18 g) ver Anexo **C8**.

4.5 Procedimiento y condiciones generales de extracción por solvente Cu(II)

4.5.1 Preparación de soluciones

Fase acuosa de carga

Se preparó una disolución de electrolito empobrecido con una concentración de 10 g/L de Cu(II) y 4 g/L de H_2SO_4. Se disolvieron 39,29 g de $CuSO_4 \cdot H_2O$ en H_2O destilada (0,16 M de Cu(II), a dicha disolución se le adiciona H_2SO_4 hasta alcanzar pH determinados (1,8 /3,0/4,5) según corresponda.

Fase orgánica

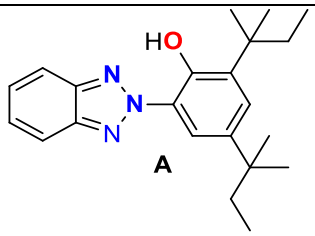
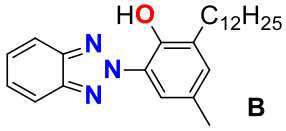
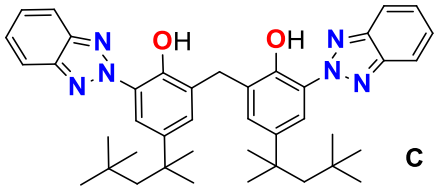
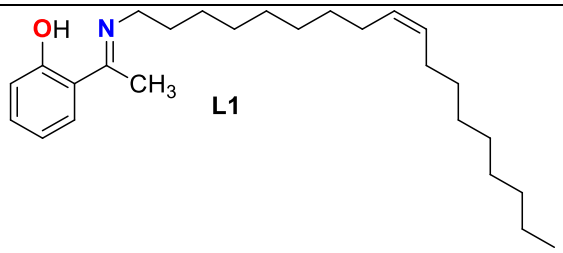
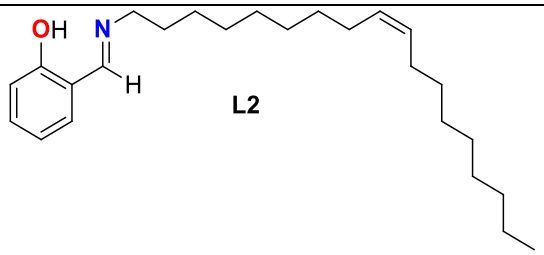
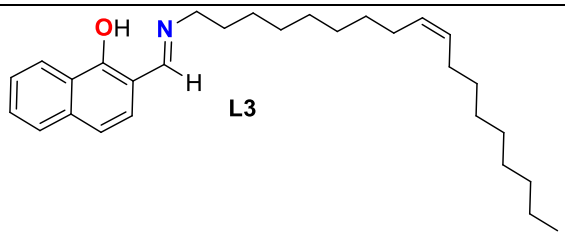
En primera instancia se analizó la solubilidad del compuesto orgánico con solvente orgánico Escaid a temperatura ambiente y luego se aplicó temperatura en el caso de ser necesario (hasta 50°C).

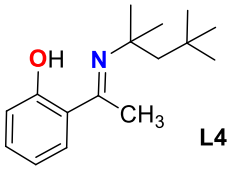
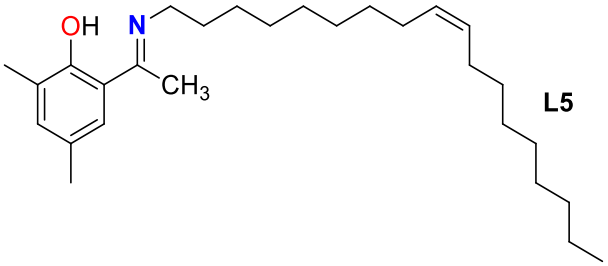
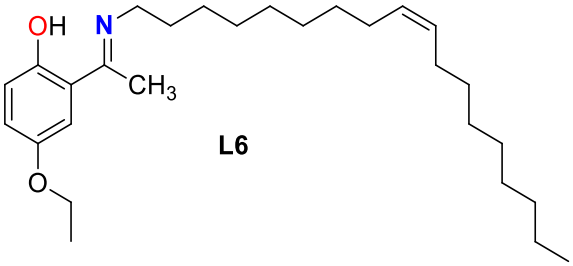
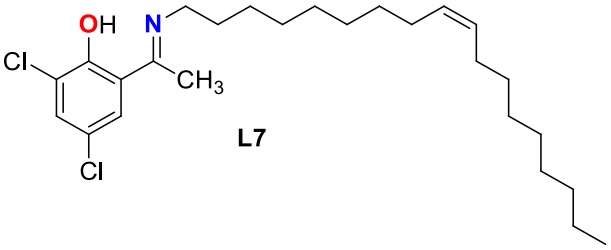
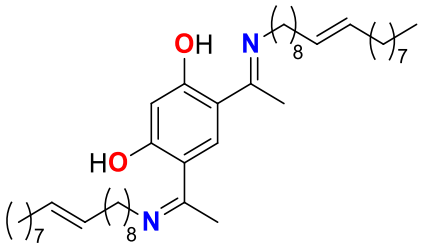
Todas las fases orgánicas debieron contener el extractante (LIX 84IC, comerciales **LA**, **LB** o **LC**, y sintetizados **L1–L8** y **LZ**) en un disolvente orgánico en este caso Escaid (mezcla de hidrocarburos). La concentración de la disolución fue del 5% v/v (5 mL de extractante en 100 mL de disolución).

Reactivos orgánicos utilizados para preparar fases orgánicas se dividen en dos (Tabla 5):

a) Reactivos comerciales (no utilizados como extractantes)
b) Reactivos sintetizados

Tabla 5: Ligandos utilizados para pruebas de carga-descarga de Cu(II).

Reactivos		
	Nombre	Estructura Química
Comerciales	2-(2H-Benzotriazol-2-il)-4,6-di-tert-pentilfenol	 **A**
	2-(2H-Benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol	 **B**
	6,6'-metilenebis(2-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-(2,4,4-trimetilpentan-2-yl)fenol)	 **C**
Sintetizados	2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol	 **L1**
	2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)fenol	 **L2**
	2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)naftalen-1-ol	 **L3**

	(E)-2-(1-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)imino)etil)fenol	 L4
	2,4-dimetil-6-((E)-1-((Z)-octadec-9-en-1-ilimino)etil)fenol	 L5
	4-etoxi-2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol	 L6
	2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)naftalen-1-ol	 L7
	4,6-bis((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)benceno-1,3-diol	 L8

Fase acuosa de descarga

Disolución acuosa de H_2SO_4 que alcanza valores de pH de 1,8 ó 3,0. Se prepara en un matraz de aforo de 1 L al cual se le adiciona 85 ó 40 mL, respectivamente de H_2SO_4 y se completa hasta el aforo con agua destilada. El ácido se debe diluir previamente en un vaso de precipitado que previamente esté bajo condiciones frío (hielo por fuera).

Fase acuosa de carga para análisis de competitividad

Se prepararon 4 disoluciones con diferentes iones metálicos divalentes Cu(II), Co(II), Ni(II) y Mn(II), con igual concentración de iones y el mismo pH, como se detalla a continuación:

Disolución 1: 0,16 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a pH=4,5
Disolución 2: 0,16 M $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ a pH=4,5
Disolución 3: 0,16 M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ a pH=4,5
Disolución 4: 0,16 M $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ a pH=4,5

Fase acuosa de carga para análisis de selectividad

Se preparó una única disolución que contenía todos los iones divalentes en un mismo vial, 0,16 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; 0,17 M $CoSO_4 \cdot 7H_2O$; 0,17 M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ y 0,18 M $MnSO_4 \cdot H_2O$ a pH=4,5

4.5.2 Procedimiento de carga (coordinación) de Cu(II)

Todos los estudios de extracción por solvente (cargas) fueron llevados a cabo controlando la temperatura (25±1 ó 50±1 °C) por triplicado. En viales de 20 mL que contienen previamente barras de agitación se adicionan volúmenes idénticos (2,0 mL) de soluciones acuosas que de concentración 0,16 M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (fase acuosa) a valores a pH=3,0 o 4,5 y volumen de fase orgánica (Escaid y extractante **LA**, **LB**, **LC**, **L1–L8**) que cumplan con una relación molar de Cu/Ligando 1:2, luego se les coloca parafilm y la tapa para asegurar un sistema cerrado sin evaporación de solvente. Las muestras de viales fueron agitadas a 400 rpm por 60–180 minutos. Finalmente la fase acuosa es separada de la orgánica por pipeta Pasteur, y se calculó el % de Cu(II) extraído, a través de resultados de absorción atómica los cuales son incorporados en la siguiente ecuación (Ec. 6).[82]

$$\%C = \frac{M(II)_{ac,0} - M(II)_{ac,1}}{M(II)_{ac,0}} x100\% \quad \text{(Ec.6)}$$

% C = Porcentaje de carga o extracción
$M(II)_{ac,0}$ = concentración inicial (g/L) del metal divalente en el acuoso
$M(II)_{ac,1}$ = concentración final (g/L) (después de la extracción) del metal divalente en el acuoso

4.5.3 Procedimiento de descarga (descoordinación) de Cu(II)

Descarga de Cu(II) fue llevada a cabo por triplicado empleando fases orgánicas cargadas previamente, las cuales se ponen en contacto con disoluciones de ácido sulfúrico cuyas concentraciones son de 8,0 x 10^{-3} M H_2SO_4 (pH=1,8) para ligando **L8** y 0,5 x 10^{-3} M H_2SO_4 (pH=3,0) para ligandos **L1**, **L5**–**L7**. Los viales (20 mL) fueron perfectamente cerrados y agitados durante 60 minutos a 50 ºC. Después de este periodo, la fase acuosa fue colectada y determinado el % de carga de Cu(II) descargado, utilizando espectrofotómetro de absorción atómica y la siguiente ecuación (Ec. 7).[82]

$$\%D = \frac{M(II)_{ac,2}}{\%C} x100\% \text{ (Ec.7)}$$

% D = Porcentaje de descarga

% C = Porcentaje de carga o extracción

$M(II)_{ac,2}$ = concentración final (g/L) (después de la re-extracción o descarga) del metal bivalente en el acuoso

4.5.4 Procedimiento y condiciones de competitividad y selectividad de extracción por solvente (carga-descarga) de metales divalentes Cu(II), Co (II), Ni (II) y Mn (II)

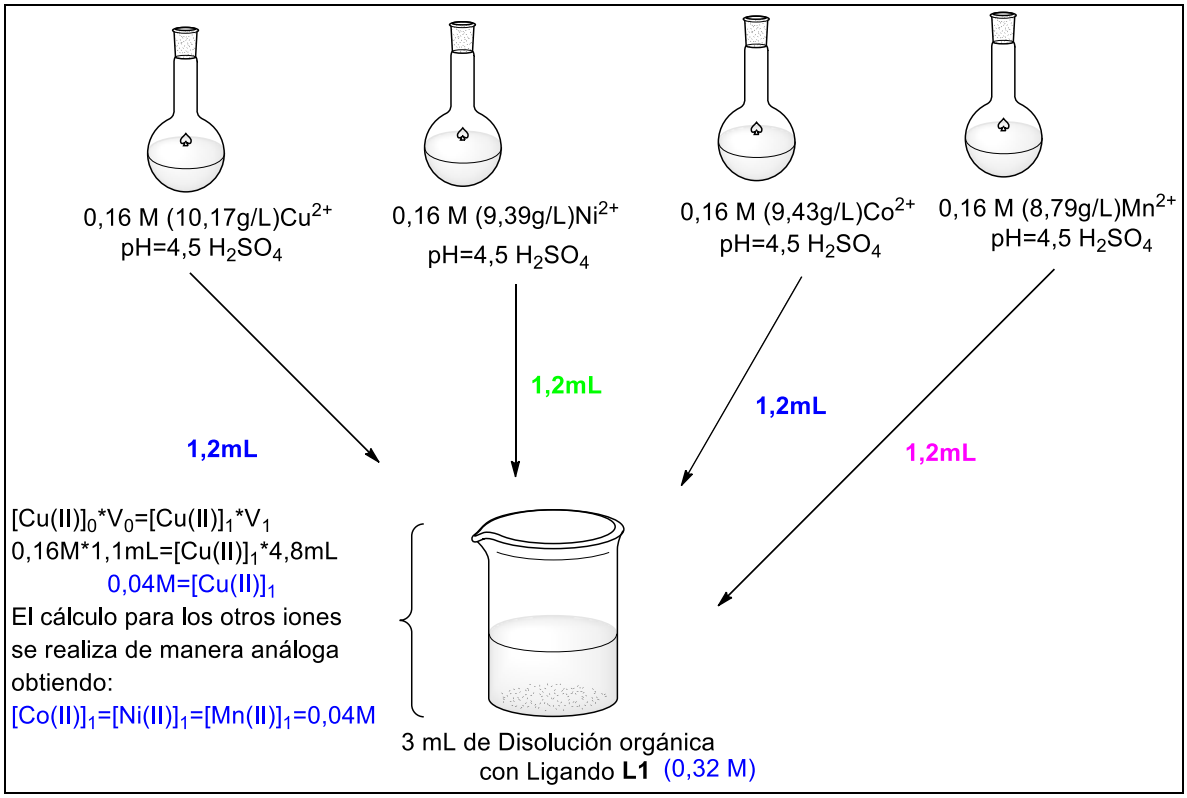
4.5.4.1 Procedimiento general de carga para estudios de competitividad:

Fueron tomados 4 viales de 20 mL a los cuales se les añadió la disolución orgánica la que contiene ligando **L8** 0,32 M más solvente Escaid (5% v/v). Se adiciona al primer vial el volumen respectivo de disolución 1 que contiene iones de Cu(II), en el segundo vial que también contenía previamente la disolución orgánica se adiciona el volumen respectivo de la disolución acuosa 2 que contiene iones Co(II), se repite la experiencia con Ni(II) y Mn(II). Los volúmenes de la fase acuosa añadidos correspondieron a la cantidad necesaria para cumplir con relaciones estequiométricas 2/1 de ligando/ion metálico, respectivamente. Luego, se colocó en cada vial una barra de agitación magnética, se cerraron y se agitan durante 5 minutos. Este experimento se repitió 3 veces más, con la diferencia que se agitó durante 30, 60 y 180 minutos, respectivamente. Cabe señalar además que cada experimento fue realizado por triplicado.

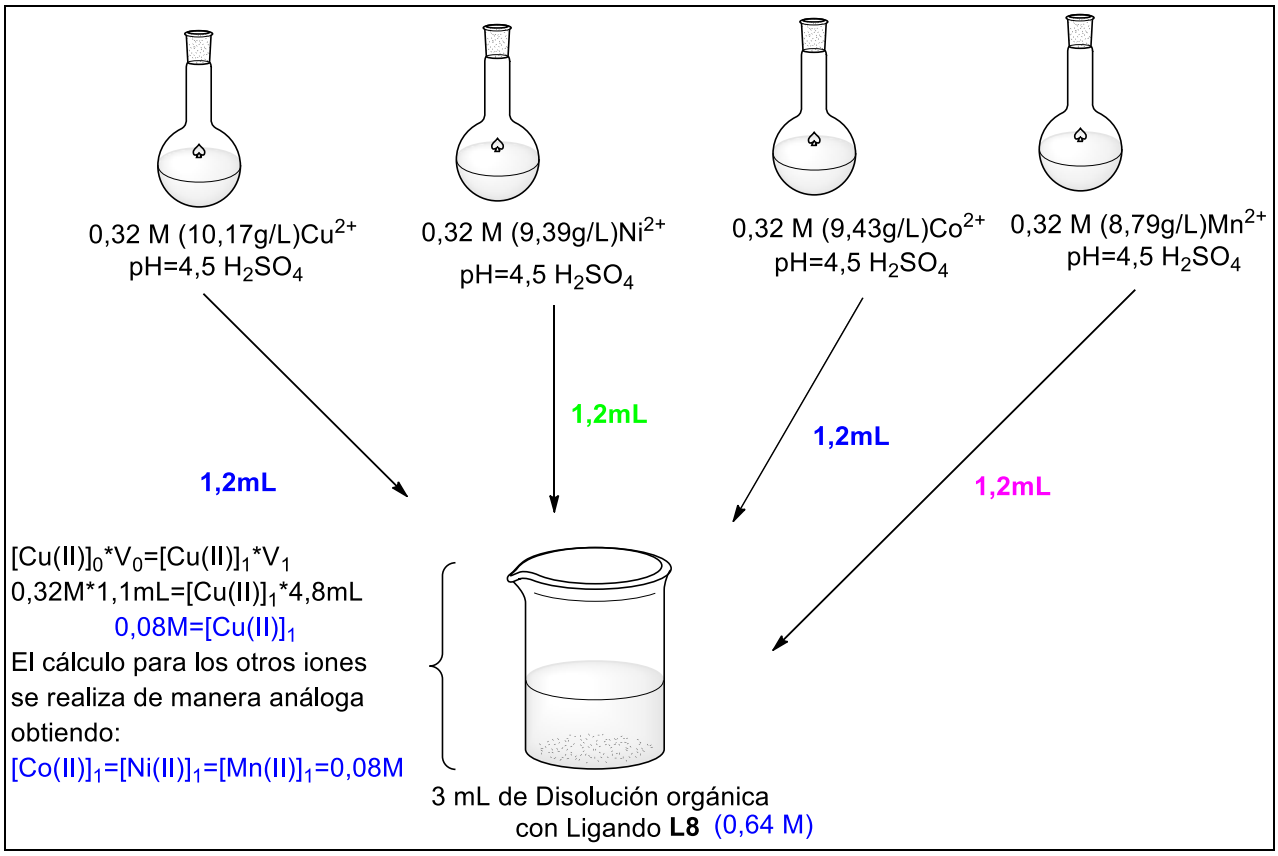
4.5.4.2 Procedimiento general de carga/descarga para los estudios de selectividad:

4.5.4.2.1 Selectividad carga

El siguiente procedimiento se realizó para los ligandos **L1** y **L8**. En un vial se adicionó la disolución orgánica que contenía **L1** 0,32 y solvente Escaid (5% v/v). Luego, se adicionó 1,2 mL de cada disolución que contenía iones divalentes, disolución de Cu(II), disolución de Ni(II), otra con Co(II) y finalmente otra que contenía Mn(II), dando un volumen total de 4,8 mL, al adicionar 1,2 mL de cada disolución se añadió una concentración igual a 0,04M de cada ión, dando un total de 0,16 M de concentración de iones, resultando una relación molar ligando(orgánico)/iones (acuosa) igual a 2/1 (0,32 M *versus* 0,16 M) ver Esquema 23. Se agita durante 60 min a 400 rpm a una temperatura de 25 °C. Finalmente, se realiza una extracción discontinua donde la fase orgánica se separa de la fase acuosa, ésta última fase se analizó por absorción atómica y se determinó el porcentaje de carga de cada metal. Cabe señalar que se realiza el mismo procedimiento para **L8** con diferentes concentraciones, estequiometría orgánico/acuoso 2/1 y 1/1 respectivamente ver Esquema 24 y anexo E_L8.



Esquema 23: Experimentos de selectividad de carga de iones metálicos tales como Cu(II), Ni (II), Mn (II) y Co(II) para **L1** estequiometria orgánico/acuosa 1/1.



Esquema 24: Experimentos de selectividad de carga de iones metálicos tales como Cu(II), Ni (II), Mn (II) y Co(II) para **L8** estequiometria orgánico/acuosa 2/1.

4.5.4.2.2 Selectividad descarga

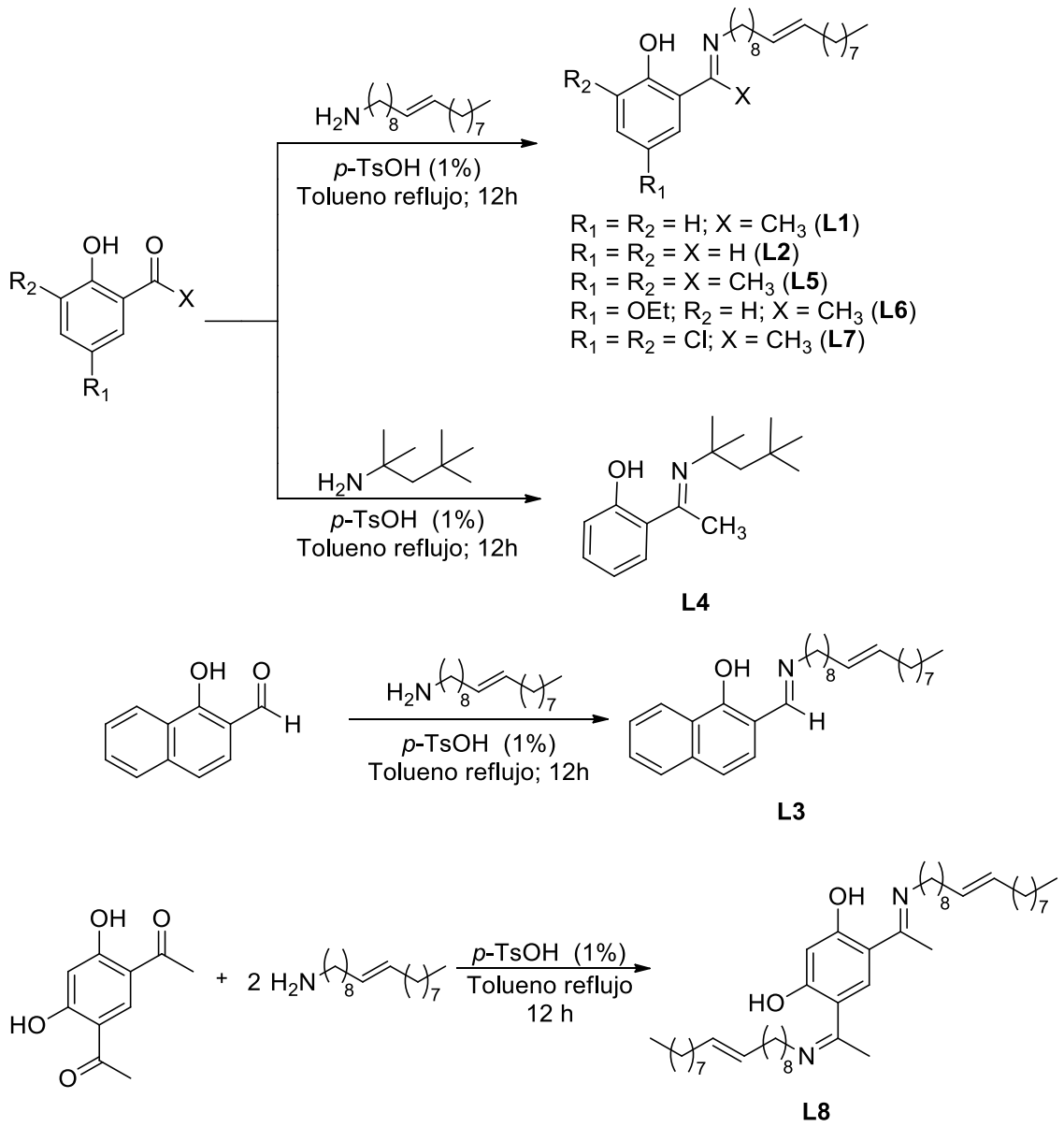
Este proceso de descarga se realizó de forma similar a las descargas de Cu(II) con la diferencia de que las descargas realizadas para **L1** se utilizó una disolución de ácido sulfúrico a pH=3,0 ($5,0 \times 10^{-3}$ M) y para el caso de disoluciones cargadas con **L8** la descarga se realizó con disolución de ácido sulfúrico a pH=1,8 ($8,0 \times 10^{-3}$ M) H_2SO_4. Se determina el % de descarga de Cu(II), Co(II), Ni(II) y Mn(II) a través de absorción atómica.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIONES

5. Resultados y discusión.

5.1 Síntesis y caracterización de ligandos del tipo imino-fenol

La síntesis de nuevos ligandos del tipo imino-fenol **L1–L8** fueron llevados a cabo por reacción de los correspondientes derivados de hidroxi-cetona o hidroxi**-**aldehido con oleiamina (**L1–L3, L5–L7** y **LZ**) o con 2,4,4-trimetil-2-pentanamina (**L4**) (Esquema 25). Estas reacciones se llevan a cabo con sistema de reflujo con Dean-Stark utilizando tolueno como solvente en presencia de ácido p-toluensulfonico monohidratado (1%) durante toda la noche. Los rendimientos obtenidos fueron de alrededor de 60–75%. Sin embargo, también se obtuvieron rendimientos (30–40%) con ligandos **L3** y **L4**, ya que fueron purificados a través de columna cromatográfica con una mezcla de solventes éter/acetato en una relación 6,5/3,5. Por otro lado, la obtención de ligando **L8** se llevó a cabo utilizando el mismo procedimiento anterior, pero con dos equivalentes de oleiamina y un equivalente de 1,1'-(4,6-dihidroxi-1,3-enileno)bis(etanona). La caracterización de todos los ligandos sintetizados fue llevada a cabo utilizando métodos de espectroscopia RMN (^{1}H MRN, ^{13}C RMN), FT–IR y UV. Debido al tamaño de las cadenas hidrocarbonadas presentes en los ligandos, no fue posible un reordenamiento espacial adecuado de la molécula, para la obtención de monocristales.



Esquema 25: Síntesis de ligandos **L1–L8**.

En la Tabla 6 y 7 se resumen las principales señales (bandas) características de los ligandos sintetizados, tales como, ^{1}H-RMN, ^{13}C-RMN, FT-IR, UV y HRMS. Todos los ligandos sintetizados presentan átomos susceptibles a la formación de puentes de hidrógeno, grupo fenol (O–H) y grupo imínico (C=N-R), base de Schiff, en posiciones *orto* respectivamente, esta cercanía es importante de destacar porque provoca variaciones estructurales significativas comparada con derivados monosustituidos (solo grupo alcohol o imínico) que se reflejan en la estructura electrónica, y por lo tanto en las propiedades espectroscópicas. Estas interacciones puentes de hidrógeno intramoleculares y deslocalizaciones

multicéntricas (debido al anillo aromático) origina la interacción de puente hidrógeno asistido por resonancia (RAHB).[83]

Tabla 6: Señales características de cada ligando sintetizado **L1**–**L4** y **LZ**. (ent = entorno a la seña, señal promedio).

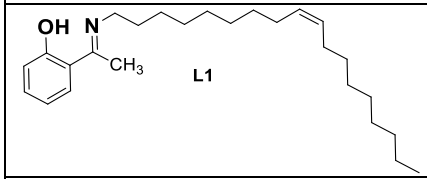
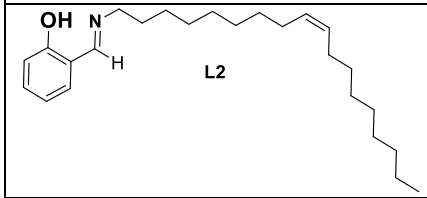
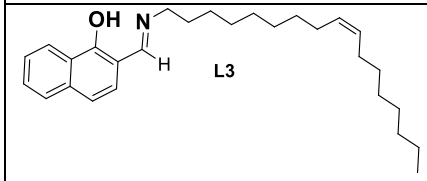
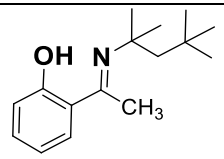
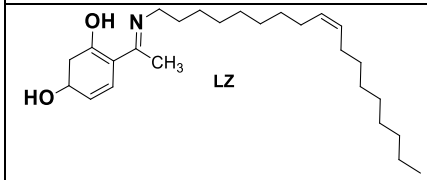
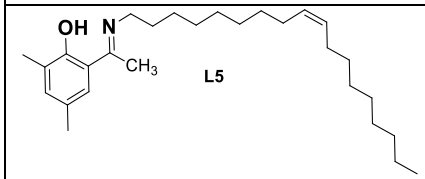
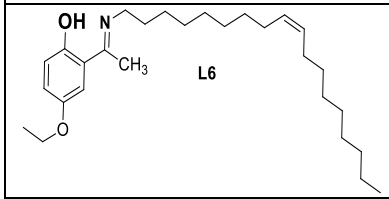
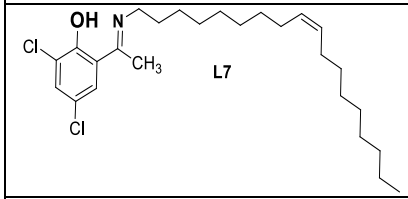
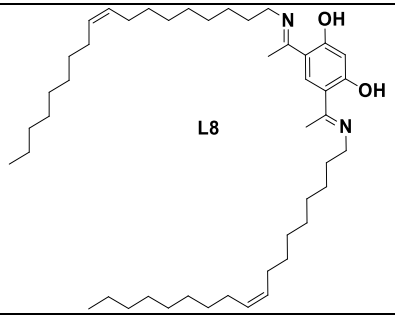
Ligando	^{1}H-RMN (ppm)a	^{13}C-RMN (ppm)a	FT-IR	UV/ HRMS
 L1	Ph-**OH** 16,82 **H-Ar** 7,44/ 7,23/6,87/6,68 **H**-C=C 5,31 **H-Alifáticos** 3,50/2,29 /1,71/1,23/0,85 C**H$_3$**-C=N 1,97	**C**=N 171,40 **C**-OH 165,50 **C-Ar** 132,62/127,9/117,02 **C=C** 129,9/129,8 **C-Alifáticos** 48,8, 31,2-27,2$_{ent}$, 27,40, 22,7, 14,1	3426 (OH), 3002 (C-H$_{Ar}$), 2927/2842 (C-H$_{Alif}$), 1614 (C=N), 1475 (C=C), 1219 (C-O) cm^{-1}	UV: 255,26 (5,64) /323,15 (5,45 m/z calcd. 385,6; exp. 385,1.
 L2	Ph-**OH** 13,67 **H**-C=N 8,32 **H-Ar** 7,29/7,21/6,95/6,86 **H**-C=C 5,35 **H-Alifáticos** 3,58 /2,02 /1,69 /1,26/0,88	**C**=N 164,4 **C**-OH 161,4 **C-Ar** 132,0/125,9/118,8/ 118,4/117,1 **C=C** 130,0**-**129,58 **C-Alifáticos** 59,7/31,9-22,7$_{ent}$, 14,2$_{ent}$	3390 (OH), 3131 (C-H$_{Ar}$), 2927/2859 (C-H$_{Alif)}$, 1628 (C=N), 1461 (C=C), 1189 (C-O) cm^{-1}	UV: 255,3 (5,64), 323.2 (5,45). m/z calcd. 371,6; exp. 371,1.
 L3	Ph-**OH** 14,30 **H**-C=N 8,57 **H-Ar** 7,74/7,57/7,50/7,33/ 7,13/6,82 **H**-C=C 5,27 **H-Alifáticos** 3,49/1,92/1,65/1,18/0,8	**C**=N 176,5 **C**-OH 156,4 **C-Ar** 136,4/132,9/128,2/126,9, 125,1/124,4/121,5/116,5/105,3 **C=C**129,0-128.7 **C-Alifáticos** 51,7/29,7-21,6$_{ent}$/13,1	3337 (OH), 3003 (C-H$_{Ar}$), 2906/2886 (C-H$_{Alif}$), 1612 (C=N), 1468 (C=C), 1225 (C-O) cm^{-1}	UV: 231,27 (5,98) 296,3 (5,95) 310,14 (5,16) 356,57 (4,77) m/z calcd. 421,6; exp. 421,1.
 L4	Ph-**OH** 18,05 **H-A**r 7,42/ 7,23/ 6,83/6,56 C**H$_3$**-C=N 2,50 **H-Alifáticos** 1,82/1,55/0,96	**C**=N 170,8 **C**-OH 169,6 **C-Ar** 133,7/127,7/121,3/114,7 **C-Alifáticos** 58,9/54,0/32,0/ 31,6/31,3/17,5	3388 (OH), 3020 (C-H$_{Ar}$), 2925/2867 (C-H$_{Alif}$), 1612 (C=N), 1468 (C=C), 1225 (C-O) cm^{-1}	UV: 219,05 (5,9) 253,74 (5,5) 323,9 (5,19) m/z calcd. 247,4, exp. 247,3.
 LZ	Ph-**OH** 16,94/9,70 **H-Ar** 7,38/6,08/6,01 **H**-C=C 5,33 **H-Alifáticos** 3,47 / 2,28 / 1,98 /1,61 / 1,25 / 0,84	**C**=N 170,7 **C**-OH 162,5/ 161,99 **C-Ar** 105,5/104,4, **C=C**130,8/ 130,1 **C-Alifáticos** 46,8/31.8-22,5$_{ent}$/14,4/14,3	3343 (OH), 3008 (C-H$_{Ar}$), 2918/2838 (C-H$_{Alif)}$, 1633 (C=N), 1446 (C=C), 1213 (C-O) cm^{-1}	UV: 255 (5,74), 319 (5.41). m/z calcd. 371,6, exp. 371,1.

Tabla 7: Señales características de cada ligando sintetizado **L5**–**L8**.

Ligando	^{1}H-RMN (ppm)a	^{13}C-RMN (ppm)a	FT-IR	UV/ HRMS
 L5	Ph-**OH** 16,84 **H-Ar** 7,14/ 7,01 **H**-C=C 5,36 **H-Alifáticos** 3,52/2,25/ 2,25/2,02/1,76/1,27/0,89 C**H$_3$**-C=N 2.31	**C**=N171,2 C-OH 161,40 **C-Ar**134,3/127,3/125,3/ 124,57/117,6 **C=C** 130,0/129,8 **C-Alifáticos** 48,9/31,9-27,2/ 22,7/20,7/16,0/14,2	3427 (OH), 3140 (C-H$_{Ar}$), 2927/2853 (C-H$_{Alif}$), 1618 (C=N), 1470 (C=C), 1182 (C-O)	UV: 255,26 (5,64) 323,15 (5,45) m/z calcd. 413,7, exp. 413,2.
 L6	Ph-**OH** 16,04 **H-Ar** 7,76/ 7,19/7,04/6,91/6,86/6,84 **H**-C=C5,34 **H-Alifáticos** 3,98/3,53 /2,29/2,01/1,74/1,52-1.16/0,87 C**H$_3$**-C=N 2.31	**C**=N 170,5 **C**-OH 158,4 **C-Ar** 149,9/119,9/119,1/119,0/113,7/ **C=C** 129,9/129,8 **C-Alifáticos** 65,6/49,40/ 31,9-22,7/ 15,0/14,2/14,1	3520 (OH), 3047 (C-H$_{Ar}$), 2917/2861 (C-H$_{Alif}$), 1618 (C=N), 1461 (C=C), 1294 (C-O)	UV: 255 (5,749) 319 (5,41) m/z calcd. 429,7; exp. 429,1.
 L7	Ph-**OH** 17,73 **H-Ar** 7,40/ 7,32 **H-**C=C 5,34 **H-Alifáticos** 3,57/ 2,01/1,77/1,25/0,86 C**H$_3$**-C=N 2.39	**C**=N 171,1 **C**-OH 164,8 **C-Ar** 141,3/140,7/132,20/ 126,1/117,8 **C=C** 130,0/129,7 **C-Alifáticos** 47,3/31,9-22,77/14,4/14,1	3493 (OH), 3065 (C-H$_{Ar}$), 2927/2853 (C-H$_{Alif}$), 1618 (C=N), 1470 (C=C), 1228 (C-O) cm^{-1}	UV: 231,27 (5,98) 296,3 (5,95) 310,14 (5,16) 356,57 (4,77) m/z calcd. 454,5; exp. 455,1.
 L8	Ph-**OH** 17,31 **H-Ar** 7,56/ 6,10 **H**-C=C 5,32 **H-Alifáticos** 3,45/2,00/1,69/1,24/0,86 C**H$_3$**-C=N 2.29	**C**=N 173,7 **C**-OH 171,3 **C-Ar** 131,7/110,4/106,9 **C=C** 129,90/129,7 **C-Alifáticos** 47,0/ 31,6-22,6/14,1/13,7	3474 (OH), 3019 (C-H$_{Ar}$), 2927/2843 (C-H$_{Alif}$), 1599 (C=N), 1470 (C=C), 1294 (C-O) cm^{-1}	UV: 219,05 (5,9) 253,74 (5,5) 323,9 (5,19) m/z calcd. 693,2; exp. 693,2.

En lo que respecta a los resultados de IR, las bandas pertenecientes al grupo O–H en los distintos ligandos apenas son perceptibles debido al fuerte acoplamiento de estas vibraciones, que son consecuencia de la deslocalización de electrones π a lo largo de la estructura hidrocarbonada conjugada. El aumento de cargas parciales de los heteroátomos (debido a la conjugación de electrones producto de la resonancia) aumenta la capacidad para formar el puente de hidrógeno, el átomo de N aceptaría con mayor facilidad y la capacidad donante O–H también aumenta, lo que conduce a fuertes interacciones puentes de hidrógeno intramoleculares.[84] De esta forma todos los ligandos (**L1**–**L8**) presentaron una débil banda alrededor de los 3429–3277 cm^{-1}, que representaría al grupo O–H (fenólico) próximo al grupo imínico. Aunque, es de destacar que esta débil intensidad no coincide con lo esperado, ya que se esperaría que las bandas características del grupo (O–H) sean bandas muy anchas ubicadas en el rango de 3600–3200 cm^{-1}. La débil banda observada en los ligandos se atribuye al puente de hidrógeno intramolecular presente, el cual muestra un carácter de puente de hidrógeno O–H sino también H–N=C. El ligando **LZ** presenta una banda ancha en 3277 cm^{-1} debido al grupo O–H adicional que presenta como sustituyente, el cual si puede formar puentes de hidrógeno intermoleculares. Las bandas características del grupo amínico C=N se observan en todos los ligandos en rangos de 1633–1605 cm^{-1} y la banda que representa al grupo C–O en el rango 1225–1213 cm^{-1}. Estas dos últimas bandas se destacan, ya que son las que estarán relacionadas directamente con la coordinación O∪N al momento de formar complejos de Cu(II), y serán discutidas más adelante con mayor profundidad.

Los espectros ^{1}H-RMN otorgan información más clara, respecto a la señal O–H. En todos los espectros de los ligandos se observa la resonancia de hidrógeno del grupo fenol. Los ligandos **L1, L4–L8** y **LZ** presentan esas resonancias por encima de los 16 ppm (ver Tabla 6 y Tabla 7)**.** Por otra parte, los ligandos **L2** y **L3** presentan esas resonancias a desplazamientos químicos inferiores en un rango de 13,67 ppm y 14,30 ppm, respectivamente. Estas resonancias confirman la presencia de un enlace de hidrógeno intramolecular, puentes de hidrógeno (alcoholes, aminas, iminas) suelen tener un amplio margen de cambio en su desplazamiento químico. Este hecho es imputable al número de puentes de hidrógeno que se establecen, ya que éstos

desplazan las señales hacia campo bajo, es decir mayores frecuencias llegando a alcanzar los 18 ppm, como se ha descrito en otros sistemas análogos.[85–87] Es importante hacer notar que la señal correspondiente al fragmento O–H del fenol que aparece a mayores ppm en el espectro de ^{1}H RMN corresponden a los ligandos sustituidos por grupo metilo (**L1**, **L4**–**L8**), mientras que la interacción O–H de los ligandos **L2** y **L3**, los cuales presentan un átomo de hidrógeno en la posición de la imina, muestran singletes ente 13–14 ppm (Tabla 8), esto se debe a la fuerza del puente de hidrógeno intramolecular, cuando en la posición de la imina hay un grupo alquilo, éste es un inductor de carga lo que provoca que el átomo de hidrógeno este mas desapantallado del grupo fenólico, por eso se desplaza a mayores ppm la señal, O–H···N (Figura 10). Además, la presencia de distintos grupos funcionales en las posiciones *orto* y *para* respecto al fenol, normalmente afectan a la acidez del protón fenólico lo que facilita la formación de puentes de hidrógeno. Es de destacar, que los grupos electroatractores incrementan la acidez del grupo hidroxilo, ya que estos grupos funcionales normalmente favorecen más la formación de puente de hidrógeno que los grupos electrodonadores debido a que su acidez se incrementa gracias a la deslocalización electrónica del fragmento fenóxido. Por este motivo, de entre todos los ligando sustituidos en el anillo fenol (**L5–L7**), el mayor valor de desplazamiento químico para el grupo O–H pertenece al ligando **L7**, el cual presenta un átomo de Cl en las posiciones *orto* y *para*, mientras que el valor más bajo de desplazamiento químico corresponde a **L5** quien presenta un grupo etóxido (-OCH_2CH_3) (Tabla 8).

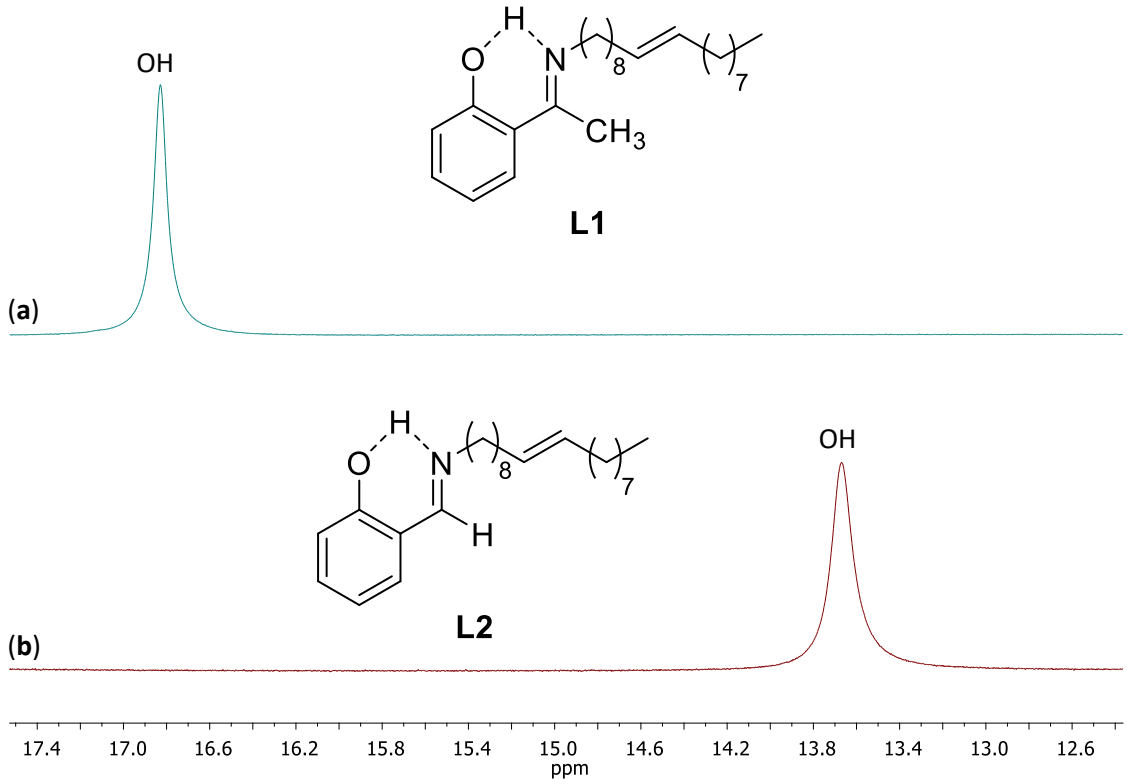


Figura 10: Espectro ^{1}H RMN de **L1** (**a**) y **L2** (**b**) región 17,4–12,5 ppm.

Tabla 8: Desplazamiento químico (ppm) en el espectro ^{1}H RMN de grupo hidroxilo (O–H) para ligandos **L1–L8**; **LZ.**

Imina sustituida	Ligando (ppm)	Imina sustituida	Ligando (ppm)
-CH_3	**L1** (16,82)	-CH_3	**L6** (16,04)
-H	**L2** (13,67)	-CH_3	**L7** (17,73)
-H	**L3** (14,30)	-CH_3	**L8** (17,31)
-CH_3	**L4** (18,05)	-CH_3	**LZ** (16,94) **LZ** (9,7)
-CH_3	**L5** (16,84)		

El ligando **LZ** presenta dos grupos O–H en su estructura. Uno de ellos se encuentra formando puente de hidrógeno intramolecular (Figura 11, rojo) al igual que en el resto de los ligandos **L1–L8** (ver Tabla 8). Sin embargo, el otro fragmento O–H se encuentra a un campo más alto (9,7 ppm) ya que no forma puente de hidrógeno intramolecular por lo que no se desapantalla, (Figura 11, azul).

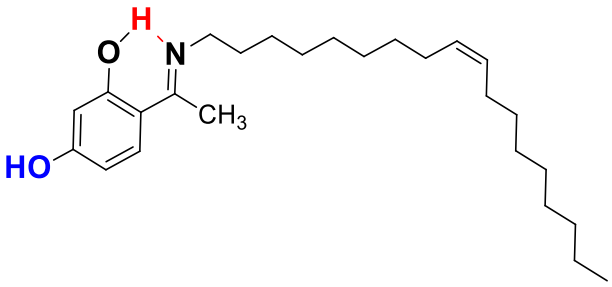
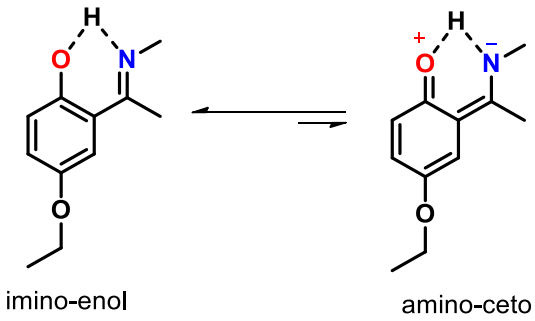


Figura 11: Puente de hidrógeno intramolecular de ligando **LZ**.

En lo que respecta al resto de señales de ^{1}H RMN de los ligandos **L1**–**L8**, es de destacar las señales en torno a los 8,30 ppm y 8,57 ppm, pertenecientes a los ligandos **L2** y **L3** respectivamente, que representan al hidrógeno unido al carbono de la imina H–C=N. Además, en el rango de desplazamiento químico de 6,0–7,4 ppm se observan en todos los ligandos las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno del anillo bencénico. También en el caso de todos lo ligandos, excepto **L4**, se observa la señal característica de los átomos de hidrógeno en torno al doble enlace (5,3 ppm). Asimismo, todos los espectros muestran a campo alto las señales características de hidrógenos alifáticos de las cadenas unidas al átomo de N imínico.

Por último, los ligandos **L1**, **L4**–**L8** y **LZ** también presentan señales entre 1,93–2,39 ppm que corresponden a los átomos de hidrógeno alifáticos del grupo metilo unido al carbono imínico CH_3–C=N. Para finalizar, es importante señalar que el espectro del ligando **L6** confirma la existencia en solución de tautomeros imino-enol y amino-ceto (Esquema 26).



Esquema 26: Tautómeros ceto-enólicos.

En cuanto al ^{13}C{^{1}H} RMN, muestra las señales respectivas del carbono imínico C=N alrededor de los 171 ppm, al igual que se observan las señales correspondientes a

los átomos de carbonos aromáticos en el rango 117–138 ppm. Estos resultados en conjunto a los antes mencionados corroboran la presencia de las estructuras propuestas. Finalmente, los ligandos **L1–L8** fueron analizados por espectroscopía electrónica UV/Vis en solución de hexano a temperatura ambiente en un rango de longitudes de onda de 200–600 nm. Los espectros se muestran en la sección de anexos. Los espectros de los ligandos **L1**, **L2** y **L6** exhiben dos fuertes señales mientras los ligandos **L3**–**L5**, **L7** y **L8** muestran entre tres y cuatro bandas. En particular, dos bandas alrededor de 200–315 nm son atribuidas a transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de tautomeros imino-fenol de los ligandos. Sin embargo, las bandas alrededor de 320 nm representan bandas de shift hipsocrómicas y pertenecen a bandas de transición del tipo $n \rightarrow \pi^*$ las cuales involucran orbitales moleculares de grupo imino (C=N) presente en los correspondientes ligandos.[38,40]

5.2 Síntesis de complejos a partir de ligando del tipo imino-fenol

La síntesis de nuevos complejos del tipo imino-fenol **C1–C8** fueron llevadas a cabo al hacer reaccionar los correspondientes ligandos derivados **L1**–**L8** con $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$. Estas reacciones se realizaron con sistema de reflujo en etanol durante 60 minutos. Para el caso de la formación del complejo **C4** se adicionó trietilamina para favorecer la formación de éste. Se obtuvieron buenos rendimientos en el rango de 70–79%. Para la caracterización de todos los complejos sintetizados no fue posible utilizar método de espectroscopia RMN (hidrógeno, carbono) debido a que los complejos de Cu(II) son compuestos paramagnéticos, característica que impide el análisis por este tipo de técnicas, debido a dos causas principales:

1.- Este tipo de compuestos presentan como principal mecanismo de relajación una contribución espín-electrónica, la cual es la contribución más eficiente que da lugar a tiempos de relajación muy cortos lo que tiene por consecuencia general resonancias no definidas (muy anchas).

2.- Los electrones no apareados crean un desplazamiento isotrópico importante, debido al acoplamiento espín-nuclear con el espín-electrónico, que da como resultado que las señales de los espectros tengan desplazamientos totalmente inusuales. Por lo dicho anteriormente, los complejos son analizados por métodos de FT-IR y UV. Al

igual que con los ligandos, con los complejos se intentó obtener estructuras cristalinas con diferentes mezclas de solventes tales como tetrahidrofurano (THF), hexano, éter, sin éxito.

Los análisis de espectroscopía de IR para los complejos se realizaron disolviendo previamente cada complejo en hexano y preparando una pastilla de KBr, la cual se impregna con una gota de disolución de complejo, y posteriormente se dejó evaporar el solvente respectivo. Las principales frecuencias de absorción de estiramiento encontradas en los espectros IR de **C1**–**C8** se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9: Asignación de las principales absorciones de estiramiento (cm^{-1}) observadas en los espectros infrarrojos de **C1**–**C8** registrados en pastillas de KBr.

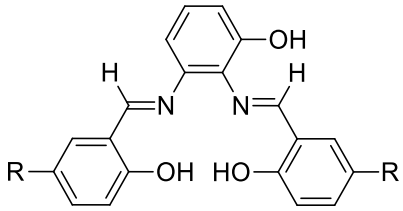
Com.	*v*(O–H)	*v*(C–H) $_{alif}$	*v*(C=N)	*v*(C=C)	*v*(C–O)
C1		2923 2846	1608	1439	1221
C2		2953 2859	1628	1461	1190
C3		2923 2847	1618	1447	1212
C4		2970 -------	1614	1424	1212
C5		2927 2843	1655	1416	1294
C6		2939 2853	1733	1464	1280
C7		2970 2853	1599	1451	1238
C8	3456	2927 2853	1599	1451	1238

Todos los espectros de IR de los complejos **C1–C8** (ver anexos) presentan los estiramientos característicos de las moléculas propuestas. Alrededor de los 1618

cm^{-1} se observan las bandas características del grupo amino *v*(C=N), se esperaría que en comparación con los ligandos estas bandas presenten desplazamientos debido a que, si la coordinación del metal se lleva a cabo, uno de los átomos directos que interviene en la coordinación es el nitrógeno imínico. Por este motivo, si se comparan las bandas *v*(C=N) de los ligandos con los respectivos complejos se observa un promedio de desplazamiento de 30 cm^{-1} hacia menores frecuencias. Además, en torno a 1220 cm^{-1} se observa una banda asociada a estiramientos *v*(C–O). Esta banda, al igual que a la *v*(C=N), está directamente relacionada con la coordinación al metal a través del átomo de oxígeno, por ende si el complejo se forma, se espera que ocurra desplazamiento de estas bandas, las diferencias en cm^{-1} de cada ligando con su respectivo complejo **L1**/**C1**, **L2**/**C2**, **L3**/**C3**, **L4**/**C4**, **L5**/**C5**, **L6**/**C6**, **L7**/**C7** y **L8**/**C8** son respectivamente 2 cm^{-1}, 1 cm^{-1}, 13 cm^{-1}, 13 cm^{-1} ,12 cm^{-1}, 105 cm^{-1}, 14 cm^{-1}, 10 cm^{-1} y 56 cm^{-1} hacia menores frecuencias, lo que confirmaría la formación de los complejos. Cabe destacar que en el caso de **L1**/**C1** y **L2**/**C2** los corrimientos no son significativos, por lo que el espectro UV y resultados de carga son los que avalarían la formación de estos complejos.

Otro hecho que confirma la posible formación de complejo es la ausencia del estiramiento alrededor de los 3400 cm^{-1} (O–H). Los complejos **C1–C7** no la presentan, sin embargo en el compuesto **C8** aparece una banda en torno a 3474 cm^{-1}, esto no quiere decir que el complejo no se haya formado, sino más bien se piensa que se forma una estructura de Cu(II) con los ligandos del tipo polinuclear, la presencia de la banda en el espectro de IR podría representar la presencia de algunos grupos O–H en los extremos de la estructura propuesta para **C8**, que podrían además generar la formación de algunos puentes de hidrógeno intramoleculares entre el átomo de oxígeno fenólico y nitrógeno imínico. Es importante resaltar que al comparar el espectro IR del ligando **L1** con su respectivo complejo **C1** mostrado en Figura 13, si bien no presenta grandes diferencias de desplazamiento, estas son concordantes con complejos de coordinación de Cu(II) del tipo salen (ver Figura 12) reportados por Bouet y colaboradores.[88] Por otro lado, en la Tabla 10 se muestran las leves diferencias de los desplazamientos existentes entre las bandas del ligando con respecto a su complejo. Por ejemplo, se puede resaltar que para el grupo C=N hay una deferencia de solo 5 y 10 cm^{-1} respecto a **L1**/**C1** y a **L2**/**C2**, respectivamente.

Por otro lado, para la formación de complejos también se debe tener en cuenta la teoría de ácidos y bases duros y blandos ABDB, el Cu(II) tiene una dureza intermedia, al igual que los ligantes O–N, por ende, existiría una transferencia de carga relevante, y tiende a favorecer la formación de este tipo de complejos de Cu(II).



H_2L1: R= H
H_2L2: R= Br

Figura 12: Ligandos del tipo salen (imino-fenol) reportados por Bouet.

Tabla 10: Datos espectroscoicos reportado para ligandos del tipo salen y complejos de Cu(II).

Compuesto	Infrarojo (cm^{-1})			u.v.-vis		
	ν (O–H)	ν C=N)	ν (C–O)	λ (nm)	λ (nm)	λ (nm)
H_2L1	3398	1610	1210	260	332	
Cu(II)L1	3413	1605	1228	350	334	420
H_2L2	3414	1615	1270	266	350	
Cu(II)L2 · $2H_2O$	3412	1605	1244	350	460	

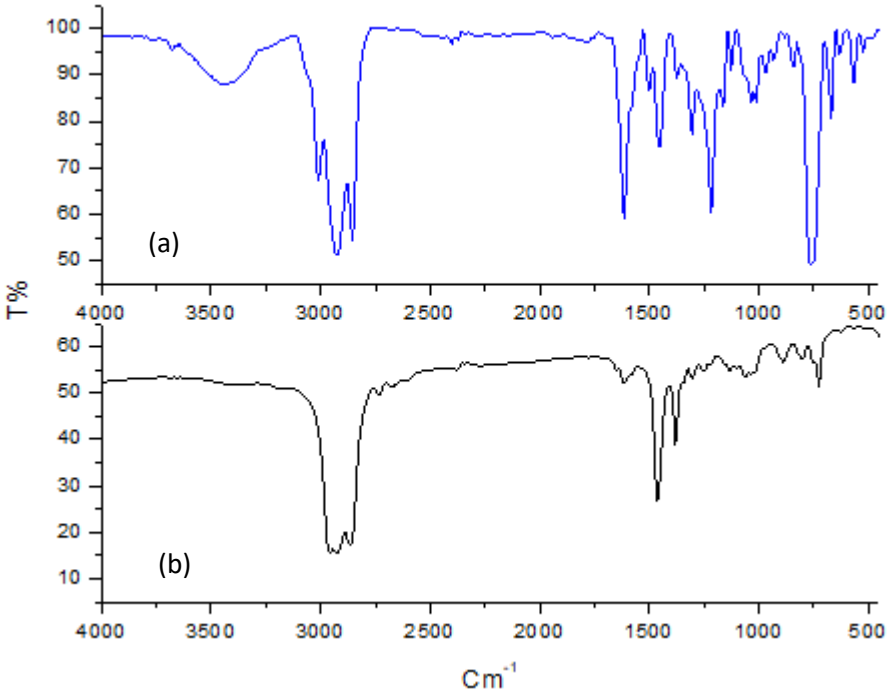


Figura 13: Comparación IR ligandos **L1** (a) con su respectivo complejo **C1** (b).

En la siguiente Tabla 11, se muestran las bandas del espectro de IR de ligandos del tipo benzotriazol fenol (comerciales) que han sido reportados con su respectivo complejo **CA**.[89] Las señales características del ligando **LA** y del complejo **CA** reportadas, manifiestan una débil banda de O–H en el ligando, sin embargo, como es de esperar cuando ocurre la coordinación no se observa esta señal en **CA**. Las siguientes señales características presentan leves desplazamientos, el fragmento C=N presenta una diferencia de corrimiento a mayor frecuencia **LA**/**CA** de 30 cm^{-1}, en el caso de Ph–O de 44 cm^{-1} también a mayor frecuencia, que como se ha indicado con anterioridad son bandas a tener en consideración, porque los átomos O–N son los que participan directamente en la coordinación de metal Cu(II).

Tabla 11: Señales IR ligando comercial **LA** con complejo **CA**[8] (cm^{-1}).

Banda	Ligando LA	Complejo CA
O–H	3406	----------
C–H	2961	2956
CH_3	2912	2910/2872
C=C	1605	1606
C=N	1435	1405
Ph–O	1210	1254

Cabe señalar que estos resultados fueron complementados con análisis de espectroscopia UV y absorción atómica.

Un resumen de las bandas de absorción encontradas en los espectros UV-Visible de los complejos **C1–C8**, se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12: Bandas de absorción UV-visible, λ: nm (log ε), de los complejos **C1–C8**, registrados en disolución de hexano $1{,}0\times10^{-6}$ mol/L.

Complejo	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	**Bandas asignadas**
C1	252,27 (5,36)	295 (h)	372,4 (5,27)			λ_2= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$
C2	253,25 (5,67)	304,32 (5,42)	369,91 (5,41)			λ_2= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$
C3	241,6 (5,98)	260,9 (h)	320,05 (5,7)	420 (5,16)	430 (5,0)	$\lambda_4\,\lambda_5$= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$
C4	270,16 (5,85)	300 (h)	420 (5,2)	440,4 (5,18)		λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$
C5	275 (5,54)	301 (h) (5,05)	349 (4,62)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$
C6	269,8 (5,79)	298,7 h	365,4 (5,08)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$
C7	246 (5,68)	304h	348 (4,84)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$
C8	280 (5,77)	299,6h	323 (5,30)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}$

Si se comparan los espectros de UV/Vis de los ligandos y los complejos comerciales, de ligando **LA** con complejo de Cu(II) **CA** reportados, que se muestra en la Figura 14,

el espectro UV/Vis de **LA** revela la presencia de dos bandas propias de la naturaleza del ligando a 305 nm y 340 nm, respectivamente, que representan las bandas π–π* y n–π*. Por otra parte, el espectro electrónico de **CA** exhibe dos bandas principales a 305 nm y 410 nm que representan corrimientos de 1–60 nm hacia el rojo y además un hombro en torno a 340 nm, características que son atribuidas a la interacción transferencia de carga metal-ligando.[89]

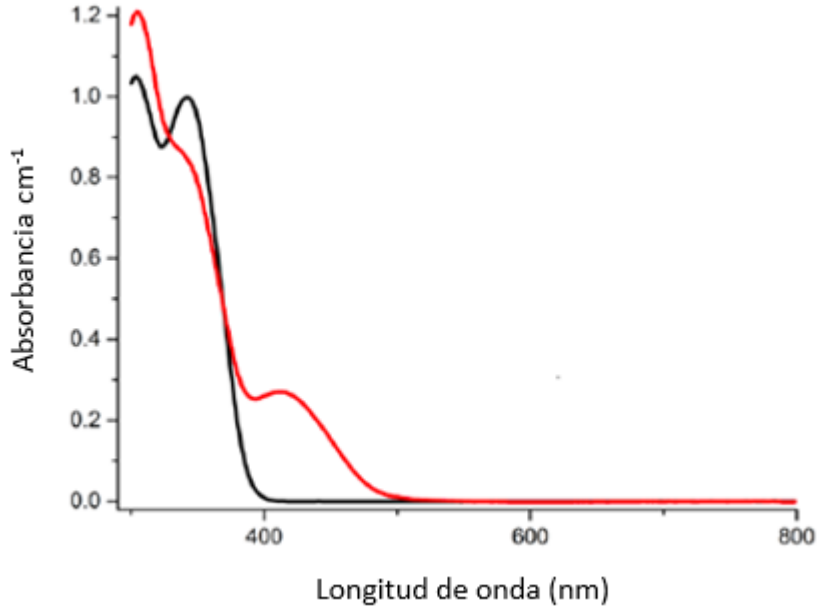


Figura 14: Espectro electrónico de absorción del Ligando **LA** (línea negra) y complejo **CA** (línea roja).

Los complejos **C1**–**C8** exceptuando el complejo **C2** presentan una característica en común, que es la presencia de hombros ubicados en los rangos de λ 231,49– 294 nm, que se encuentran solapados con una intensa banda, debido a esto no es posible determinar los valores de ε de estas absorciones. Estos hombros se relacionan con bandas de absorciones d-d, comúnmente asignadas a transiciones características de complejos de Cu(II) $^2A1g \leftarrow {}^2B1g$ y $^2Eg \leftarrow {}^2B1g$ con geometría cuadrada plana. Las bandas intermedias con rango de λ 304–310 nm pueden corresponder a una banda de transferencia metal-ligando, mientras que las transiciones ubicadas a energía más altas λ_5 corresponden a banda π* ← π intraligando.[90] Si comparamos **L1** con **C1** ver Figura 15, el primero presenta dos bandas de absorción características

a la naturaleza del ligando en torno a los 248,26 nm y 375,15 nm, respectivamente, sin embargo, **C1** presenta las siguientes bandas 252,27/295 nm y h/372,4 nm. Al comparar bandas ligando/complejo se observa que hay un leve desplazamiento hacia el rojo (efecto batocrómico) además de la presencia de hombros, como se mencionó con anterioridad, lo que es atribuido a la transferencia de carga metal-ligando. Algo similar ocurre para el caso de **L2** con **C2**, el ligando presenta dos bandas a 255,3 nm y 323,2 nm y el complejo tres bandas a 253,25/304,32/369,91 nm, respectivamente. Aunque no se observa hombro en este espectro UV, si se identifica una tercera señal en torno a los 304,32 nm, que es el área donde se observan los hombros de **CA** y **C1**. Esta banda ancha indicaría claramente que se trata de una transición permitida, observándose desplazamiento hacia el rojo, lo que se atribuye a una interacción metal-ligando mayor, y por ende a la formación de complejo en estas condiciones. **L3** *versus* **C3** presentan bandas 240,3/289,3/310,1/360,6 y 241,6/260,9(h)/320,05/420/430, respectivamente, la diferencia en el número de bandas de un ligando con otro dependerá de la naturaleza propia del ligando, ya que cada ligando posee sistemas de electrones π, y, por ende, espectros de absorción característicos. Al comparar el ligando **L3** con su respetivo complejo **C3**, se observa lo mismo que para los casos anteriores, la presencia de hombros y desplazamiento hacia el rojo, como ya se ha reiterado, esto implicaría la formación del complejo. Al comparar el resto de los ligandos **L4**–**L8** con sus respectivos complejos **C4**–**C8** al igual que los casos anteriores, se observa desplazamiento de bandas hacia el rojo y además la presencia de hombros, señal importante para determinar la transferencia metal-ligando. Cabe señalar que los complejos **C1**–**C8** son de tipo wax (ceras, aceites) por lo que la determinación de sus análisis elementales se intentó, pero fue difícil de obtener, solo se obtuvieron resultados satisfactorios para el complejo **C2** mostrados en el capítulo 4 punto **4.4.1.2**.

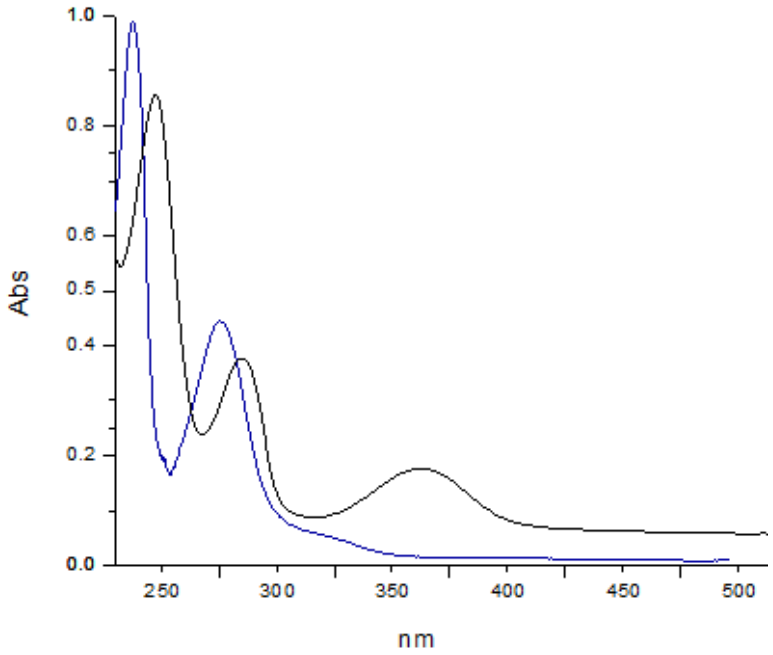


Figura 15: Comparación de espectroscopia UV-Vis de ligando **L1** (línea azul) /complejo **C1** (línea negra)

5.3 Análisis de solubilidad y estabilidad de ligandos comerciales y sintetizados

Los ligandos comerciales **LA**, **LB** y **LC** al igual que los sintetizados **L1–L8** y **LZ** fueron sometidos a pruebas de solubilidad cualitativa al 5% v/v en solvente orgánico Escaid, sin embargo, el ligando **C** y el ligando **LZ** se descartaron para los análisis de carga y descarga, ya que no resultaron ser solubles en el solvente orgánico, incluso aumentando la temperatura desde temperatura ambiente hasta 50 °C. Esto posiblemente pudo deberse al mayor porcentaje de presencia de grupos O–H en estos ligandos al compararlos con sus respectivos ligandos comerciales y sintetizados. Todos los ligandos **LA–LB** y **L1–L8** presentaron buenas solubilidades y fueron sometidos a análisis de estabilidad hidrolítica. Para ello se agitaron a distintos valores de pH=1,0; 1,8; 3,0; 4,5. En el caso de los ligandos comerciales **LA** y **LB** resultaron ser estables a pH=1,8 (ver anexo estabilidad hidrolítica **LA** y **LB**) por lo que las cargas se realizaron a este valor de pH, sin embargo, como se discutirá en los siguientes puntos, las cargas resultaron ser muy bajas y por consiguiente se aumentó el pH a 3,0 para analizar si las extracciones (carga) del metal de interés mejoran.

A continuación, se procedió a llevar a cabo el análisis de estabilidad de los ligandos sintetizados (**L1–L7**). Estos se descompusieron a pH=1,8 debido a que el átomo de carbono del fragmento imínico C=N es susceptible a ataques nucleofílicos del agua (nucleófilo neutro), lo que provoca la hidrólisis y descomposición de los ligandos en sus respectivos reactivos de partida, cetonas y/o aldehídos y amina por lo que se realizaron análisis de estabilidad a pH más altos, siendo estos ligandos estables por encima de un valor de pH=3 donde no se observan descomposiciones. Sin embargo, **L8** resultó ser estable a pH=1,8 y mostró buenos resultados de carga (como se comentará posteriormente), por lo que se decidió realizar un análisis de estabilidad a pH=1,0, como se muestra a continuación en la Figura 16, pH al cual **L8** resultó no ser estable.

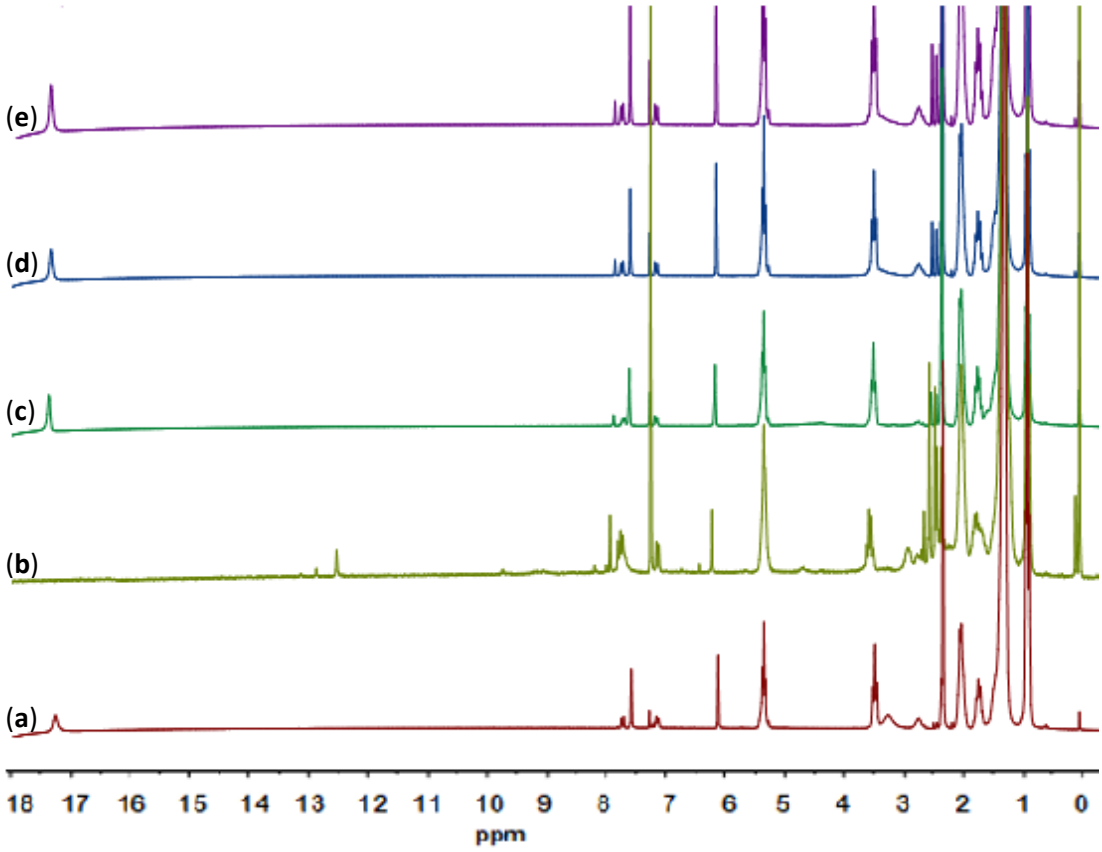


Figura 16: ^{1}H RMN de **L8** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN de **L8**; (**b**) pH=1,0 (**c**) pH=1,8 (**d**) pH=3,0 (**e**) pH = 4,5.

Estos análisis de estabilidad hidrolítica determinaron los posteriores análisis de pH de carga y descarga de los diferentes ligandos.

5.4 Estudios de carga/descarga o coordinación/ descoordinación de Cu(II)

Como se mencionó en la sección anterior (4. Metodología), los análisis de extracción se dividieron en dos secciones: compuestos comerciales y compuestos sintetizados, todos comparados con el protocolo que se realizó para LIX 84I-C (2-hiroxi-5-nonilacetofenona oxima) compuesto actualmente utilizado en industria minera.

5.4.1 Estudio carga/descarga de compuestos del tipo benzotriazol-fenol (compuestos comerciales)

Como se mencionó anteriormente, por problemas de solubilidad de los tres compuestos con los que se contaba **LA**, **LB** y **LC** Figura 17, pero solo dos resultaron ser solubles en Escaid (**LA** y **LB**), por este motivo las pruebas de carga se realizaron solo con estos compuestos. Cabe señalar que estos compuestos son estables a partir de pH=1,8 (ver anexos).

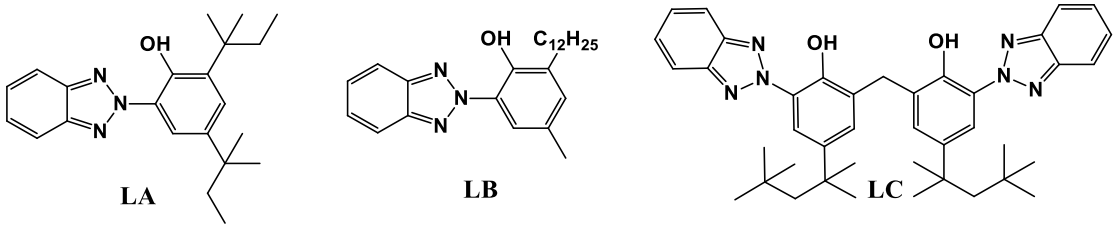


Figura 17: Compuestos comerciales del tipo benzotriazol fenol.

En esta fase se obtuvieron los porcentajes de carga de cada uno de los reactivos junto a las isotermas de equilibrio que permitieron obtener los diagramas de McCabe-Thile. Por un lado, las estadísticas que muestran los porcentajes de carga de cada uno de los reactivos, obtenidas después del equilibrio, a pH=1,8 y pH=3,0 se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13: Porcentaje de Cu(II) cargado con extractantes comerciales.

Reactivo	**Carga[a]**	**Carga[b]**
LIX	74%	80%
LA	9%	12%
LB	8%	8%

[a]Carga a pH=1,8 [b]Carga a pH=3,0

Como se puede apreciar, el extractante LIX se caracteriza por cargar un mayor porcentaje de cobre en comparación a los reactivos **LA** y **LB**, lo cual demuestra su alta eficiencia química al momento de coordinar Cu(II) de la fase acuosa a la fase orgánica para posteriormente purificar y concentrar. Esto se apoya tras construir las isotermas de equilibrio representadas en el Gráfico 2 realizadas a pH=1,8.

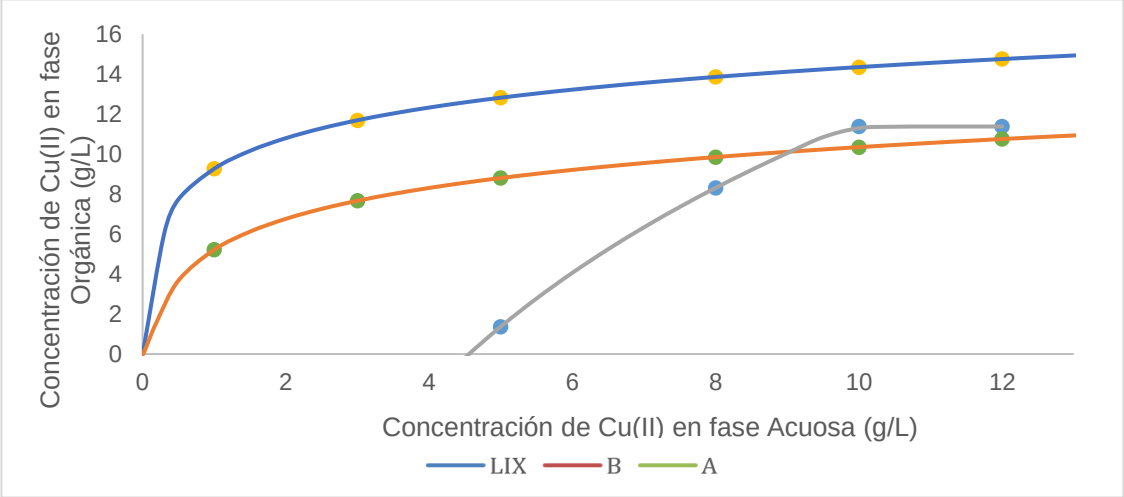


Gráfico 2: Isotermas de carga para LIX 84-IC *versus* **LA** y **LB**.

Al comparar las isotermas de equilibrio, se puede observar la capacidad que tiene cada uno de los reactivos al momento de cargar Cu(II) y, en consecuencia, la eficiencia (capacidad de carga) de éste. Se aprecia que la isoterma de equilibrio del LIX 84-IC es siempre superior a la de los reactivos **LA** y **LB**, sin embargo, **LB** resultó ser más eficiente que **LA** puesto que permitió cargar más cobre. Se observa claramente como el LIX y **LB** comienzan a cargar Cu(II) desde que está en contacto con el PLS independiente de la concentración de éste.

Al analizar las isotermas de cada uno de los reactivos, se confeccionaron los diagramas de McCabe-Thile. El LIX 84-IC, como era de esperar, mostró buenas características de carga (extracción). Entre las características del LIX observadas a partir del Gráfico 3, se puede comentar que permite cargar una cantidad de cobre máxima en 3 etapas de operación con una relación de flujo A/O=1, y que al término de estas tres etapas de operación se logra extraer hasta un mínimo de 0,25 g/L de Cu(II).

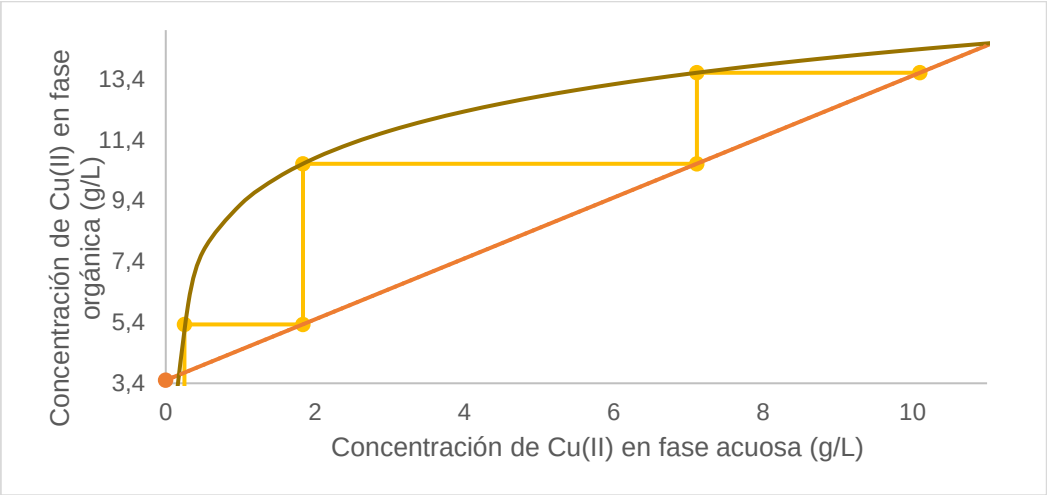


Gráfico 3: Diagrama de McCabe en carga del reactivo LIX 84-IC.

Por otro lado, se observa que el reactivo **LA** comienza a cargar (coordinar Cu(II)), con un mínimo de concentración en la fase acuosa de 4,8 g/L (ver Gráfico), por lo que se descarta del posterior análisis. En el caso del reactivo **LB**, la curva de McCabe muestra una máxima carga de cobre tras realizar 4 etapas de operación, a una relación de flujo A/O=1. Sin embargo, no posee el mismo nivel de eficacia que el reactivo LIX puesto que **LB** carga menos al comparar ambos reactivos. Como se puede apreciar en el Gráfico 4, al término de la tercera etapa el reactivo **LB** puede llegar a cargar un mínimo de 1,04 g/L, sin embargo, LIX como se ha mencionado anteriormente carga 0,25 g/L en las mismas condiciones.

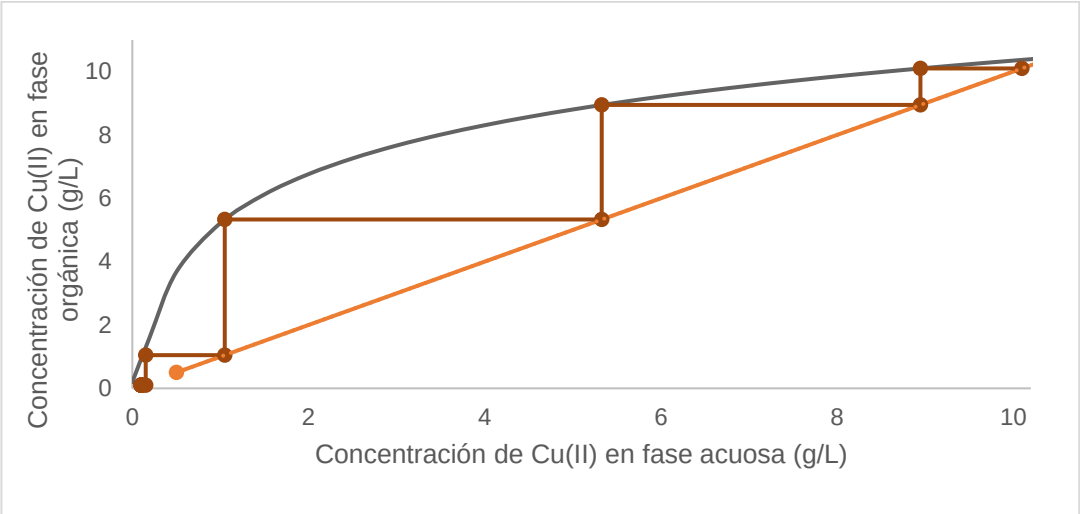


Gráfico 4: Diagrama de McCabe en carga del reactivo **LB**.

Debido a que los resultados de carga mostrados en la Tabla 13 para **LA** y **LB** son muy deficientes, no se procedió a continuar con análisis de descarga.

5.4.2 Estudio carga/descarga de compuestos del tipo imino-fenol (compuestos sintetizados)

Primero se realizaron estudios de solubilidad cualitativamente en Escaid (solvente, mezcla de cadenas hidrocarbonadas de nueve y doce carbonos), con cada uno de los compuestos sintetizados **L1**–**L8** y **LZ** (Figura 18). De los nueve compuestos sintetizados, ocho resultaron ser solubles en Escaid (**L1**–**L8**) mientras que el compuesto **LZ** resultó no ser soluble en Escaid incluso con agitación durante 30 minutos y temperatura (80 °C). Por este motivo las pruebas de carga y descarga no se realizaron con el ligando **LZ.**

En cuanto al contacto de los ligandos con las disoluciones de lixiviación que contienen Cu(II), se presentaron los siguientes resultados:

El ligando **L1** presentó una lenta separación fases; **L2** presentó tiempo similar en la separación a **L1**, sin embargo, a este compuesto se le aplicó temperatura para mayor solubilidad (30 °C); **L3** presentó una excelente solubilidad, lo que se atribuye al anillo de benceno, ya que aporta una mayor zona hidrofóbica y ayuda a la solubilidad de éste en el solvente orgánico Escaid; **L4** como se mencionó con anterioridad presentó

buena solubilidad, sin embargo, una muy lenta separación de fases, menor incluso que **L1** y **L2**, esto se puede atribuir al menor tamaño de su cadena hidrocarbonada; **L5** fue parecido a **L1**; **L6** presentó buena solubilidad y separación de fases debido al grupo etoxi presente; **L7** presento buena solubilidad, pero en menor grado que **L5** y separación de fases moderada; **L8** presentó buena solubilidad y una separación de fases moderada. Por otro lado, el ligando **LZ** no es soluble en el solvente Escaid incluso elevando la temperatura a 50 °C, debido a que los grupos O–H presentes en la estructura otorgan más carácter hidrofílico, además este ligando no presentó separación de fases, por lo que se podría decir que actúa como un buen emulsionante, es por esta razón que no se realizaron estudios posteriores con este compuesto.

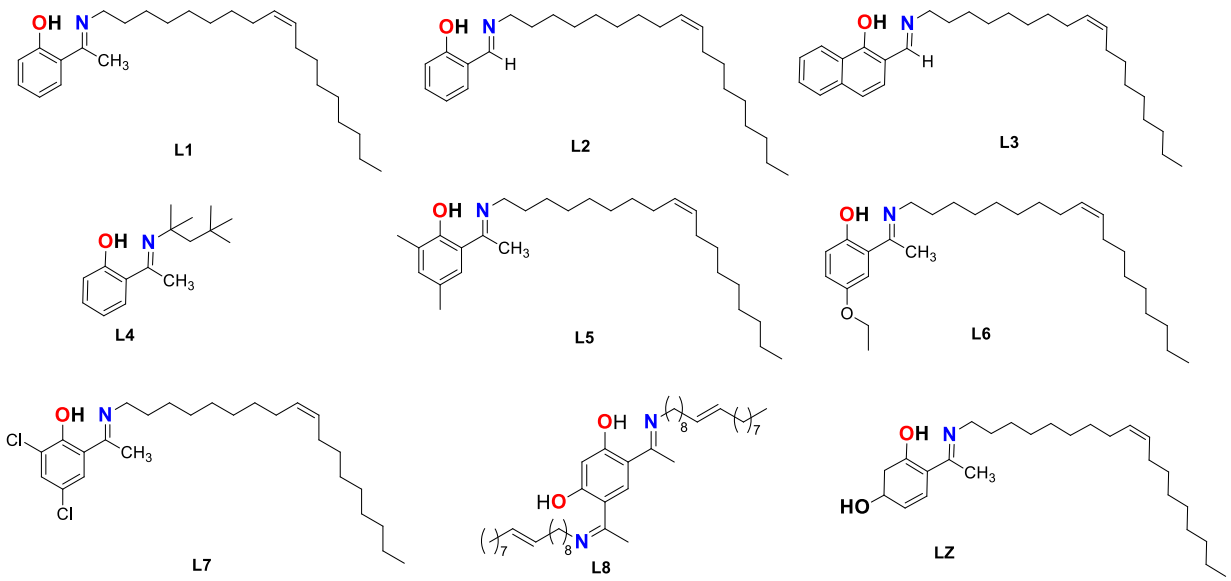


Figura 18: Compuestos del tipo imino-fenol sintetizados.

Tras la realización de los análisis de estabilidad y solubilidad se decidió explorar la capacidad de los ligandos sintetizados del tipo imino-fenol **L1**–**L8** en procesos de carga (extracción) y descarga (re-extracción) de Cu(II). Cada experimento de extracción por solvente se realizó por triplicado asegurando de esta manera la reproducibilidad y fiabilidad de los datos. En primera instancia fueron investigadas las condiciones óptimas de extracción de Cu(II), es decir, a un pH que no se descomponga el ligando, a temperatura ambiente y al menor tiempo posible. Las

extracciones y re-extracciones se agitaron en viales de 20 mL, a temperatura ambiente en rangos de tiempo entre 5–180 min, disolviendo previamente los ligandos en Escaid y se colocaron en contacto con una disolución acuosa de Cu(II) a pH=3,0. Este pH es el que se decidió escoger inicialmente, porque como fue mencionado con anterioridad a este valor de pH no se descomponen los ligandos. Además, otro factor (aparte de los análisis ^{1}H-RMN) que avala la elección de este valor de pH es el análisis de las curvas de especiación[91] mostradas en el Gráfico 5 donde se observa que la mayor concentración de Cu(II) libre disponible se encuentra en el rango de pH=3,0–5,0, ver anexos de curvas de especiación, por ende sobre pH=3,0 se esperaría que los % de cargas fueran mayores.

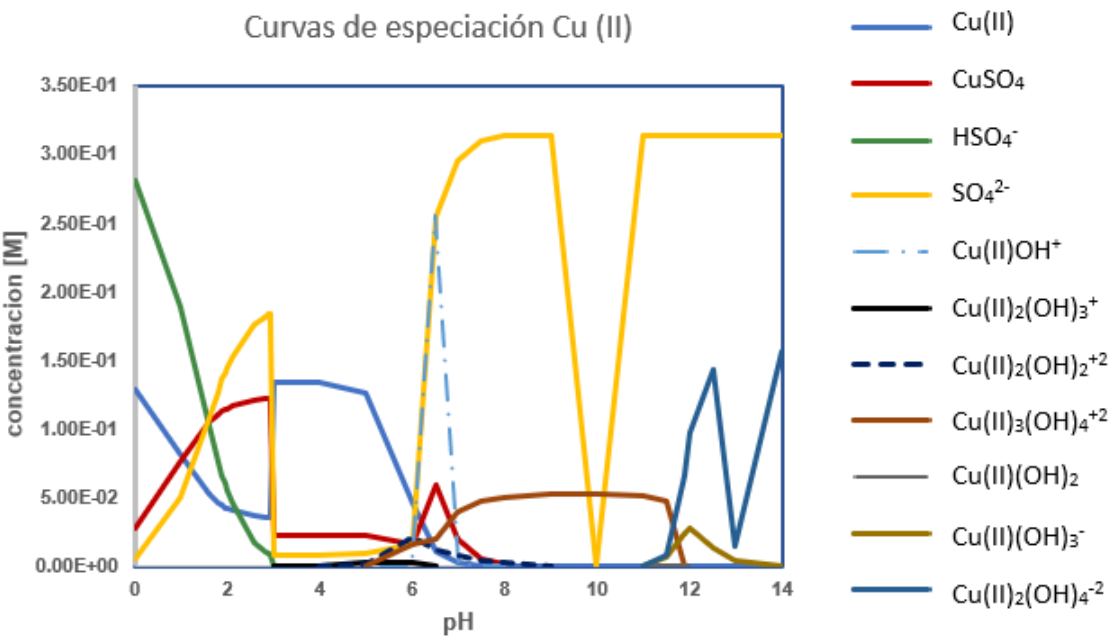


Gráfico 5: Curvas de especiación de Cu(II) de concentración inicial de 0,16 M.

Los análisis se realizaron respetando una estequiometria ligando/Cu(II) 2/1 en todos los casos, cabe mencionar que para el caso de **L8** también se realizó un experimento adicional con estequiometría 1/1, debido a las dos posibles zonas de coordinación que este ligando presenta y de esta manera se pudo verificar si el número de centros de coordinación afecta a la eficacia de los procesos de extracción/re-extracción en comparación a los otros ligandos que presentan solo un centro de coordinación ver Figura 18.

Como se puede observar en la Tabla 14, los ligandos **L2**–**L4** prácticamente no extraen el ion metálico de interés (Tabla 14, entradas 2–4), mientras que los otros ligandos proporcionaron valores de carga de buenos a moderados entre 23–73% (Tabla 14 entradas 1, 5–9). Es importante destacar que en la mayoría de los casos los ligandos sustituidos con un grupo metilo en el átomo de carbono imínico mostraron valores más altos de extracción de Cu(II) que los ligandos que presentan un átomo de hidrógeno en esa posición (**L2** y **L3**), lo que muestra la gran influencia de los diferentes sustituyentes en este tipo de proceso. Como se mencionó anteriormente, la presencia de grupos en posición *orto* respecto al átomo de oxígeno fenólico tiene un impacto importante en la efectividad de los extractantes.[92–95] Grupos atractores de densidad de carga electrónica como haluros, nitro y ciano favorecen el proceso de extracción mientras que los grupos dadores de densidad de carga electrónica, como alquilo o alcóxido presentaron el efecto contrario, dificultan el proceso de extracción de carga. Este hecho también se ha observado en el caso de los ligandos presentados en esta tesis del tipo imino-fenol en los que la presencia de grupos electroatractores como cloruro (-I efecto inductivo > +M efecto mesomérico) (**L7**) incrementaron ligeramente la extracción del ion metálico (Tabla 14, entrada 7), sin embargo, los sustituyentes electrodonores como el alquilo (+I) (**L5**) o etoxi (+M > -I) (**L6**) redujeron la efectividad de este proceso (Tabla 14, entradas 5 y 6). Esto se debe a que grupos atractores debilitan el enlace O−H lo que permite generar el ión fenolato y así favorecer la coordinación, por el contrario, los grupos donores localizan más la carga, por ende el enlace O−H no se rompe con facilidad (menos lábil) por lo que se dificulta la coordinación del ion de interés. Finalmente, cabe señalar que el elevado valor de extracción de Cu(II) del ligando **L8** se debe a las diferentes estequiometrías utilizadas 2/1 y 1/1 (Tabla 14, entradas 8 y 9) en las que se observó que la reducción de estequiometría disminuyó aproximadamente a la mitad la extracción de Cu(II), por ende la presencia de dos centros de coordinación también es un factor determinante para el aumento de carga de Cu(II), ya que si se compara el valor de extracción obtenido para **L8** (que presenta dos centros de coordinación) con el valor de extracción de **L7** (que presenta un centro de coordinación) es prácticamente el doble en las mismas condiciones de reacción (Tabla 14, entradas 13 y 14).

Por otro lado, se decidió optimizar las condiciones de reacción para aumentar la eficacia y sustentabilidad del proceso. En primera instancia se redujeron los tiempos de reacción de 180 a 60, 30 y 5 min con los ligandos más activos **L1**, **L5**–**L8**. Como se esperaba, los valores de extracción de Cu(II) usando los nuevos tiempos de reacción resultaron ser ligeramente más bajos (Tabla 14, entradas 10–24) que las extracciones realizadas por un tiempo de 180 min (Tabla 14, entradas 1, 5–8), pero por el contrario los valores de extracción para el conjunto de experimentos de 5 y 30 min fueron bastante bajos y, por lo tanto, no adecuados para el proceso de extracción independientemente del ligando elegido (Tabla 14, entradas 15–24). Por lo que se puede llegar a determinar que el tiempo de reacción óptimo para llevar a cabo la extracción de Cu(II) es de 60 minutos, ya que los experimentos de 180 minutos representarían una cantidad innecesaria de trabajo y energía gastada frete a la poca cantidad de cobre extra recuperado de la solución acuosa. Al estudiar la influencia de la temperatura, estas reacciones se realizaron 50 °C con los dos ligandos más activos para la extracción de Cu(II), **L7** y **L8** (Tabla 14, entradas 25 y 26). Cabe señalar que la extracción de cobre apenas se ve influenciada por el aumento de temperatura. Finalmente, tras optimizar estas dos variables (tiempo y temperatura) se escogieron como condiciones óptimas para extracción 60 minutos a temperatura ambiente.

Después de optimizar las condiciones de extracción (carga) a temperatura ambiente, 60 minutos de agitación y pH=3,0, se procedió a investigar proceso de descarga para los ligandos que presentaron mejores resultados de carga **L1**, **L5**–**L8**. Como se mencionó al comienzo del escrito (Ec.1), el proceso de descarga está regulado por un equilibrio ácido-base, por ende, para favorecer el proceso de descarga se necesita disminuir el pH, aumentar la concentración ácido, por lo que es necesario reducir el pH a un valor menor que el pH de extracción. Se debe tener en cuenta, por tanto los análisis de estabilidad hidrolítica mencionados anteriormente que mostraban que todos los ligandos son estables a partir de pH=3,0, excepto **L8** que también es estable a pH=1,8, por lo tanto para poder hacer análisis de descarga se realizaron los mismos experimentos anteriormente señalados a pH=3,0, pero a pH=4,5 con los ligandos **L1**, **L5**–**L8** para después poder realizar las descargas con disoluciones ácidas a pH=3,0 en el caso de **L1**, **L5**–**L7**, y en el caso de **L8** por la estabilidad que este presenta se puede disminuir el pH de la descarga a pH=1,8.

Tabla 14: Extracción de Cu(II) llevada a cabo por ligandos **L1**–**L8**.

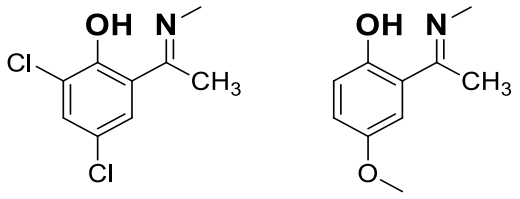
Entrada	Ligando	Tiempo (min)	% extracción Cu(II)
1	**L1**	180	23
2	**L2**	180	Trazas
3	**L3**	180	Trazas
4	**L4**	180	Trazas
5	**L5**	180	27
6	**L6**	180	37
7	**L7**	180	42
8	**L8**	180	73
9[b]	**L8**	180	40
10	**L1**	60	20
11	**L5**	60	25
12	**L6**	60	35
13	**L7**	60	41
14	**L8**	60	70
15	**L1**	30	15
16	**L5**	30	20
17	**L6**	30	28
18	**L7**	30	30
19	**L8**	30	45
20	**L1**	5	9
21	**L5**	5	17
22	**L6**	5	20
23	**L7**	5	20
24	**L8**	5	38
25[c]	**L7**	60	44
26[c]	**L8**	60	72

[a] Reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente por 5/30/60/180 minutos. Se utilizo **L1–L8** disuelto en Escaid y solución acuosa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pH=3,0 estequiometría ligando/cobre (II) 2/1. [b] Estequiometría ligando/cobre(II) 1/1. [c] 50 ºC

Los resultados de carga a pH=4,5 y las descargas a pH=3,0 para ligandos **L1**, **L5**–**L7** así como también cargas a pH=4,5 y descargas a pH=1,8 para **L8** son mostradas en el Gráfico 5. Cabe señalar que los valores de extracción de Cu(II) obtenidos para los ligandos **L1, L5**–**L8** fueron ligeramente superiores a pH=4,5 que a pH=3,0 (Tabla 14, entradas 10–14, y Gráfico 5 barras de la izquierda), este proceso se vio levemente beneficiado a mayor pH porque se favorece la extracción del protón fenólico y por ende se facilita la formación de complejo (Ec.1). **L8** exhibió altos valores de extracción de cobre debido a que presenta el doble de centros de coordinación en una molécula de extractante, en comparación al resto de ligandos que presentan solo un centro de coordinación mientras que **L1**, **L5–L7** mostraron resultados de bajos a moderados

(32–43%) en el que claramente, se observó que ligandos sustituidos en posiciones 3 o 5 respecto al fenol, presentaron efectos considerables en la capacidad de extracción (Gráfico 6) presentando el siguiente orden de carga Cl (**L7**) > H (**L1**) > OEt (**L6**) > Me (**L5**).[96] Cabe destacar que aunque **L1** y **L2** tienen estructuras químicas muy similares con la diferencia en el átomo o grupo único al fragmento del carbono imínico en el caso de **L1** es un grupo metilo (CH_3) y en el caso de **L2** un átomo de hidrógeno (H), esta leve diferencia estructural provoca cambios significativos en la capacidad de carga siendo más favorable hacía **L1** debido a que el grupo metilo provoca un efecto inductivo +I (otorgando densidad electrónica) localizando el par electrónico del nitrógeno del fragmento imínico, lo que provocó que este tipo de compuestos tenga mejor capacidad de carga *versus* los que poseen fragmento hidrógeno. Finalmente, como era de esperar la menor capacidad de descarga lo presentó **L7** debido a la elevada electronegatividad del grupo Cl que obstaculizó la re-extracción, ya que los grupos con elevada electronegatividad (EN_{Cl}:2,8) afectan de manera considerable al ligando, aumentando la acidez del protón fenólico, labilizando el enlace O–H, favoreciendo la coordinación (extracción) metal-ligando, pero por el contrario se desfavorece el proceso inverso de des-coordinación (re-extracción) metal-ligando. Por otro lado, si se analizan las bases conjugadas de **L5** y **L6** se podrá notar que estos dos ligandos son los que presentan en el anillo fenólico grupos localizadores de carga, en el caso de **L5** presenta grupos metilos (CH_3) en posiciones *orto* y *para, lo* que provoca un efecto inductivo +I (otorgando densidad electrónica) localizando el par electrónico del oxígeno, por ende el ligando será una mejor base conjugada peor ácido, esto quiere decir que el enlace O–H no será tan lábil, como se comparó en el caso anterior con **L7**, lo que se vio reflejado en la diminución del porcentaje de carga de **L5**. Esto mismo ocurre para **L6,** sin embargo, este ligando presenta en posición *para* respecto al fenol un grupo etoxi (-OEt) que provoca un efecto mesomérico -M (otorgando pares electrónicos por resonancia) y si se analiza la base conjugada de este ligando se observa que es una mejor base comparada con **L7**, y por ende peor ácido, es decir, el enlace O–H no es tan lábil como **L7**, y en consecuencia cargó (coordinó) un menor porcentaje de Cu(II). Cabe señalar que al comparar los porcentajes de carga de **L5** y **L6**, el primero presenta un porcentaje levemente menor, lo que podría ser atribuido a dos grupos metilos mencionados anteriormente.

Por otro lado **L1** y **L6** mostraron los máximos valores de descarga de Cu(II) esto es contrario a lo explicado anteriormente para **L7**, es decir, como se mencionó **L6** al presentar en su estructura un grupo donor de pares de electrones por resonancia -OEt, genera que el protón fenólico sea menos ácido (menos lábil el enlace O–H, cuesta que el hidrógeno se libere al medio), por lo que el proceso de carga se dificulta, sin embargo, el proceso de descarga se ve favorecido ya que si es peor ácido será mejor base, por ende el proceso inverso de re-extracción se ve favorecido, proceso donde se libera el ión Cu(II) y el ligando al ser una mejor base tendrá más localizado el par electrónico sobre el oxígeno fenólico y captará el protón con mayor facilidad, desplazando el equilibrio ácido-base hacia la descarga (Ec.1). Lo dicho anteriormente se puede ratificar observando la Figura 19, donde se comparan los valores pKa de ligandos análogos (previamente reportados) a **L7** y **L6** en donde se puede observar que el ligando a **L7** (izquierda, Figura 19) presenta un valor de pKa menor que el análogo a **L6** (derecha, Figura 19), lo que apoya lo explicado anteriormente en cuanto a la labilidad del enlace O–H, a menor pKa 10,83 mayor acidez (ligando análogo a **L7**, contiene sustituyentes -Cl en el anillo de benceno) y el protón se libera más fácilmente al compáralo con la molécula de la Figura 19 de la derecha, en donde se favorece la extracción del metal de interés pero se hace más difícil la re-extracción. Finalmente, el ligando con mayor valor de pKa 12,20[97] (ligando análogo a **L6**, contiene sustituyentes -OEt en el anillo de benceno) tendrá menor capacidad de carga, ya que a mayor pKa menor acidez, se dificulta un poco más la eliminación y por ende la carga (lo que no quiere decir que no ocurra), pero a su vez se verá favorecido la re-extracción.



pKa= 10,83 pka= 12,20

Figura 19: Comparación de pKa de compuestos análogos a **L7** (izquierda) y **L6** (derecha).[97]

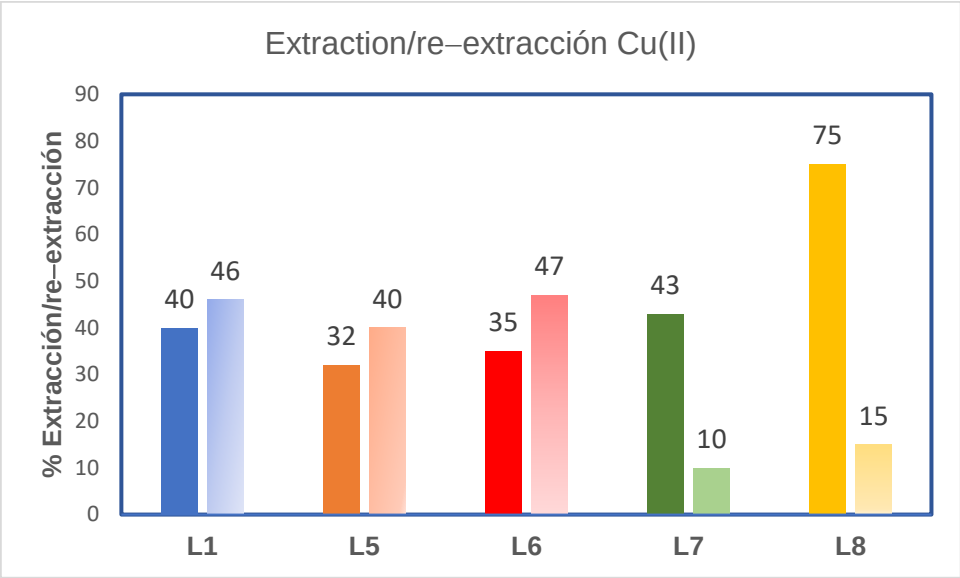


Gráfico 6: Cu(II) extracción a pH=4,5 de ligandos **L1**, **L5**–**L8** (izquierda) y re–extracción (derecha) de los mismos ligandos **L1**, **L5**–**L7** pH=3,0 y **L8** pH=1,8.

5.4.3 Estudio de competitividad carga/descarga de compuestos del tipo imino-fenol (compuestos sintetizados)

El proceso de extracción fue llevado a cabo en diferentes recipientes (viales) que contienen cuatro iones metálicos (Cu(II), Co(II), Ni(II) y Mn(II)) empleando el ligando **L8** debido a que actuó como mejor extractante en el proceso de extracción de Cu(II). Se realizó el estudio de afinidad del ligando **L8** (en una relación molar 2/1 metal/ligando) con los diferentes iones metálicos señalados anteriormente. Estos análisis se llevaron a cabo a temperatura ambiente durante 5–180 minutos a pH=4,5. Como se puede observar en el Gráfico 7, el tiempo de reacción (60 y 180 minutos) no afectó de manera considerable el porcentaje de extracción para todos los iones metálicos estudiados. De acuerdo con la teoría de Person[17] de Ácidos y Bases Duras y Blandas (ABDB) el orden de la dureza de los iones metálicos empleados debería ser Mn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cu(II)[18,19] y considerando que la dureza de los átomos del ligando imino-fenol (O–N) que participan en la coordinación de iones metálicos, es intermedia, similar a la dureza del Cu(II), por ende como el ligando tiene una dureza intermedia se esperaba que coordinara (cargará) un mayor porcentaje del metal con dureza menor, lo que resulto ser de esta manera (Gráfico 7) comentado con

anterioridad. Cabe mencionar que **L8** proporcionó de buenos a excelentes valores de extracción de M(II) (≥ 57%) con los diferentes iones metálicos, lo que confirmó su excepcional capacidad para coordinar los diversos metales divalentes mencionados anteriormente. Esta gran capacidad de coordinación de **L8** se debe probablemente a la formación de una estructura polinuclear.

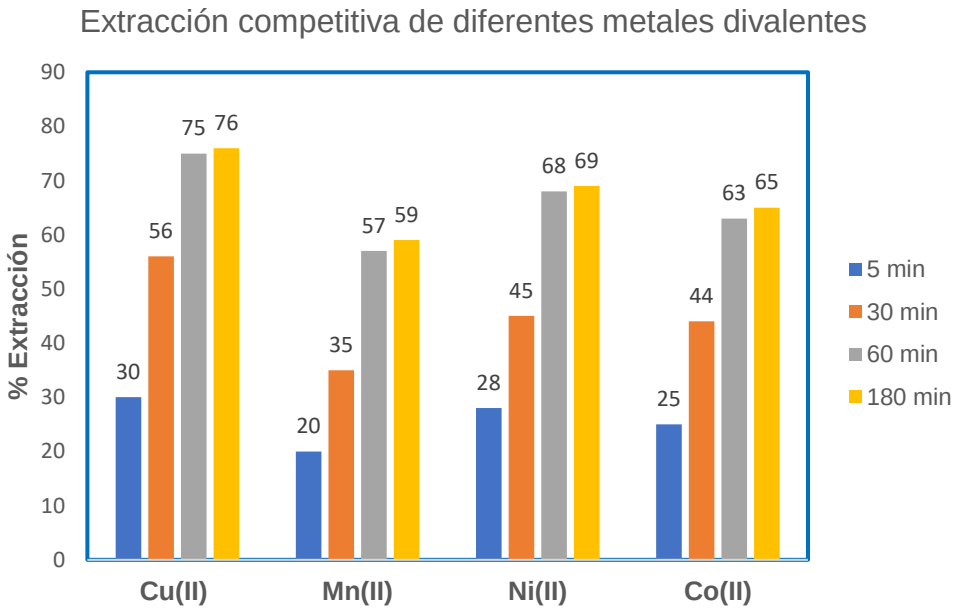


Gráfico 7: Estudios de extracción competitiva con diferentes iones divalentes llevadas a cabo por **L8** pH=4,5

5.4.4 Estudio de selectividad carga/descarga de compuestos del tipo imino-fenol (compuestos sintetizados)

Los procesos de extracción/descarga selectiva se llevaron a cabo utilizando un mismo recipiente el cual contuvo cuatro iones metálicos diferentes (Cu(II), Co(II), Ni(II) y Mn(II)). Para realizar estas pruebas, se seleccionó el ligando **L1** (uno de nuestros mejores ligandos para el método de descarga), y el ligando **L8** (nuestro mejor ligando para extracción), si bien **L1** descarga un 46% y **L6** un 47% se debe considerar que los porcentajes de descarga son en base a los porcentajes de carga, si se observa el Gráfico 6 se puede notar que **L1** carga un mayor porcentaje que **L6** (40% *versus* 35%), por lo tanto la concentración de iones de Cu(II) descargados por **L1** son mayores a los de **L6**. Estos experimentos ejemplifican mejor las condiciones reales

de operación e implican una aproximación cercana a lo que realmente sucede en la industria, aunque en menor escala. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente durante 60 minutos a un pH de 4,5 para el proceso de extracción (Gráfico 8) y los experimentos de separación posteriores se realizaron a 50 ºC durante 60 minutos a un pH = 3,0 para **L1** y un pH = 1,8 para **L8** (Gráfico 9). La relación molar de los ligandos frente a los metales (ligando/M(II)) empleados fue 1/1 para **L8´** y de 2/1 para **L8´´** y **L1** (ver Gráfico 9 y Tabla 15).

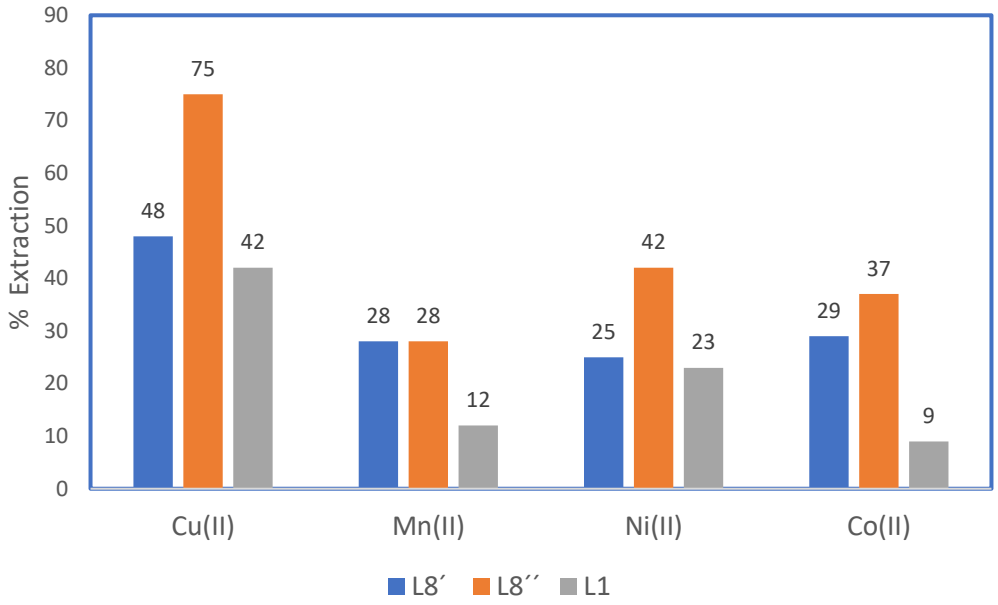


Gráfico 8: Estudios de extracción selectiva con diferentes iones metálicos divalentes, utilizando **L1** y **L8** en relaciones molares ligando/ M(II) 1/1 para **L8´**y 2/1 para **L8´´** y **L1**.

Como se puede ver en el Gráfico 8, los experimentos de extracción de selectividad confirmaron la mayor afinidad de los ligandos del tipo imino-fenol **L1** y **L8** por Cu(II) *versus* los otros iones divalentes previamente estudiados en los experimentos de competitividad (Gráfico 7). Como era de esperar, los valores porcentuales de extracción fueron menores en los estudios de selectividad que en los competitivos. Cabe señalar que **L8** (**L8´** y **L8´´**) fue mejor extractante que **L1** con todos los metales estudiados. Además, si comparamos los valores de porcentaje de extracción de **L8´´** *versus* **L8´** para Cu(II) y Ni(II), nos damos cuenta de que los resultados fueron cercanos al doble (75% *vs* 48% para Cu(II) y 42% *vs* 25% para Ni(II)) debido a la

estequiometría utilizada con el ligando **L8**. Sin embargo, estos resultados no se observaron para los otros iones metálicos en los que estos valores de extracción (**L8´´** *versus* **L8´**) fueron prácticamente los mismos para Co(II) e idénticos para Mn(II) (Gráfico 8). Considerando el porcentaje de extracción de iones, fue posible determinar el porcentaje de ligando utilizado para la carga de cada ion y el porcentaje de ligando total empleado (Tabla 15).

Tabla 15**:** Estudios de selectividad para iones metalicos llevados a cabo por ligandos **L1** and **L8**.

Entrada	Ion metalico	%Extracción[a]	%[b]	%[c]
1[d]	Cu(II)	48	12	32
	Co(II)	28	7	
	Ni(II)	25	6	
	Mn(II)	29	7	
2[e]	Cu(II)	75	19	46
	Co(II)	28	9	
	Ni(II)	42	11	
	Mn(II)	37	7	
3[f]	Cu(II)	42	11	22
	Co(II)	12	2	
	Ni(II)	23	6	
	Mn(II)	9	3	

[a] Porcentaje de extracción para cada ión metálico. [b] Porcentaje de ligando usado porr cada ión metálico. [c] Porcentaje total de ligando total utilizado para todos los iones. [d] **L8´** ligando con estequiometría 1/1 (ligando/M(II)). [e] **L8´´** ligando con estequiometría 2/1 (ligando/M(II)). [f] **L1** ligando con estequiometría 2/1 (ligand/M(II)).

Las entradas 1 y 2 representan **L8** con diferentes proporciones molares ligandos/M(II), señalando que esta relación influye en el porcentaje del ligando total utilizado, lo que se atribuye a la esfera de coordinación de los iones divalentes estudiados, confirmando que el ligando **L8´´** (Tabla 15, entrada 2) tiene el mejor porcentaje de carga. Por otro lado, si comparamos las entradas 1 y 3, se observa que **L8´**es mejor extractante que **L1** en el proceso de carga, porque, aunque ambos ligandos tienen la misma cantidad de centros de coordinación, se utilizó una mayor cantidad de **L8** total (Tabla 15, entrada 1). Cabe señalar, que si se comparan los resultados de selectividad con los de competitividad, se observan que los ligandos empleados cuando están en contacto en un mismo recipiente con todos los iones metálicos antes mencionados, presentan mayor afinidad hacía cobre, esto nuevamente se explica por la teoría de

Person[17] de Ácidos y Bases Duras y Blandas (ABDB), según esta teoría la mayor afinidad sería hacia los metales siguiendo un orden de la dureza intermedia Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Mn(II),[18,19] debido a la dureza intermedia que se genera con la combinación de los átomos del ligando O-N (duro-blando), esto se vio claramente reflejado en los resultados Gráfico 8.

Por otro lado, en los experimentos de descarga de selectividad, **L1** mostró buenos valores de separación (rango 53–65%, Gráfico 9) para todos los metales divalentes, aunque los porcentajes de carga presentados por este ligando no fueron óptimos (Gráfico 8). Sin embargo, **L1** presentó valores de descarga similares para todos los iones, lo que significa que este ligando no es selectivo para el proceso de separación. Aunque el ligando **L8** mostró el mejor porcentaje de carga para Cu(II), sus porcentajes de descarga fueron muy bajos para todos los iones metálicos divalentes, por lo tanto, **L8** tampoco presentó selectividad hacia estos metales. Vale la pena resaltar que un ligando con porcentajes elevados en el proceso de extracción normalmente podría presentar dificultades en el proceso de descarga, como el caso de **L8**, por el contrario, un ligando con porcentajes bajos en el proceso de extracción generalmente podría tener facilidades en el proceso de descarga, como el caso de **L1**. No obstante, un excelente extractante debe tener ambas cualidades mencionadas anteriormente, como es el caso del hidroxi-oxima, extractante LIX.[98]

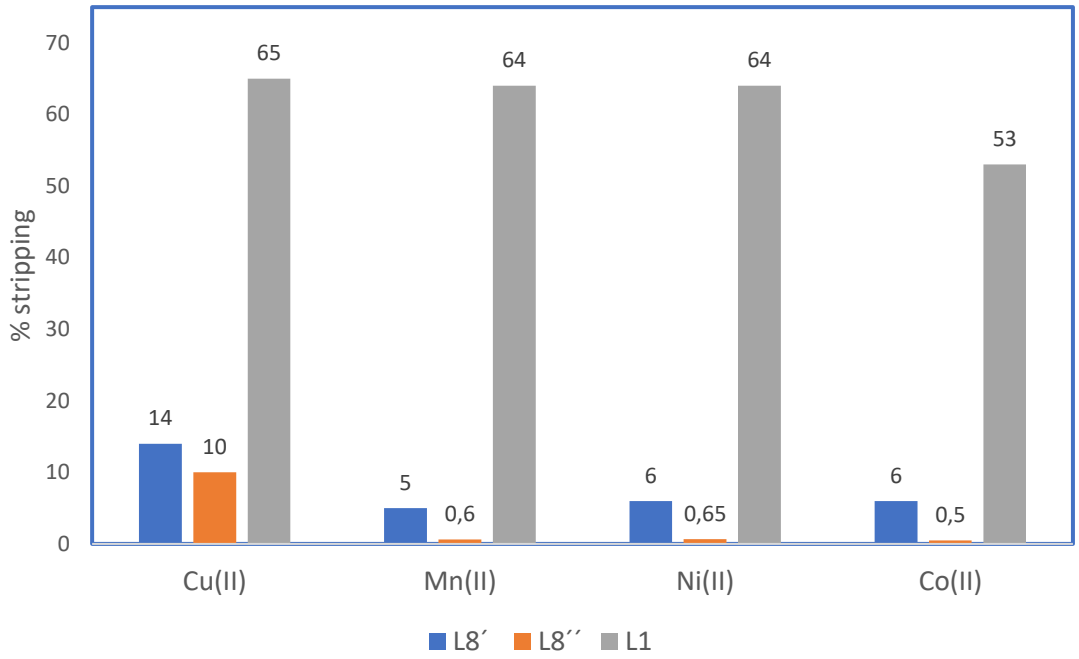


Gráfico 9: Estudios de descarga selectiva con metales divalentes utilizando **L1** y **L8** en relaciones molares ligando/ M(II) 1/1 para **L8´**y 2/1 para **L8´´** y **L1**.

Habiendo utilizado los ligandos imino-fenol para realizar los experimentos de extracción/descarga de Cu(II), experimentos de competitividad y selectividad (condiciones similares a las reales), la Tabla 16 muestra resultados comparativos de ligandos de tipo imino-fenol sintetizados en esta tesis, con ligandos reportados en literatura utilizados en este tipo de procesos. Es importante señalar, que de acuerdo con la etapa industrial de extracción SX es recomendable trabajar con soluciones lixiviantes que posean concentraciones de Cu(II) entre 0,016–0,16 M.[99] En la Tabla 16, entrada 1 se muestran los resultados de carga (de la tesis) utilizando el ligando **L8**, los que se comparan con resultados de carga de otros ligandos del tipo oxima entrada 3, salen entrada 5 y pirazol-fenol entrada 6. Sin embargo, se observan ciertas limitaciones como concentraciones utilizadas inferiores a las operaciones mineras en el caso de los ligandos del tipo oximas y pirazol fenol (al momento de utilizar concentraciones reales en la industria genera problemas de viscosidad, separación entre otros), tiempo de carga/descarga muy elevados 24 horas para el caso de ligando del tipo salen,[53] y baja selectividad de ligandos de tipo pirazol-fenol,[58] lo que puede

suponer limitaciones a nivel industrial al momento de pensar en escalar los resultados. Por otro lado, el solvente escogido también determina la efectividad del proceso. Uno de los solventes más utilizados en las plantas mineras chilenas es Escaid.[100] En la Tabla 16, entrada 2, se muestran los resultados de descarga (de la tesis) utilizando el ligando **L1,** los que se comparan con los resultados de descarga de otros ligandos del tipo oxima entrada 4 y pirazol-fenol entrada 7. En este caso se observa que los ligandos reportados muestran resultados esperados para la descarga sobre un 90%, es por este motivo que uno de los desafíos futuros en cuanto a los ligandos del tipo imino-fenol es trabajar en mejorar en el diseño de la estructura química para favorecer mejores resultados en descarga, sin perjudicar los resultados de carga.

Tabla 16 Comparación de porcentajes de Cu(II) carga/descarga obtenidos con diferentes ligandos.

Entrada	Ligando	pH	Solvente orgánico	[Cu(II)] (M)	% Cu(II)[c,d]	Ref.
1	**L8**	4,5	Escaid	0,16	75[C]	Tesis
2	**L1**	3,0	Escaid	-	65[d]	Tesis
3	HL^{2}[1]	4,5	CH_2Cl_2	$1,0 \cdot 10^{-4}$	97[c]	[82]
4	HL^{2}[1]	4,0	CH_2Cl_2	-	95[d]	[82]
5	H_2L[2]	4,5	$CHCl_3$	1,0	95[c]	[53]
6	L_1H[3]	2,0	CH_2Cl_2	$7,87 \cdot 10^{-2}$	78[c]	[58]
7	L_1H[3]	2,0	CH_2Cl_2	-	98[c]	[58]

[1] 3-tert-butil-2-hidroxi-5-metoxi benzaldehido oxima. [2] 2-hidroxi-3-(piperidin-4-ilmetill)-5-nonilbenzaldehido (tipo salen), [3] 2-(5-(tert-butil)-1H-pirazol-3-il)fenol, [c] carga, [d] descarga.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

6. Conclusiones

- En esta investigación compuestos del tipo benzotriazol-fenol **LA** y **LB** (compuestos comerciales) resultan ser solubles en solvente industrial Escaid, sin embargo, no presentaron resultados satisfactorios de carga (coordinación) de Cu(II).
- Nuevos compuestos propuestos del tipo imino-fenol **L1–L8** y **LZ** son sintetizados de manera directa con buenos rendimientos, sobre el 70%, utilizando como reactivos aminas alifáticas de cadena larga que otorgaron buena solubilidad en Escaid, con excepción del ligando **LZ** que presentó baja solubilidad.
- Ligandos **L1**–**L8** presentaron la capacidad de formar complejos de Cu(II) a partir de $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ lo que originó **C1**–**C8** *vía* reacción de protonólisis en la cual el átomo de Cu(II) se une al ligando mediante un modo de coordinación κ^2-NO y el centro metálico presentó un entorno tetracoordinado. Ligados **L1**–**L8** fueron caracterizados por métodos de espectroscopia (RMN, FTIR, UV/Vis y MS) mientras que complejos **C1**–**C8** fueron caracterizados *via* FTIR y UV/Vis.
- Ligandos **L1**–**L8** fueron usados como extractantes de cobre utilizando condiciones óptimas de reacción (temperatura ambiente, agitación durante 60 minutos, y soluciones ácidas de pH=3,0).
- **L8** resulto ser el mejor ligando para extracción de Cu(II) obteniéndose un 70% de carga, formando una posible estructura polinuclear metal-ligando. Sin embargo, presentó bajas capacidad de descarga (15%).
- **L1** y **L6** presentaron las mejores capacidades de descarga hacia Cu(II), 46 y 47%, respectivamente.
- **L8** resultó ser un excelente extractante para los procesos de carga tanto competitivo Cu(II), 75%; Ni(II), 68%; Co(II), 63% y Mn(II), 57%; como selectivo Cu(II), 75%; Ni(II), 42%; Co(II), 37% y Mn(II), 28%; con la mayoría de los iones metálicos investigados.
- **L8** presentó malos resultados para el proceso de descarga proveniente de la carga selectiva obteniéndose Cu(II), 14%; Ni(II), 6%; Co(II), 6% y Mn(II), 5%.

- Por otro lado **L1** resultó presenta una mayor selectividad hacia Cu(II), 42%; frente a los otros metales divalentes Ni(II), 23%; Co(II), 9% y Mn(II), 12%; en el proceso de carga y Cu(II), 65%; Ni(II), 64%; Co(II), 53% y Mn(II), 64%; en el proceso de descarga.
- El desarrollo de nuevos ligandos para procesos de extracción minera es de vital importancia, para ir apuntando hacia el camino de reacciones y procesos más amigables con el medio ambiente, se propone utilizar desechos de aceites vegetales como posibles solventes para extracción de iones divalentes.

Capítulo 7: BIBLIOGRAFÍA

7. Bibliografía

1. J. Newton, *"Extractive Metallurgy"*, Ed: Chapman and Hall Ltd., London, U. K., 1959.
2. M. Araya, M. Olivares, F. Pizarro, G. Figueroa, G. Lagos. "*Cobre, Salud, Medio Ambiente y nuevas tecnologías"*. INTA, Procobre Brasil, Chile, México, Perú, 2009
3. J. Rankin, 4th High Temperature Processing Symposium, Swinburne University of Technology, Melbourne, Australia, 2012.
4. P. A. Tasker, P. G. Plieger, L. C. West, *"Comprehensive Coordination Chemistry II"*, Ed: Elsevier Ltd, Oxford, U. K., 2004.
5. T. E. Graedel, J. Allwood, J.-P. Birat, M. Buchert, C. Hageluken, B. K. Reck, S. F. Sibley and G. Sonnemann, *J. Ind. Ecol.,* 2011, 15, 355
6. S. O. Anderson, A. Ashbrook, D. S, Flett, G. M. Ritcey, D. R. Spink, "*Solvent Extraction in Process Metallurgy*",: påg. 368, Lecture Notes for Course. University of Waterloo, Canadá, 21-23 de Septiembre, 1971.
7. P. Sarfo, A. Das, G. Wyss, C. Young, C., *Waste Manage.*, 2017, 70, 272.
8. Z. Guo, D. Zhu, J. Pan, F. Zhang, *J. Clean. Prod.*, 2018, 187, 910.
9. A. Reguezza Inzunza, Fundamentos y aplicaciones de la extracción por solventes en la industria del cobre, 1994, Chuquicamata- Chile, pp. 8-16, 40-58.
10. X. Zhang, X. Li, H. Cao, Y. Zhang, *Sep. Purif. Technol.*, 2010, 70, 306.
11. W. C. Cooper, G. E. Lagos, G. Ugarte, *"Copper-Cobre'87 — Volume 3: Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper*"; realizado en Viña del Mar, por el 11 MCh (Inst. lng. de Minas de Chile), ed. U. de Chile, 1988.
12. Lorca Tomás, Manual de Extracción por Solventes, Cognis Corporation. 2004. Santiago-Chile.
13. J. C. Sánchez, *"Extracción por solvente de Cobre"*, Sales Account Manager MEP, 20 Octubre 2014, CYCTEC
14. A. K. Biswas, G. R. Bashfoth, *"The PhysicalChemestry of Metallurgical Processes"*, Ed: Chapman and Hall Ltd., London, U.K., 1962
15. A. R. Burkin, *"The Chemistry of Hydrometallurgical Processes",* Ed: D. Van Nostrand, New Jersey, USA, 1966.
16. R. Chang, Química, 6ª ed McGraw-Hill, México, 1999.

17. G. Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva, 2ª Pearson Educación, México, 1999.

18. C.J. Milios, T.C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2006,25, 134.

19. a) K. R. Barnard, *Hydrometallurgy*, 2008, 90, 147; b) https://boletin.cochilco.cl/descargas/estudios/informes/Insumos%20Cr%C3%ADticos/Estudio_de_Insumos_Criticos_en_la_Mineria_Chilena_VF.pdf

20. R. L. Atwood, J. D. Miller: *Trans. SME AIME,* 1973, 254, 319.

21. J. R. Turkington, P. J. Bailey, J. B. Love, A. M. Wilson, P. A. Tasker, *Chem. Commun.,* 2013, 49, 1891.

22. K. L. Power, "*Operation of the First Commercial Liquid Ion-Exchange and Electrowinning Plant"*; ISEC, The Hague, April 1971, 1409.

23. D. S. Flett, *J. Chem. Technol. Biotechnol.,* 1999, 74, 99.

24. R. Dalton, G. Diaz, R. Price, A. Zunkel, *JOM*, 1991, 43, 51.

25. A. P. Paiva, P. Malik, *J. Radioanal. Nucl. Chem.,* 2004, 261, 485.

26. A. Strzałkowska, M. Wojtala, J. Siwka, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.,* 2012, 55, 825.

27. L. Wang, X. Li, X. Sun, L., Wang, *Sep. Sci. Technol.,* 2019, *54*, 1302.

28. D. Mihovilovic, E. Miguel, *"Hidrometalurgia,fundamentos, procesos y aplicaciones"*. Ed: Consejo Minero de Chile, Santiago, Chile, 2001, pp 445-521.

29. G. Kyuchoukov, L. Mishono. Solv. Extr. Ion Exch, 1993, 11, 555

30. P. Gramatyka, R. Nowosielski and P. Sakiewicz, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.,* 2007, 20, 535.

31. F. J. Alguacir. *Rev. Metal. Madrid*, 1999, 35, 53.

32. J. Szymanowski, *"Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy"*; Ed: CRC Press, Boca Raton, USA, 1993.

33. M. B. Bogacki, *Solvent Extr. Ion. Exc.,* 1997, 15, 731.

34. M.B Bogacki y J. Szymanowski, *Solvent Extr. Ion Exch*, 1996 14,897.

35. K. Wieszczycka, M. Kaczerewska, M. Krupa, A. Parus, A. Olszanowski, *Sep. Purif. Technol.,* 2012, 95, 157.

36. K. Wieszczycka, M. Krupa, A. Olszanowski, *Sep. Sci. Technol.,* 2012, 47, 1278.

37. J. Szymanowski, *Crit. Rev. Anal. Chem.,* 1995, 25, 143.

38. D. Eyzaguirre, "*Effect of Nitrate in the Lomas Bayas SX Plant"*, Minerales, Vol. 55, N° 233, 2000.

39. S. Pradhan, S. Mishra, *Metall. Res. Technol*., 2012, 112, 202.

40. M. Virning, D. Eyzaguirre, M. Jo, J. Calderon, *"Effects of nitrate on copper SX circuits: A case Study",* Copper 2003-Cobre 2003, Volume VI – Hydrometallurgy of Copper (Book 2). The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Canada, 2003, pp. 795-810.

41. C. Hurtado-Guzman, J. Menacho, *"Oxime degradation chemistry in copper solvent extraction plants"*, Copper 2003, Volume VI – Hydrometallurgy of Copper (Book 2). Ed: P. A. Riveros, D. Dixon, D. B. Deisenger, J. Menacho, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Canada, 2003, 719-734.

42. R. Sawart, K. Cramer, O. Castro, P. Tasker, R. Forgan, "*Evolution of copper solvent extraction reagents"*, Hydrocopper 2007, IV International Copper Hydrometallurgy Workshop, Viña del Mar, Chile, 41-47

43. M. Arancibia, C. Carlesi, J. Torres, *"Optimización sistema de coalescencia y restauración de orgánico en planta SX*". (Tesis de pregrado). Pontifica Universidad Católica de Valparaíso. Escuela de Ingeniería Química, Santiago, Chile, 2010

44. P. Schimidt and D. Verdejo, *"Design and operating aspects at Minera El Tesoro, A great project and successful operation"*, Copper 2003, Copper Hydrometallurgy Short Course, Ed: P. A. Riveros, D. Dixon, D. B. Dreisenger, J. Menacho, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Canada, 2003.

45. C. Y. Cheng, C. A. Hughes, K. R. Barnard, K. Larcombe, *Hydrometallurgy,* 2000, 58, 135.

46. K. C. Sole, K. Viljoen, B. K. Ferreira, M. D. Soderstrom, O. Tinkler, L. Hoffmann, "*Customizing Copper-Iron Selectivity Using Modified Aldoxime Extractants: Pilot Plant Evaluation*".

47. T. Bednarsk, *"Behavior of Iron and Manganese in electrowinning solutions"*, – A Hull Cell Study Tucson SME December 2008, Cytec Industries Inc.

48. G. Zarate , "*Manganese in SX/EW Plants"*, Cytec Seminar, Antofagasta, Chile, October 2010, Anglo American.

49. D. Killick, T. Fenn, *Annu. Rev. Anthropol.,* 2012, 41, 559.

50. Gilchrist T.L, *Chem. Soc. Rev.* 1983, *12,* 53

51. Homann K, Argemann J, Collas M, Zimmer R, and. Reiβig H-U. *Journal fûrpraktische Chemie*. 1998, *340,* 649-655

52. C. Mukherjee, T. Weyhermuller, E. Bothe, E. Rentschler, P. Chaudhuri, *Inorg. Chem.,* 2007, 46, 9895.

53. S. G. Galbraith, P. G. Plieger, P. A. Tasker, *Chem. Commun.*, 2002, 2662

54. R. Forgan, D. Henderson, F. McAlister, P. Tasker, F.J. White, J. Campbell, R. Swart. *Can. Metall. Quart.*, 2008, 47, 293.

55. J. Bender, N. Emmerich, M. Virnig*, "Improved metal solvent extraction reagents and use thereof";* W02012150989A2, November, 2012

56. R. S. Forgan, B. D. Roach, P. A. Wood, F. J. White, J. Campbell, D. K. Henderson, E. Kamenetzky, F. E. McAllister, S. Parsons, E. Pidcock, P. Richardson, R. M. Swart, P. A. Tasker, *Inorg. Chem*., 2011, 50, 4515.
57. M. Healy, E. Carter, I. Fallis, R. Forgan, R. Gordon, E. Kamenetzky, J. Love, C. Morrison, D. Murphy, P. A. Tasker. *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 8465.
58. M. R. Healy, J. W. Roebuck, E. D. Doidge, L. C. Emeleus, P. J. Bailey, J. Campbell, A. J. Fischmann, J. B. Love, C. A. Morrison, T. Sassi, D. J. White, P. A. Tasker, *Dalton Trans.,* 2016, 45, 3055.
59. H. Schiff, *Ann. Chem.,* 1864, 131, 118.
60. H. M. Sprung, *Chem. Rev.,* 1940, 26, 297.
61. R. James, U.S.2, 393, 271, 1946
62. Badische Anilin - and Soda-Fabrik A-G (by Guanther Nottes). Ger. 1961,1,117,805
63. F. V. Pishchugin, Z. Sh. Sharshenalieva, N. S. Dakenova, *IIzv. Akad. Nauk Kirg. SSSR,* 1986, 6, 65.
64. Charles, D. Lowry, Jr., U.S. 2,715,073 (1955).
65. Compagnic Franosisede reaffinage, Fr. 1,122,357 (1956).
66. Farben Fabriken Bayer, A-G Brit. 873, 673 (1960).
67. A. Burr, H. Bundgaard, *Arch .Pharm. Chem. Sci. Ed.,* 1897, 15, 76.
68. A. I. Vogel, *"A Text book of Quantitative Inorganic Analysis"*, Ed: Longman, 1961, pp. 389.
69. U**.** Casollato, P. Guerriere, S. Tamburrimi, P. A. Vigato, R. Graziani, *Inorg. Chim. Acta,* 1986, 199, 215.
70. S. V. Shinkonenko, E. P. Opanasenko, Yu. L. Volyanskii, N. N. Shul'ga, M. P. Peprepichka, N. D. Bunyatyan, *Khim-Farm.Zh.,* 1989, 23, 59.
71. S. A. Güngör, M. Tümer, A. R. Çiftaslan, *J. Lumin.,* 2016, 170, 108.
72. M. K. Pal, N. Kushwah, A. P. Wadawale, S. Dey, V. Sudarsan, V. K. Jain, *J. Organomet Chem.,* 2016, 808, 128.
73. D. Peralta-Domínguez, M. Rodriguez, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado D. Luna-Moreno M. Ortiz-Gutierrez V. Barba, *Sensors and Actuators B, 2015,*225,221.

74. R. Peralta, G. Araya, *"Cambio de Configuración en SX y mezcla optima de extractante"*, Segundo encuentro internacional de hidrometalurgia, UCN, may 04, 2005, Antofagasta, Chile, 2005.

75. H. Hein, P. Joly, *"Metallurgical performance and characteristics of small and medium size copper SX plants in Chile"*, 19th International Solvent Extraction Conference, 3-7 octubre 2011, Santiago, Chile, 2011.

76. H. Hein, *"Flexibility trends in copper solvent extraction"*, Hydrometallurgy 2003, 5th International Symposium, 24-27 august, Vancouver, B.C., Canada, 2003.

77. D. Ibaceta, J. Garrido, H. Hein, G. Araya, *"SX Development at Dos Amigos in Northern Chile"*, ALTA 2003 Conference, may 19-24, 2003, Perth, Australia, 2003.

78. K. C. Sole, K (2008). *"Solvent Extraction in the hidrometallurgical processing and purification of metals. Process design and selected applications"*. Ed: Taylor & Francis Group. Chapter 5, 2008.

79. Consejo Minero (2011-2017). Chile. Pdf 2017. https://consejominero.cl/wp-content/uploads/2019/01/Industria-Minera-2017.pdf

80. F. Sánchez-Viesca, M. Berros, M. R. Gómez, Rev. Esp. Cienc. Quim. Biol., 2013, 16, 36.

81. D. A. Mac-Leod-Carey, C. Bustos, E. Schott, L. Álvarez-Thonc, M. Fuentealba, *Acta Cryst.,* 2007, 63, 670.

82. Z. Kaboli Tanhaa, M. Koorepazan Moftakhara, M.R. Yaftiana and N. Noshiranzadehb *Anal. Bioanal. Chem. Res, 2016,3,53.*

83. C.-G. F. von Richthofen, B. Feldscher, K.-A. Lippert, A. Stammler, H. Bogge, T. Glaser. *Z. Naturforsch.,* 2013, 68b, 64.

84. P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 10405.

85. M. A. Gaona, F. Montilla, E. Álvarez, A. Galindo, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 6516.

86. G. O. Dudek, G. P. Volp, *J. Am. Chem. Soc.,* 1963, 85, 2697.

87. P. Gili, M. G. Martin-Reyes, P. Martin-Zarza, I. L. F. Machado, M. F. C. Guedes da Silva, M. A. D. A. Lemos, A. J. L. Pombiero, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, 244, 25.

88. G. Bouet, M. Khan, Transit. Metal Chem., 2016, 31,169.

89. O. Cuzan, A. Kochem, A. J. Simaan, S. Bertaina, B. Faure, V. Robert. S. Shova, M. Giorgi, M. Maffei, M. Réglier, M. Orio, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 2016, 5575

90. A. Mesias, C. Bustos, *"Síntesis y caracterización de complejos con metales divalentes, Cu(II)y Pd(II) con ligantes del tipo B-dicetohidrazonas y alfahidrazo-B-cetoésteres"*. (tesis pregrado). Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile, 2015.

91. W.Verweij, 1998. Cheaqs Next. Windows. Chile. Uc
92. A. M. Wilson, P. J. Bailey, P. A. Tasker, *Chem. Soc. Rev.,* 2014, 43, 123.
93. 92 M. R. Healy, J. W. Roebuck, E. D. Doidge, L. C. Emeleus, P. J. Bailey, J. Campbell, A. J. Fischmann, J. B. Love, C. A. Morrison, T. Sassi, D. J. White, P. A. Tasker, *Dalton Trans*., 2016, 45, 3055.
94. J. Szymanowski, A. Borowiak-Resterna, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 1991, 22, 519
95. R. S. Forgan, P. A. Wood, J. Campbell, D. K. Henderson, F. E. McAllister, S. Parsons, E. Pidcock, R. M. Swart, P. A. Tasker, *Chem. Commun.,* 2007, 4940.
96. B. D. Roach, T. Lin, H. Bauer, R. S. Forgan, S. Parsons, D. M. Rogers, F. J. White, P. A. Tasker, *Aust. J. Chem.,* 2017, 70, 556.
97. I. Król-Starzomska, A. Filarowski, M. Rospenk, A. Koll, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 2131.
98. P. A. Tasker, P. G. Plieger, L. C. West, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 3 (Eds. J. A. McCleverty T.J. Meyer), Elsevier Ltd, Oxford, 2004.
99. M, E. Schlensinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of copper*, Elsevier Ltd, Capítulo 16. Solvent Extraction pp. 323-347.
100. High-performance diluents for metal extraction, ExxonMobil

CAPÍTULO 8: ANEXOS

8. Anexos

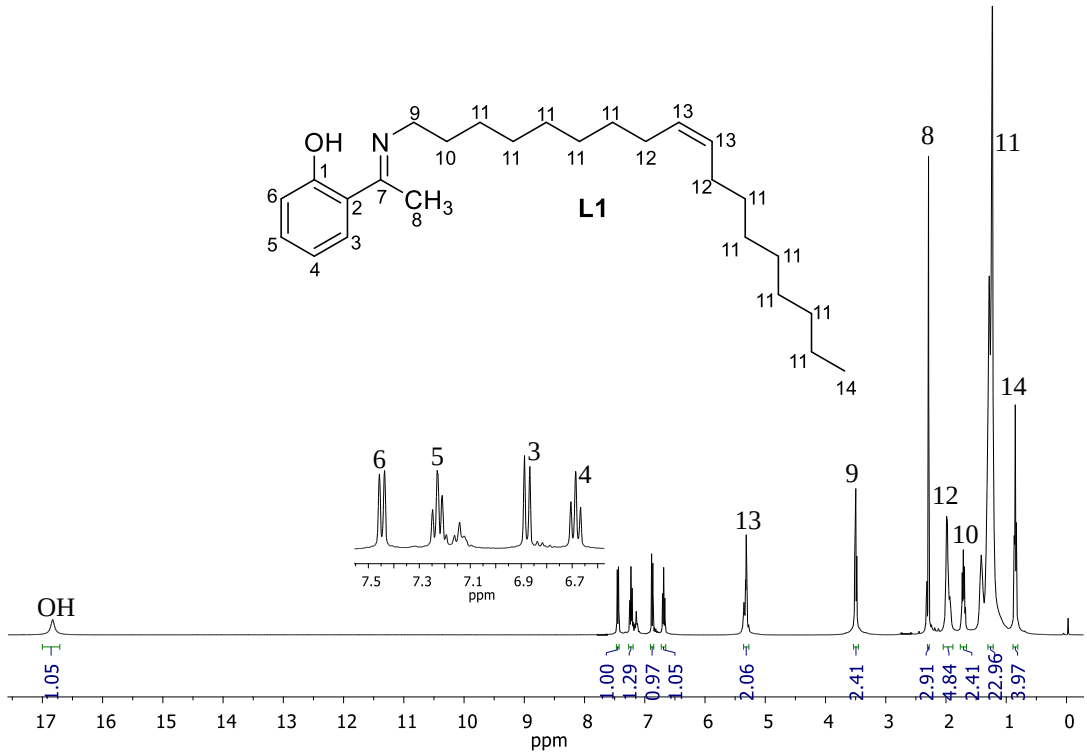
Tabla S1. Señales de UV/Vis de los ligandos imino-fenol **L1–L8**.

Ligando	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	**Asignaciones de Bandas**
L1	248,26 (5,64)	375,15 (5,45)			$\pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \pi^*$
L2	255,3 (5,64)	323,2 (5,45)			$\pi \rightarrow \pi^*, n \rightarrow \pi^*$
L3	240,3 (5,98)	289,3 (5,95)	310,1 (5,16)	360,6 (4,77)	$\pi \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \pi^*$
L4	250,3 (5,9)	265,74 (5,5)			$\pi \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \pi^*$
L5	253 (5,93)	298 (5,57)			$\pi \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \pi^*$
L6	242 (5,78)	275 (h)			$\pi \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \pi^*$
L7	245 (5,74)	280 (5,72)			$\pi \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \pi^*$
L8	255 (5,25)	310 (5,80)			$\pi \rightarrow \pi^*, \pi \rightarrow \pi^*,\ n \rightarrow \pi^*$

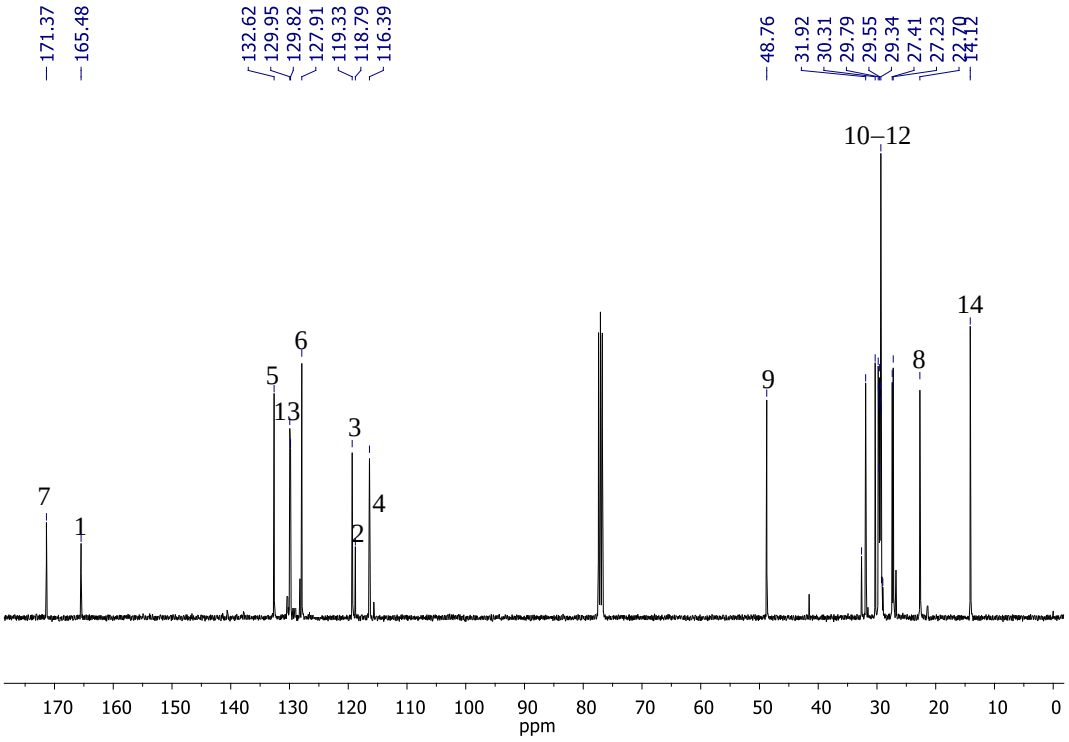
Tabla S2**.** Señales de UV/Vis de los complejos **C1**–**C8**.

Complejo	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	**Asignaciones de Bandas**
C1	252,27 (5,36)	295 (h)	372,4 (5,27)			λ_2= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
C2	253,25 (5,67)	304,32 (5,42)	369,91 (5,41)			λ_2= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
C3	241,6 (5,98)	260,9 (h)	320,05 (5,7)	420 (5,16)	430 (5,0)	$\lambda_4\ \lambda_5$= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
C4	270,16 (5,85)	300 (h)	420 (5,2)	440,4 (5,18)		λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
C5	275 (5,54)	301 (h) (5,05)	349 (462)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
C6	269,8 (5,79)	298,7 (h)	365,4 (5,08)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
C7	246 (5,68)	304 (h)	348 (4,84)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$
C8	280 (5,77)	299,6 (h)	323 (5,30)			λ_3= *L-M (MLTC),* $^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$

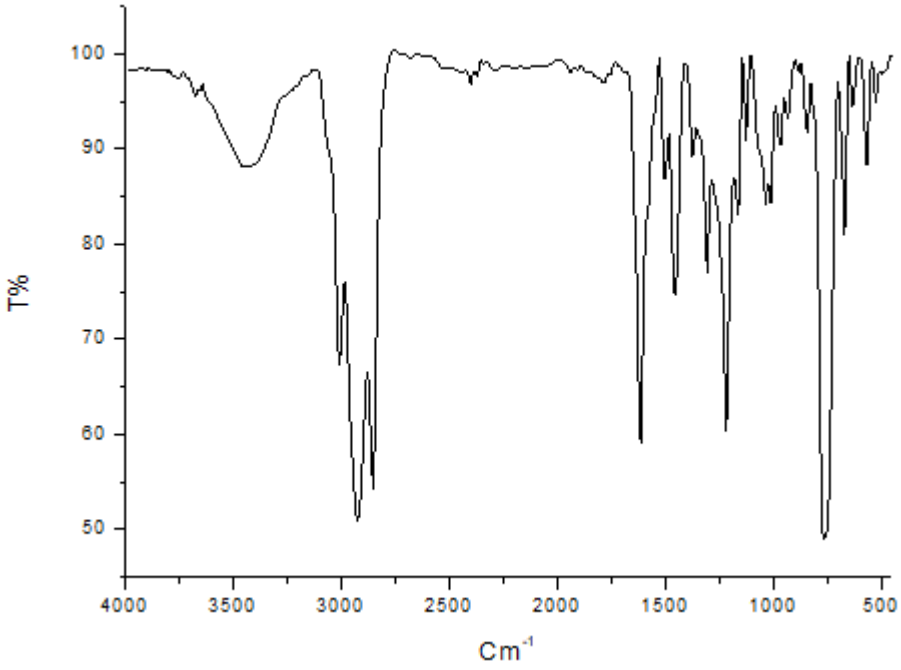
Espectro de ^{1}H RMN 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L1**) en $CDCl_3$.



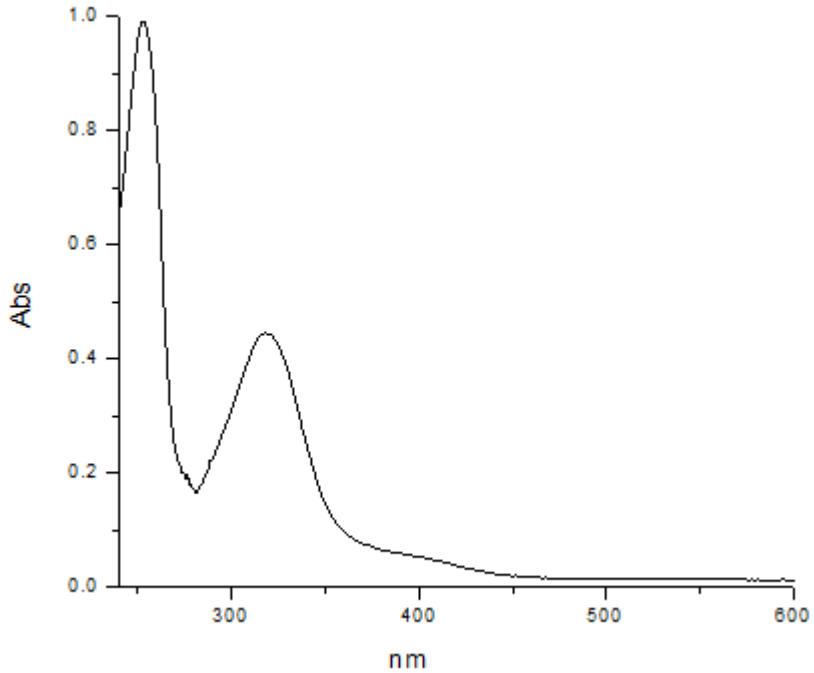
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L1**) en $CDCl_3$.



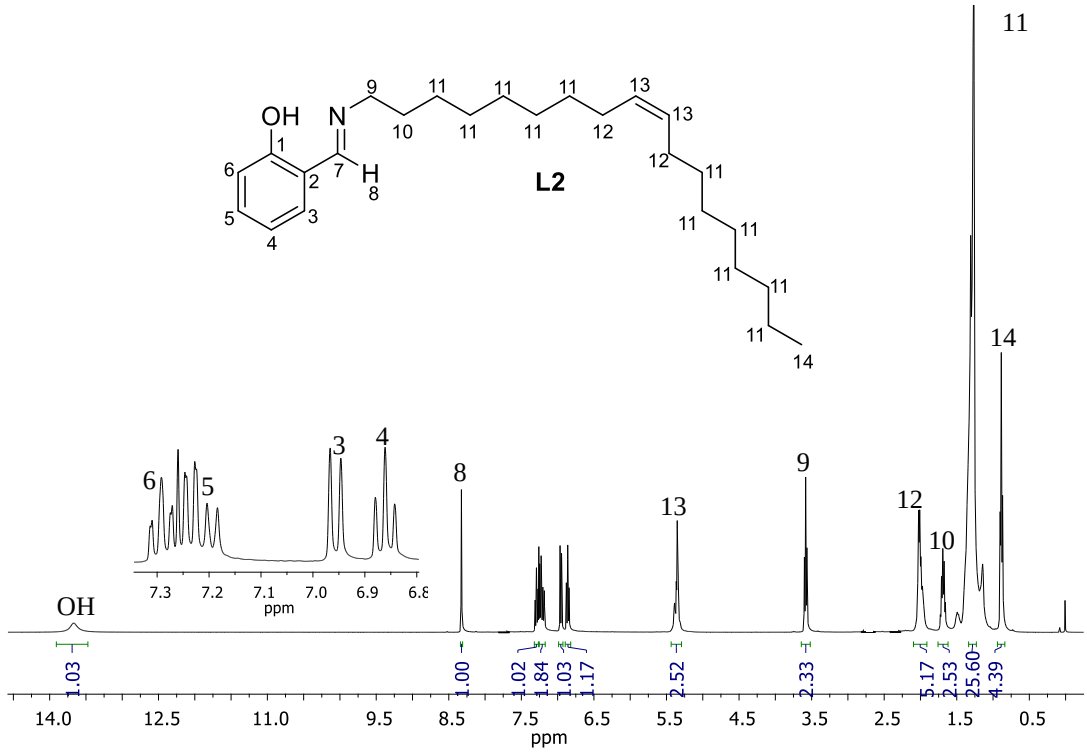
Espectro de IR de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L1**).



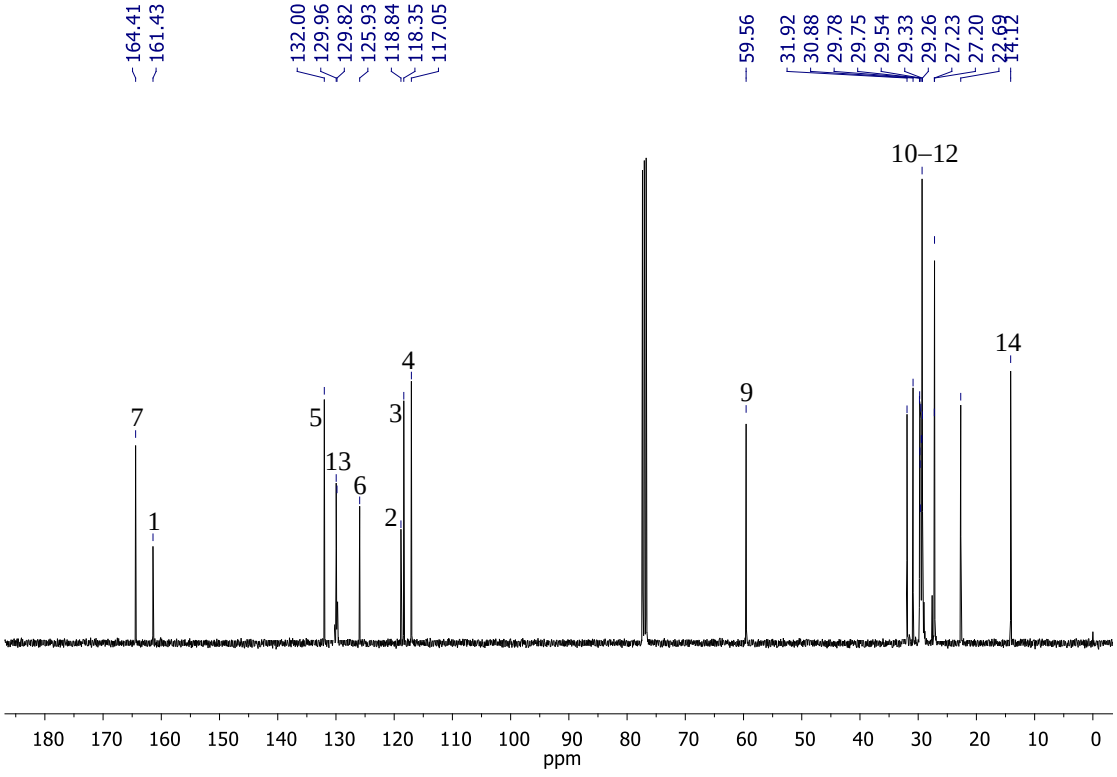
Espectro de UV/Vis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L1**).



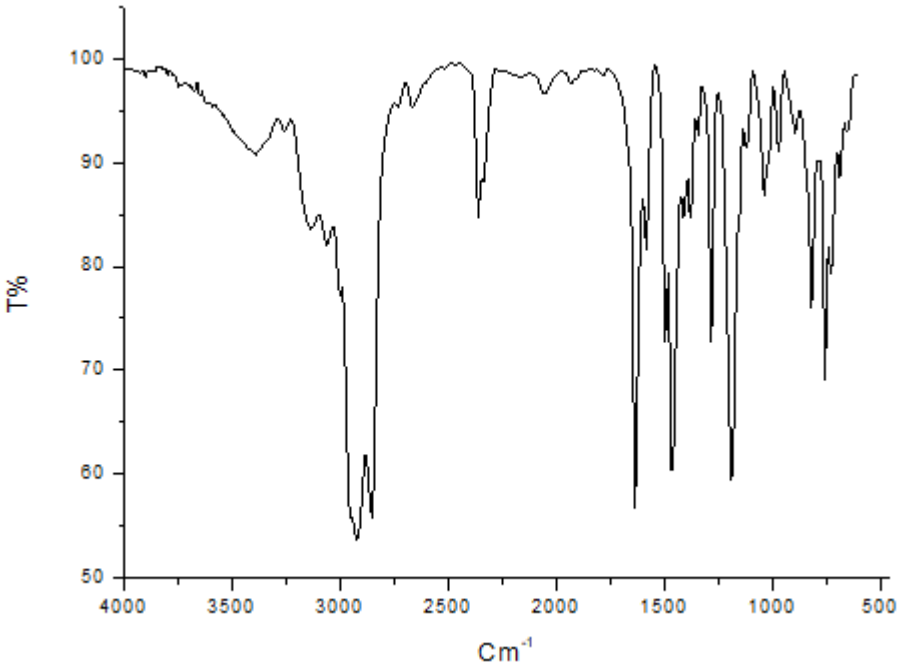
Espectro de ^{1}H RMN de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)fenol (**L2**) en $CDCl_3$.



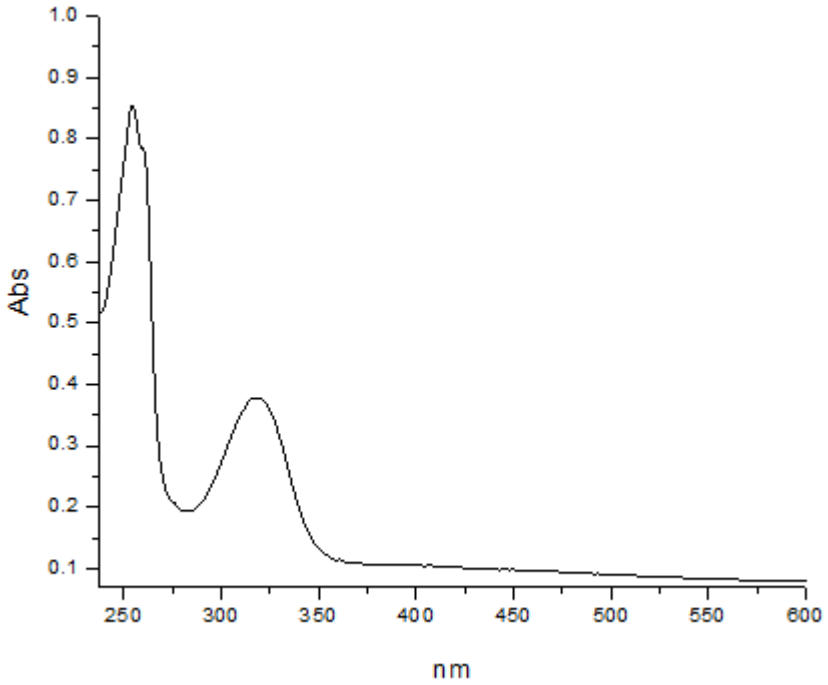
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)fenol (**L2**) en $CDCl_3$.



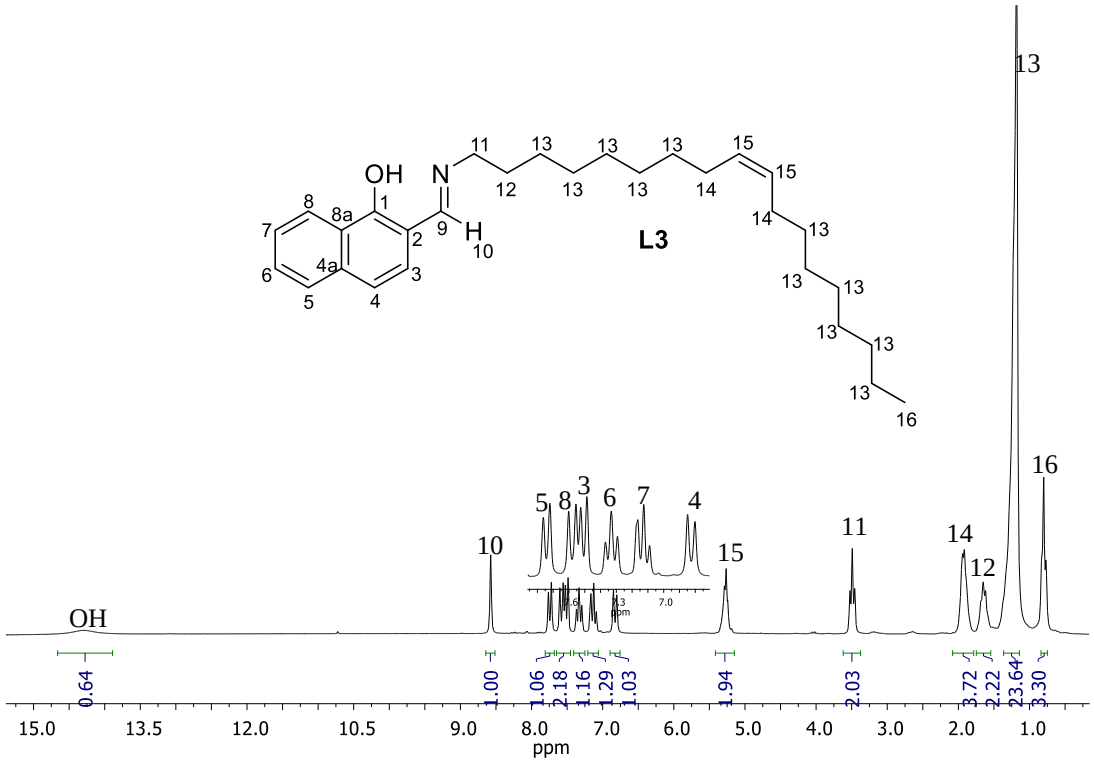
Espectro de IR de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)fenol (**L2**).



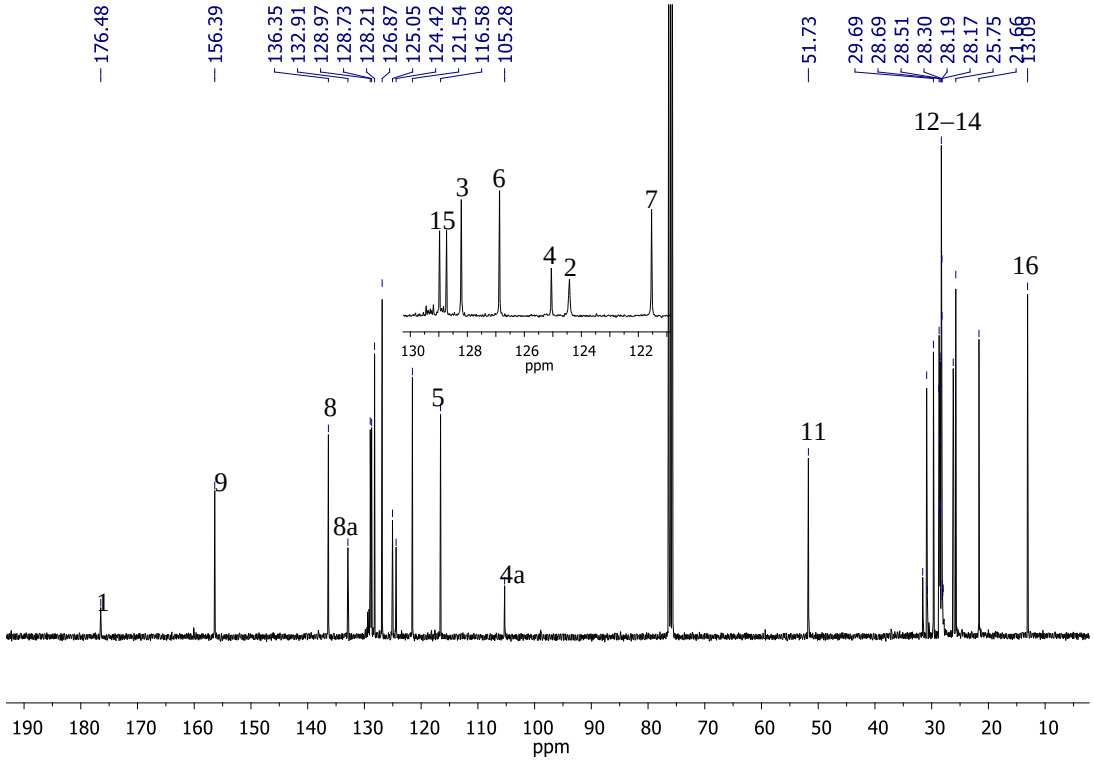
Espectro de UV/Vis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)metil)fenol (**L2**).



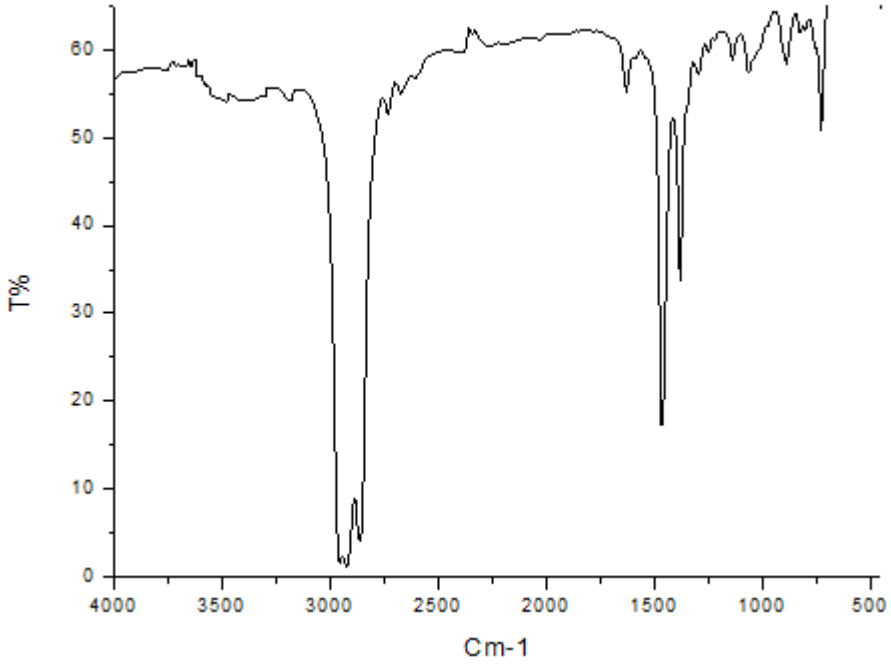
Espectro de ^{1}H RMN de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il) imino)metil)naftalen-1-ol (**L3**) en $CDCl_3$.



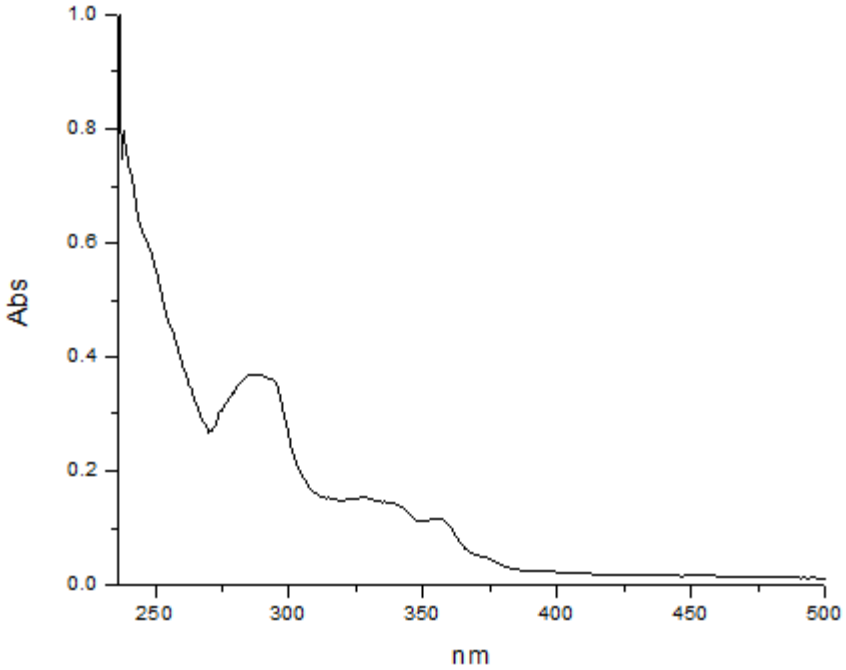
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il) imino)metil)naftalen-1-ol (**L3**) en $CDCl_3$.



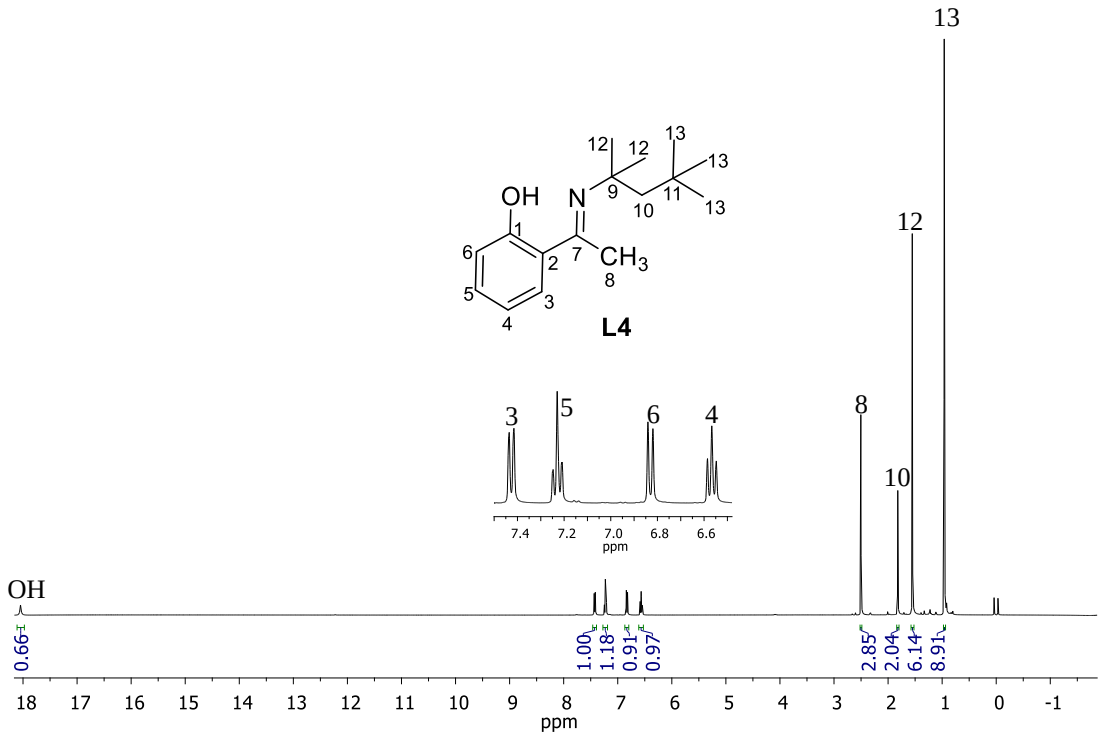
Espectro de IR de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il) imino)metil)naftalen-1-ol (**L3**).



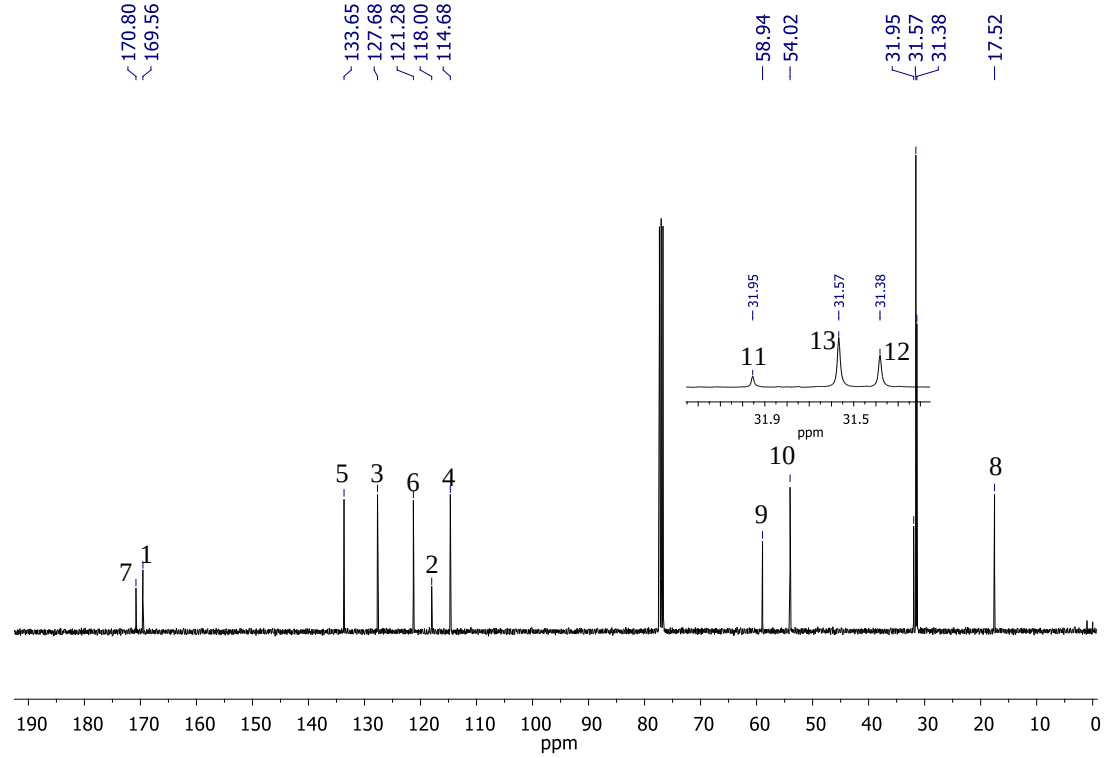
Espectro de UV/Vis de 2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il) imino)metil)naftalen-1-ol (**L3**).



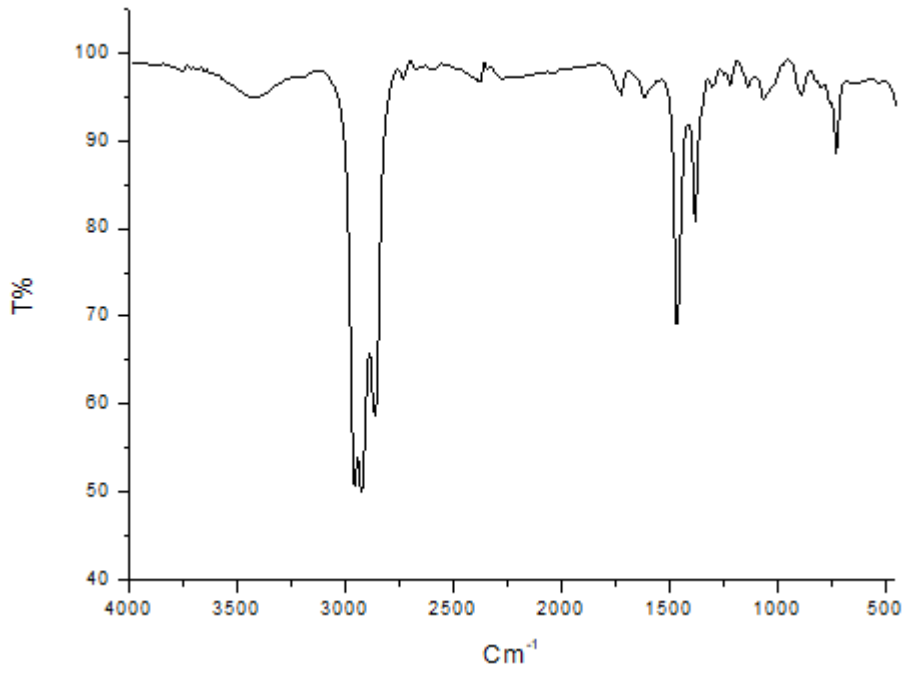
Espectro de ^{1}H RMN de (E)-2-(1-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)imino)etl)fenol (**L4**) en $CDCl_3$.



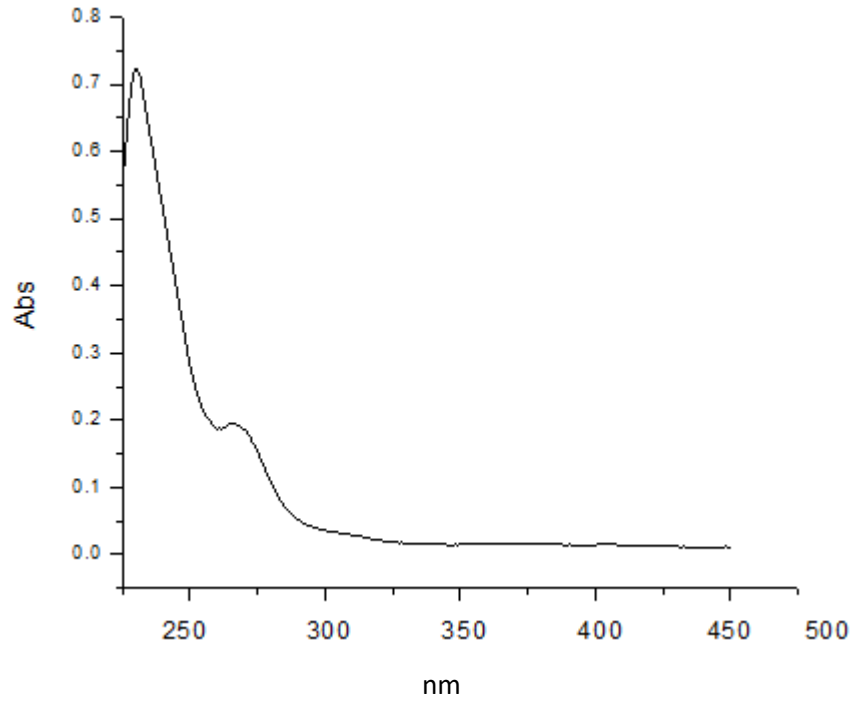
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN de (E)-2-(1-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)imino)etl)fenol (**L4**) en $CDCl_3$.



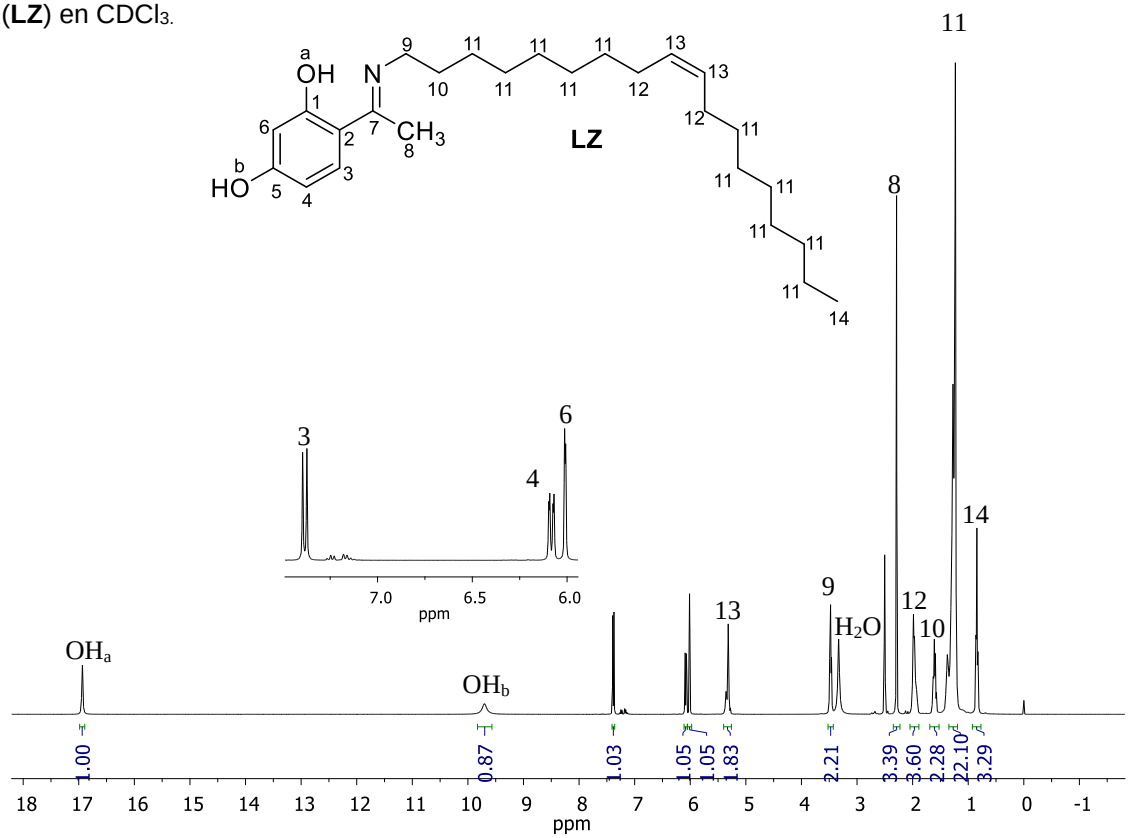
Espectro de IR de (E)-2-(1-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)imino)etl)fenol (**L4**).



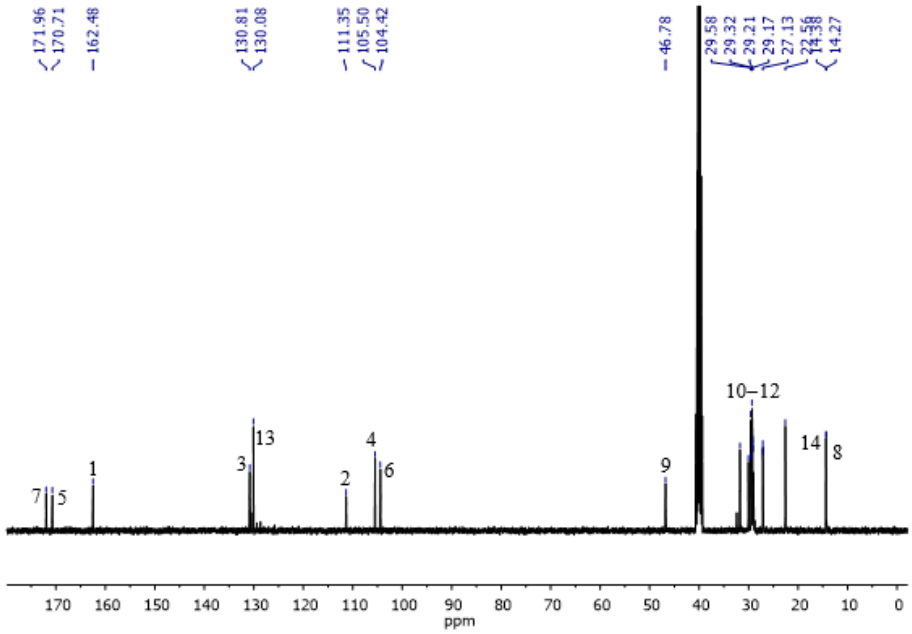
Espectro de UV/Vis de (E)-2-(1-((2,4,4-trimetilpentan-2-il)imino)etl)fenol (**L4**).



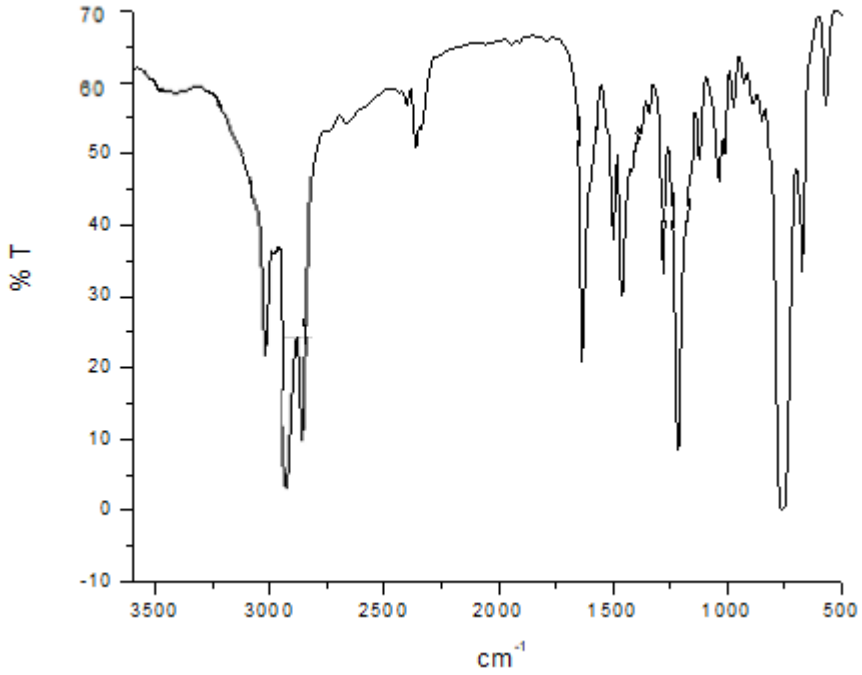
Espectro de ^{1}H RMN de 4-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)ciclohexa-3,5-dieno-1,3-diol (**LZ**) en $CDCl_3$.



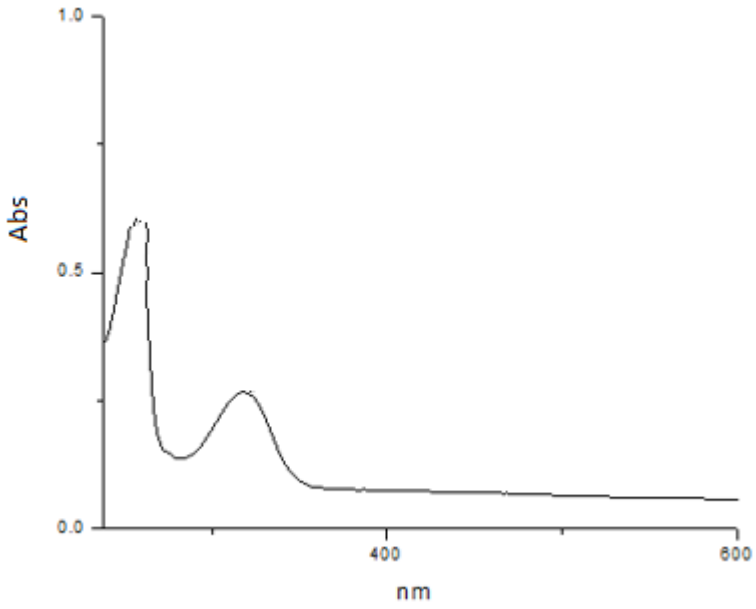
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN de 4-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)ciclohexa-3,5-dieno-1,3-diol (**LZ**) en $CDCl_3$.



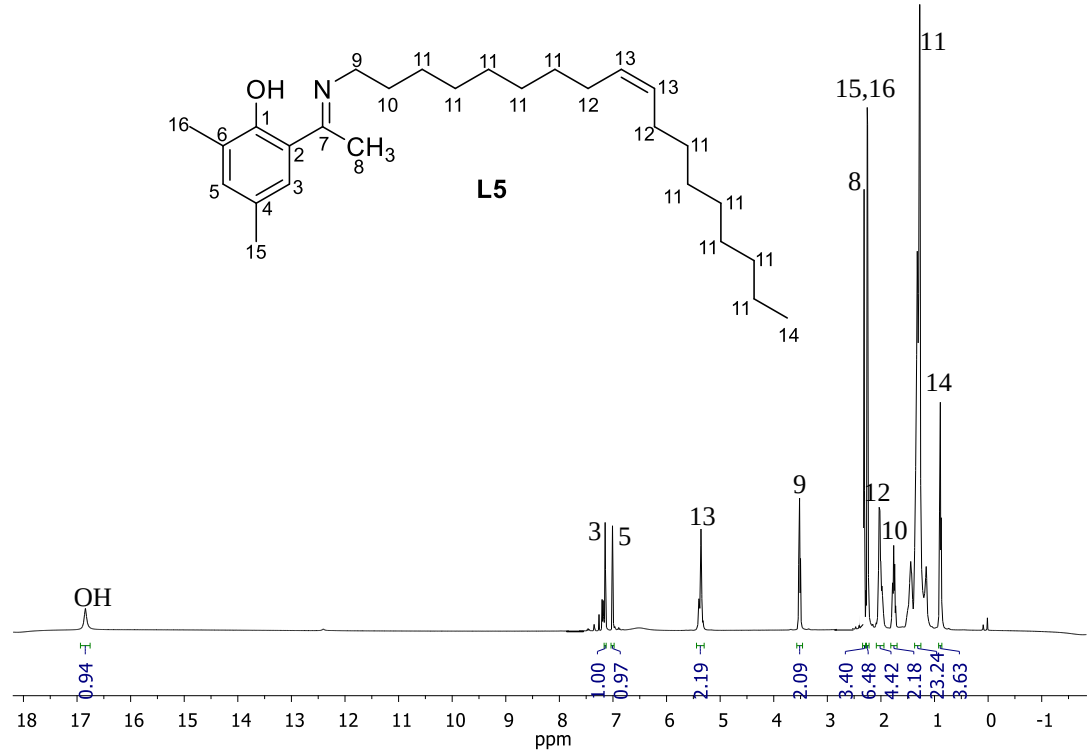
Espectro de IR de 4-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)ciclohexa-3,5-dieno-1,3-diol (**LZ)**



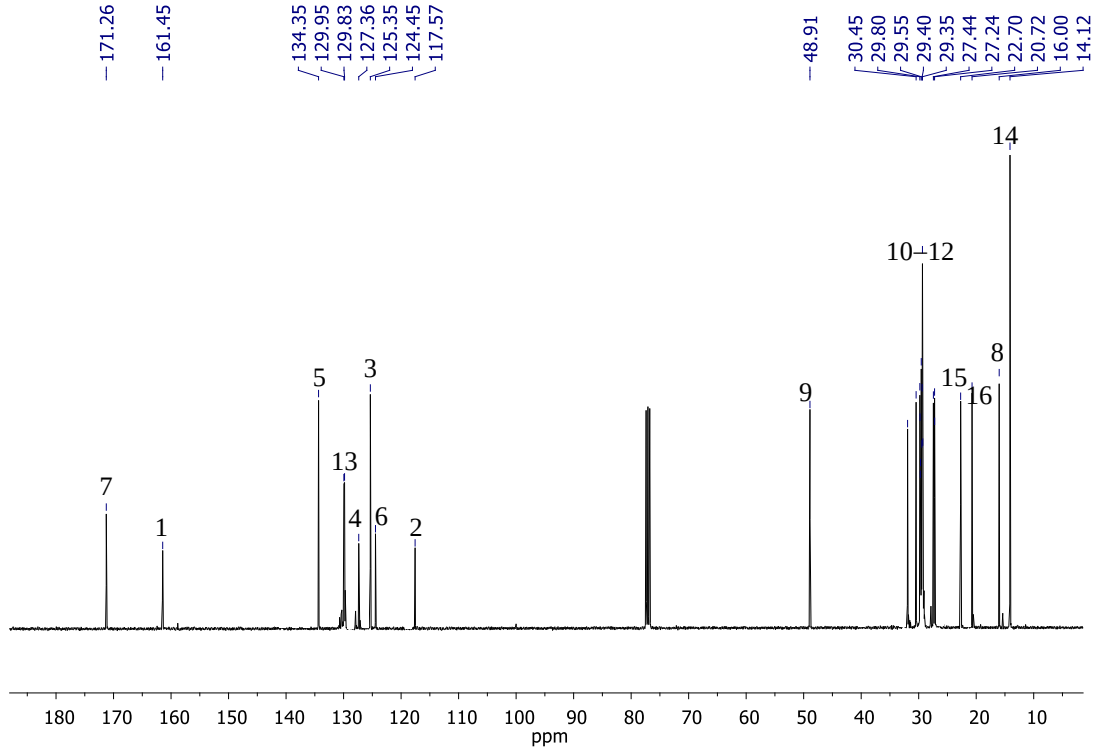
Espectro de UV/Vis de 4-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)ciclohexa-3,5-dieno-1,3-diol (**LZ)**



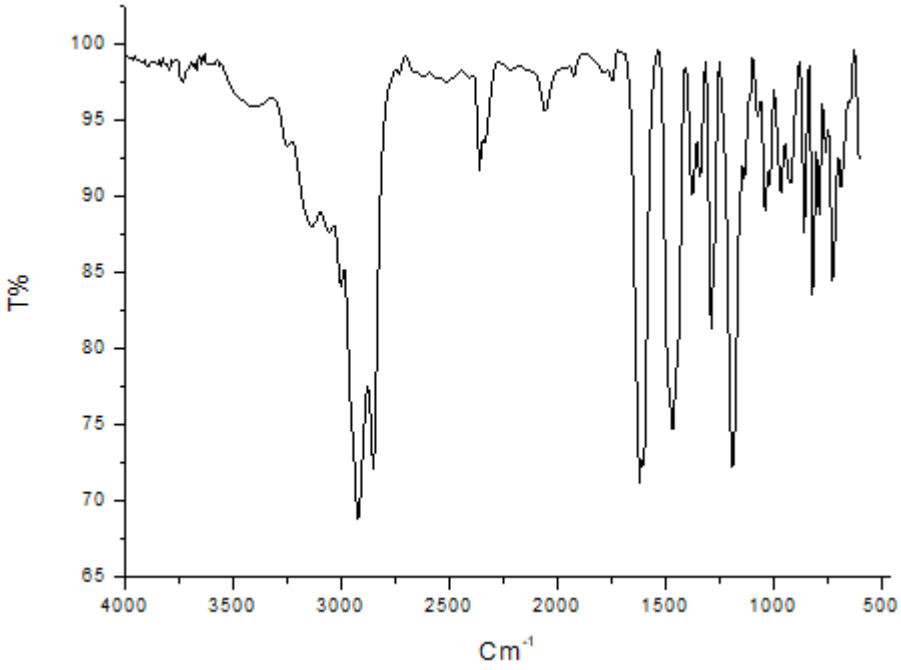
Espectro de ^{1}H RMN de 2,4-dimetil-6-((E)-1-((Z)-octadec-9-en-1-ilimino)etil)fenol (**L5**) en $CDCl_3$.



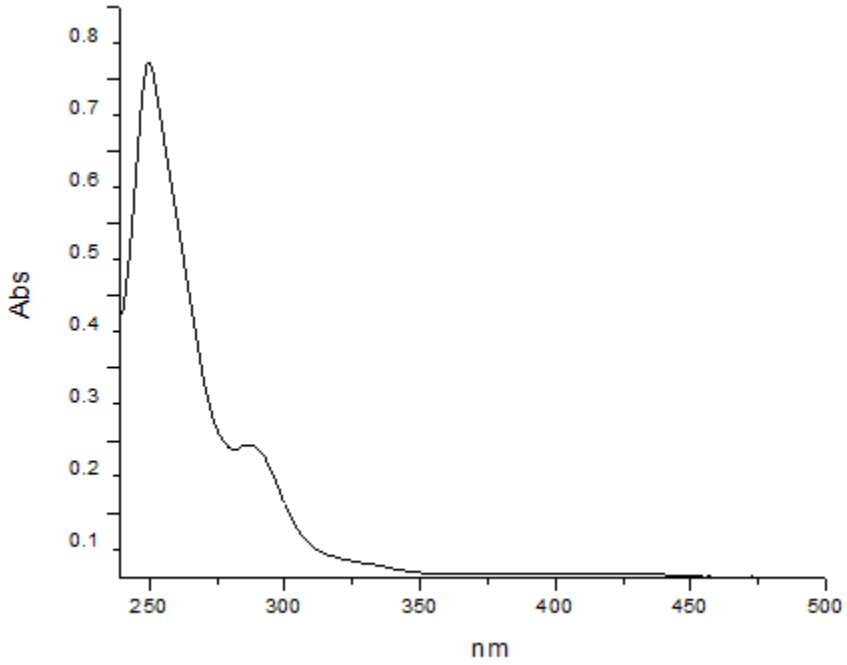
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN de 2,4-dimetil-6-((E)-1-((Z)-octadec-9-en-1-ilimino)etil)fenol (**L5**) en $CDCl_3$.



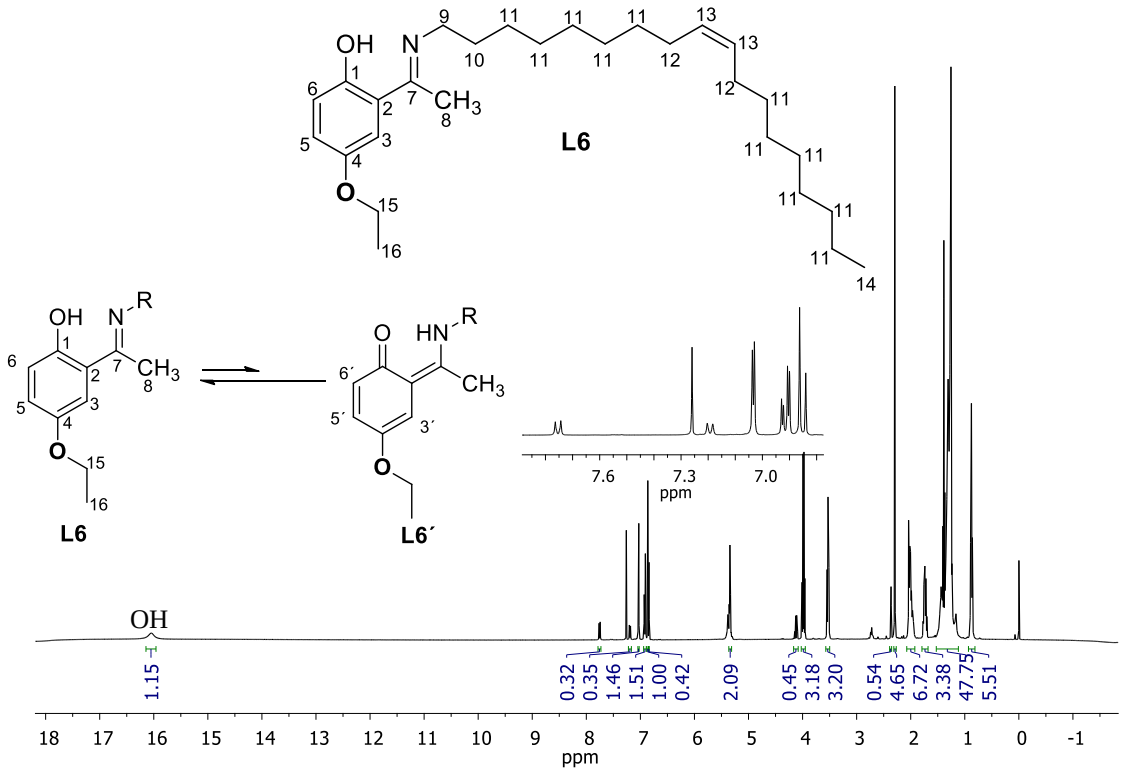
Espectro de IR de 2,4-dimetil-6-((E)-1-((Z)-octadec-9-en-1-ilimino)etil)fenol (**L5**).



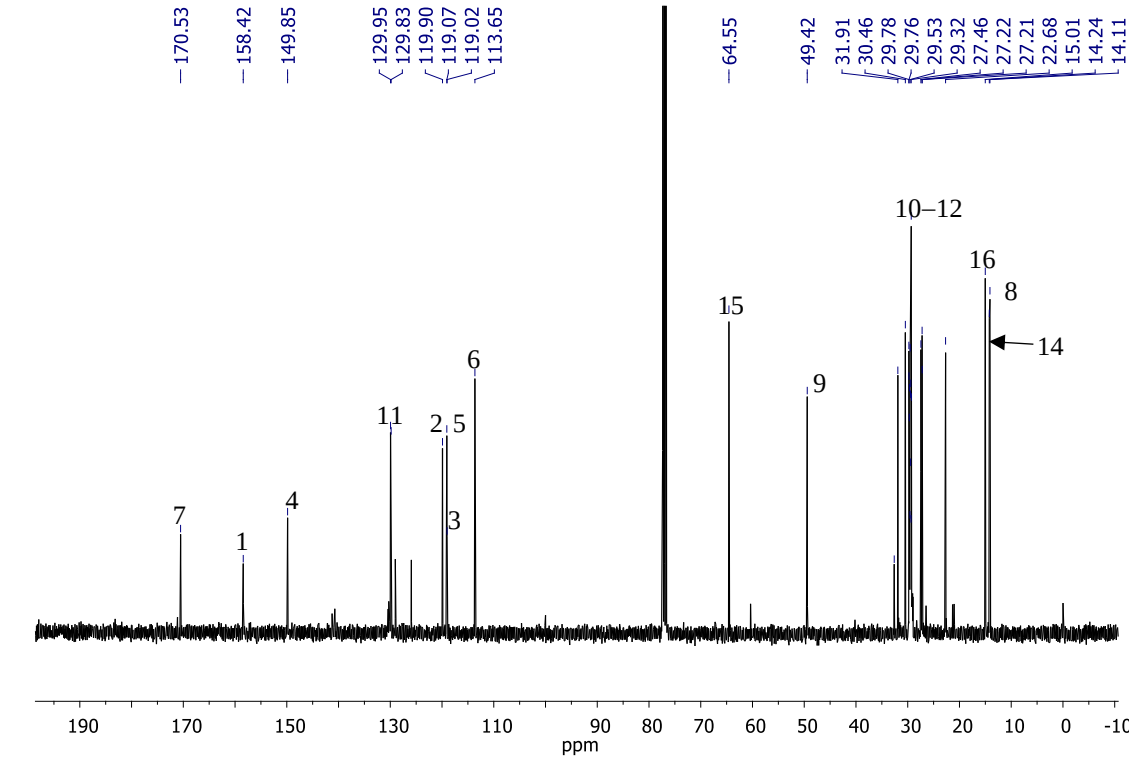
Espectro de UV/Vis de 2,4-dimetil-6-((E)-1-((Z)-octadec-9-en-1-ilimino)etil)fenol (**L5**).



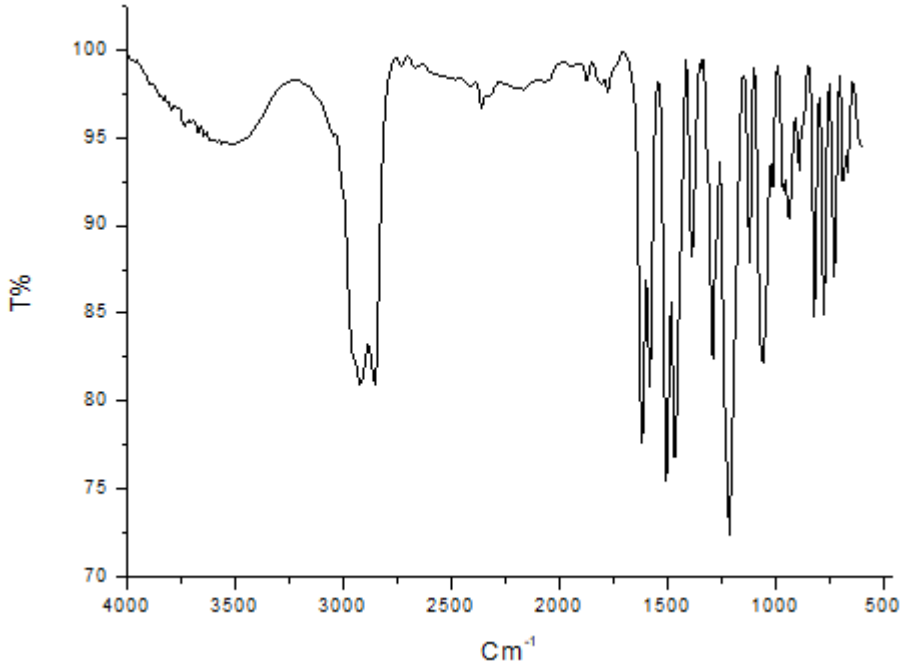
Espectro de ^{1}H RMN de 4-etoxi-2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L6**) en $CDCl_3$.



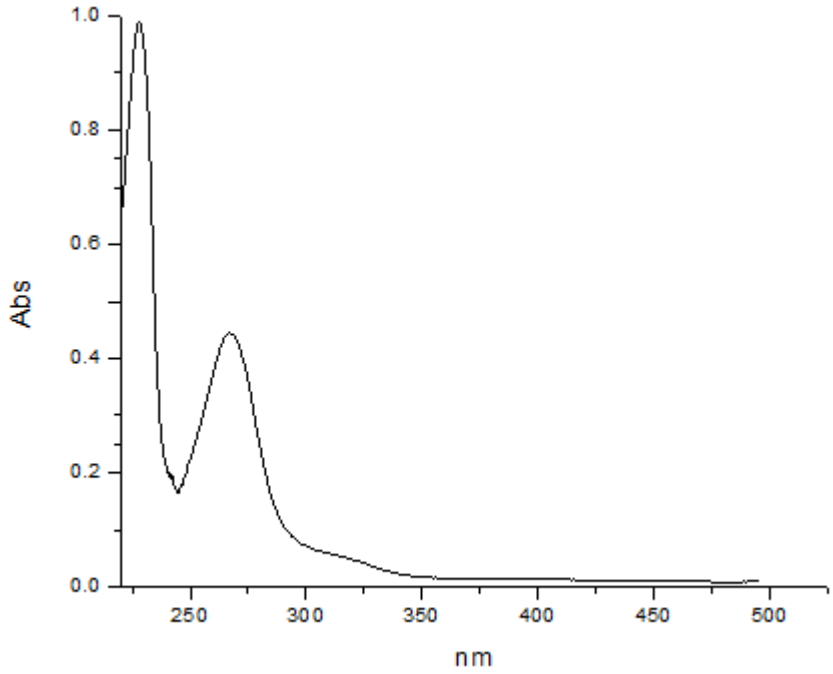
Espectro de ^{13}C{^{1}H} RMN de 4-etoxi-2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L6**) en $CDCl_3$.



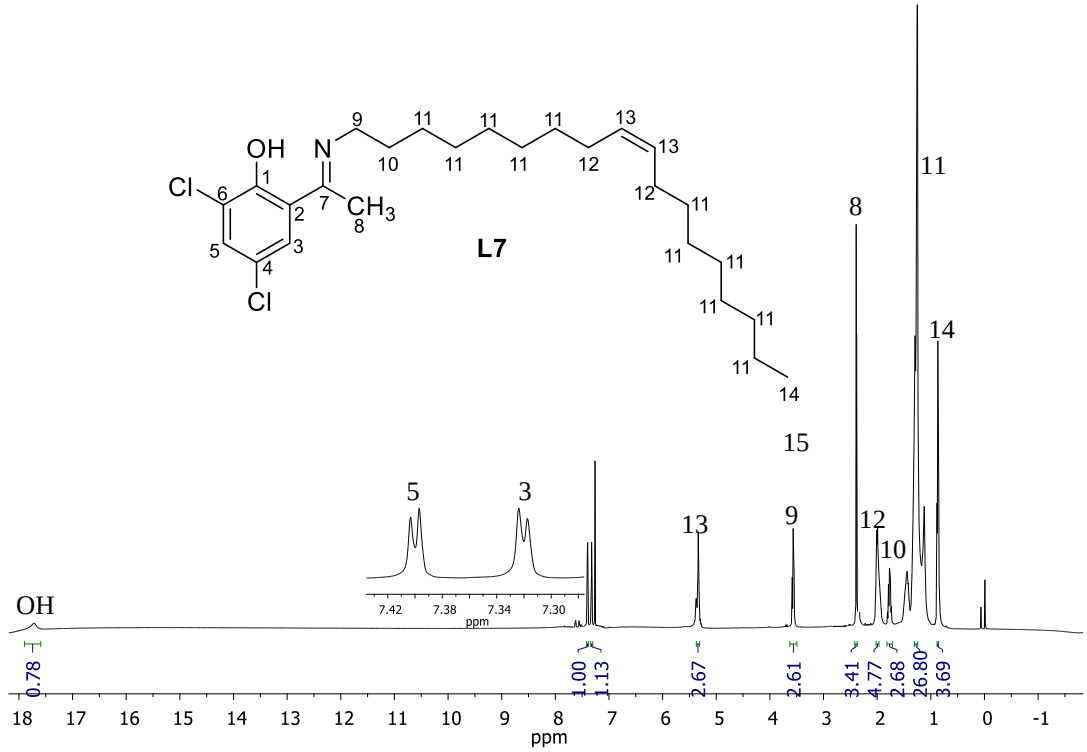
Espectro de IR de 4-etoxi-2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L6**).



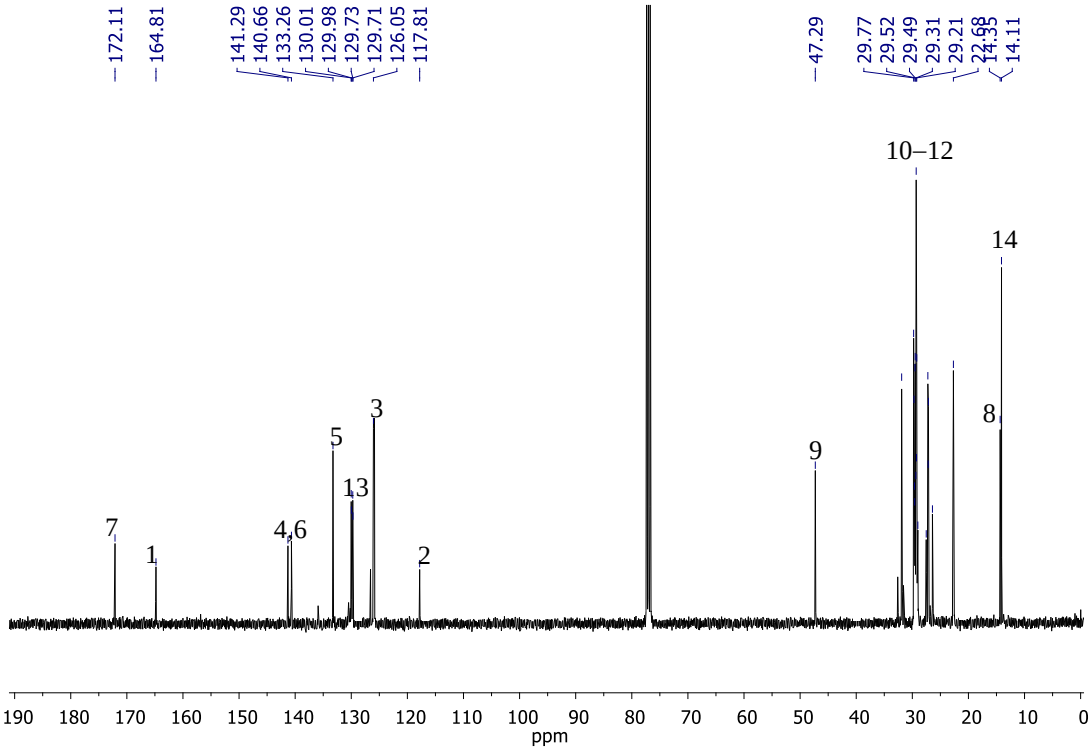
Espectro de UV/Vis de 4-etoxi-2-((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)fenol (**L6**).



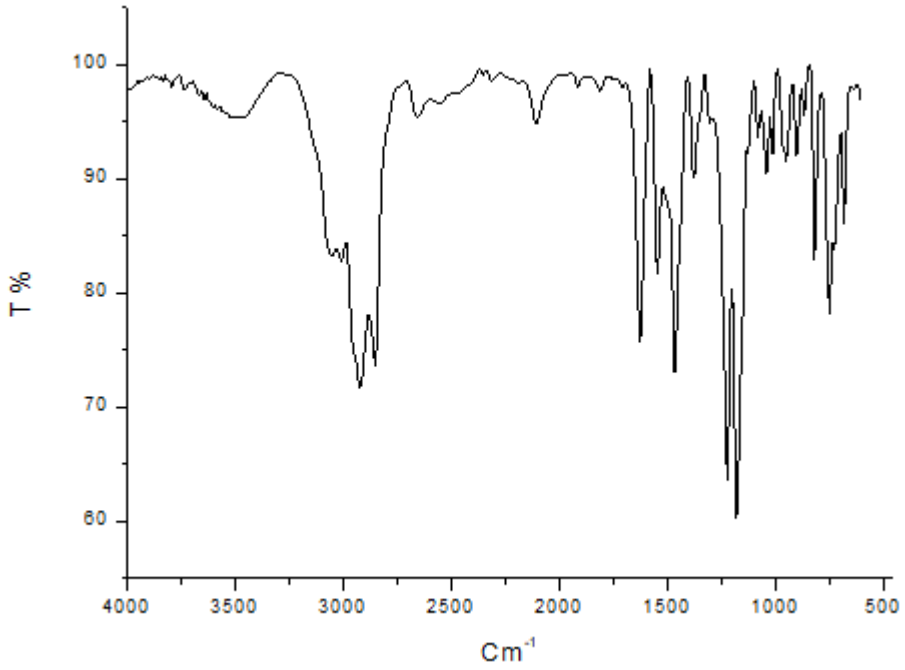
Espectro de ^{1}H RMN de 2,4-dicloro-6-((2E,12Z)-henicosa-2,12-dien-2-il)fenol (**L7**) en $CDCl_3$.



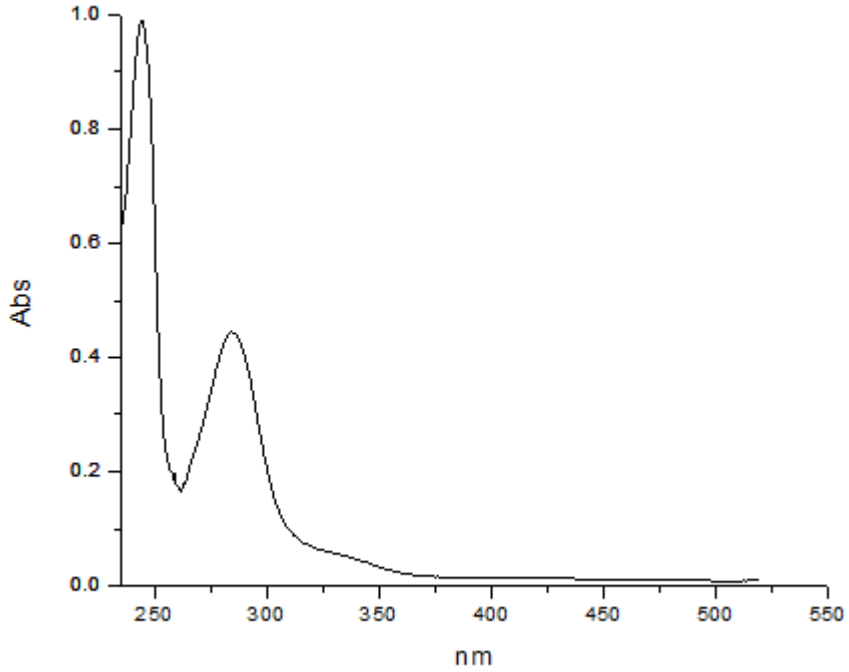
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN de 2,4-dicloro-6-((2E,12Z)-henicosa-2,12-dien-2-il)fenol (**L7**) en $CDCl_3$.



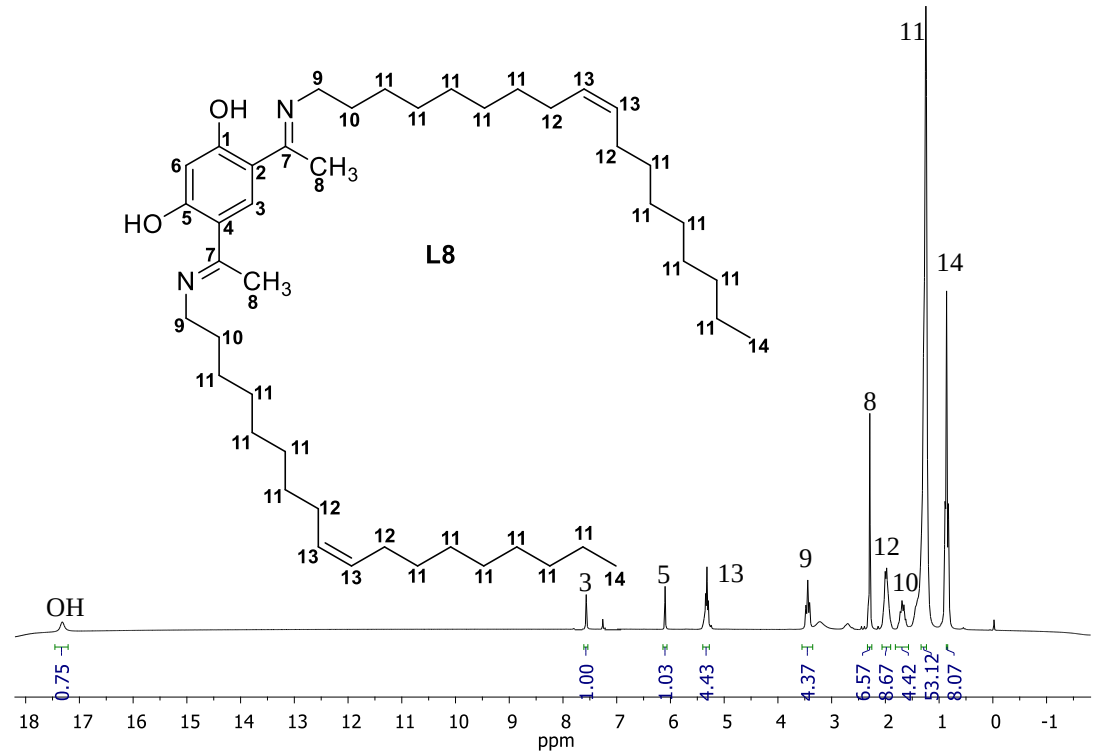
Espectro de IR de 2,4-dicloro-6-((2E,12Z)-henicosa-2,12-dien-2-il)fenol (**L7**).



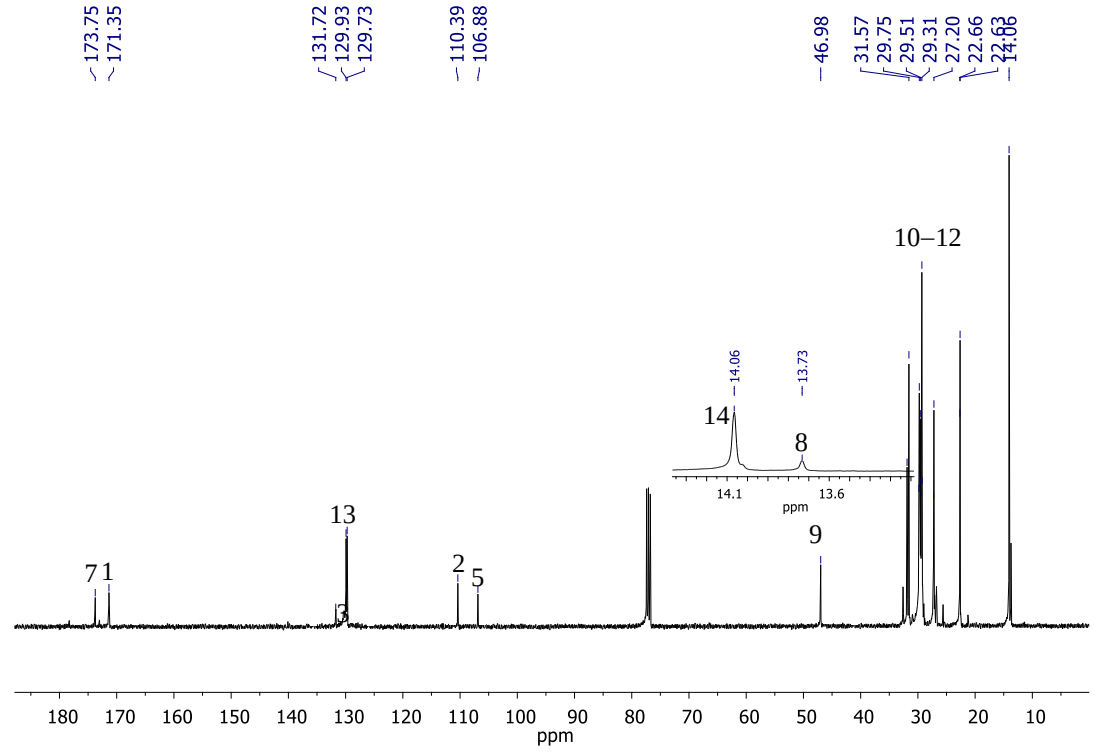
Espectro de UV/Vis de 2,4-dicloro-6-((2E,12Z)-henicosa-2,12-dien-2-il)fenol (**L7**).



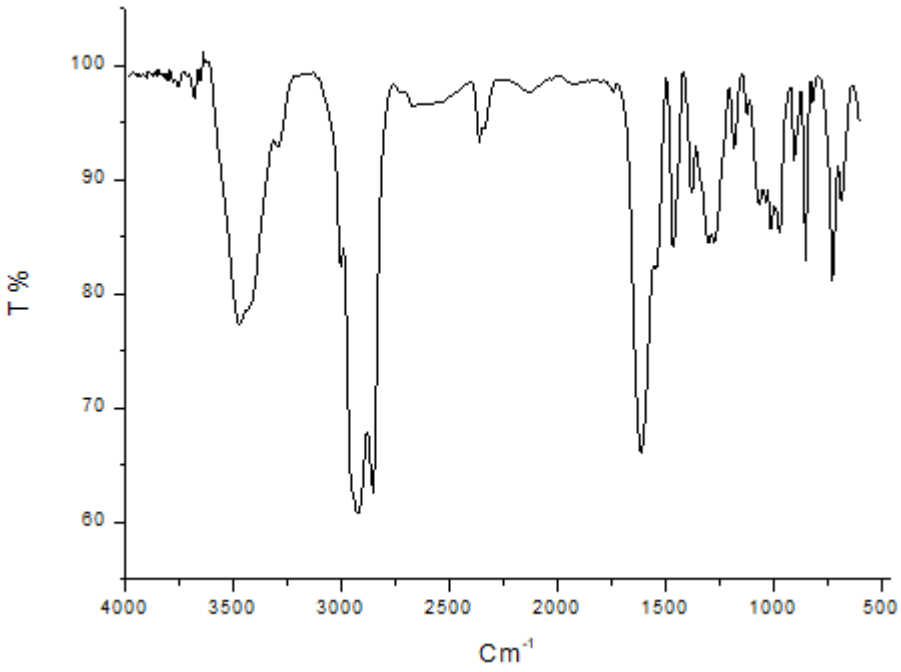
Espectro de ^{1}H RMN de 4,6-bis((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)benceno-1,3-diol (**L8**) en $CDCl_3$.



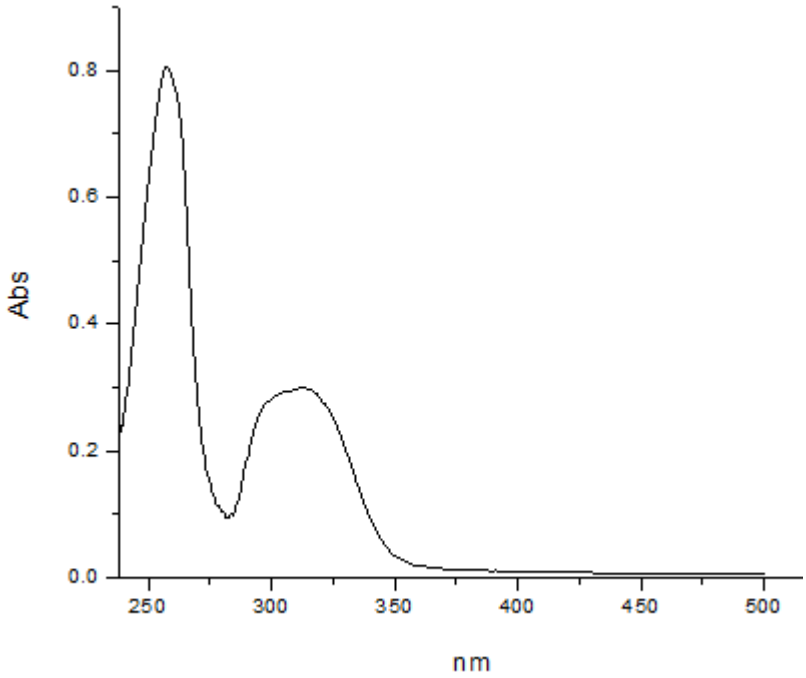
Espectro de $^{13}C\{^{1}H\}$ RMN de 4,6-bis((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)benceno-1,3-diol (**L8**) en $CDCl_3$.



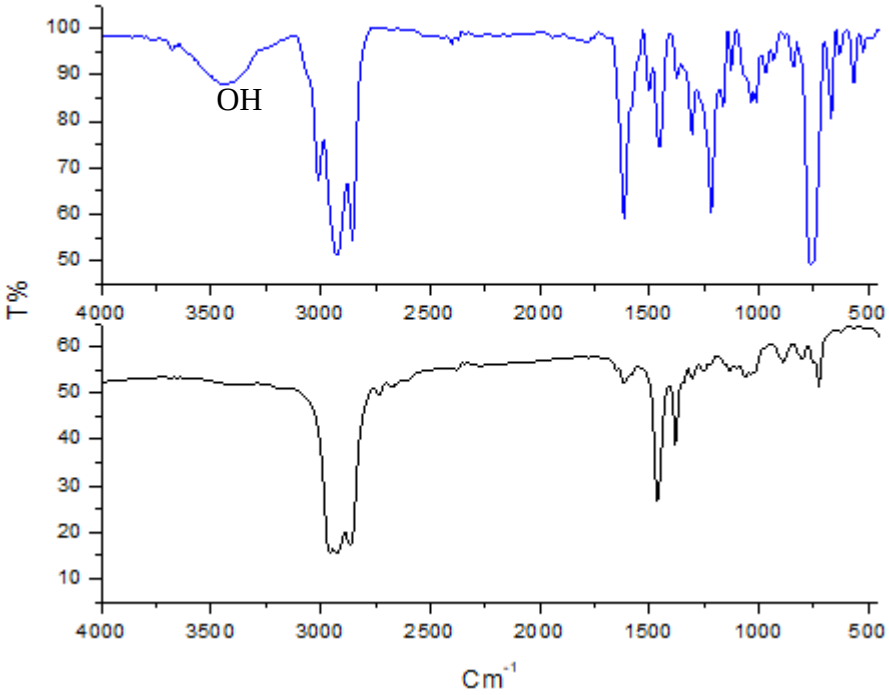
Espectro de IR de 4,6-bis((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)benceno-1,3-diol (**L8**).



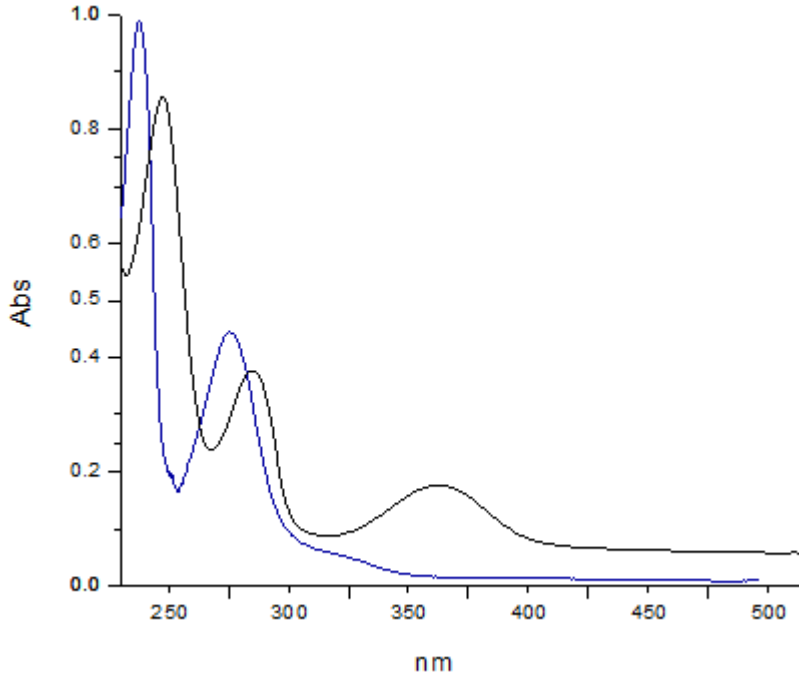
Espectro de UV/Vis de 4,6-bis((E)-1-(((Z)-octadec-9-en-1-il)imino)etil)benceno-1,3-diol (**L8**).



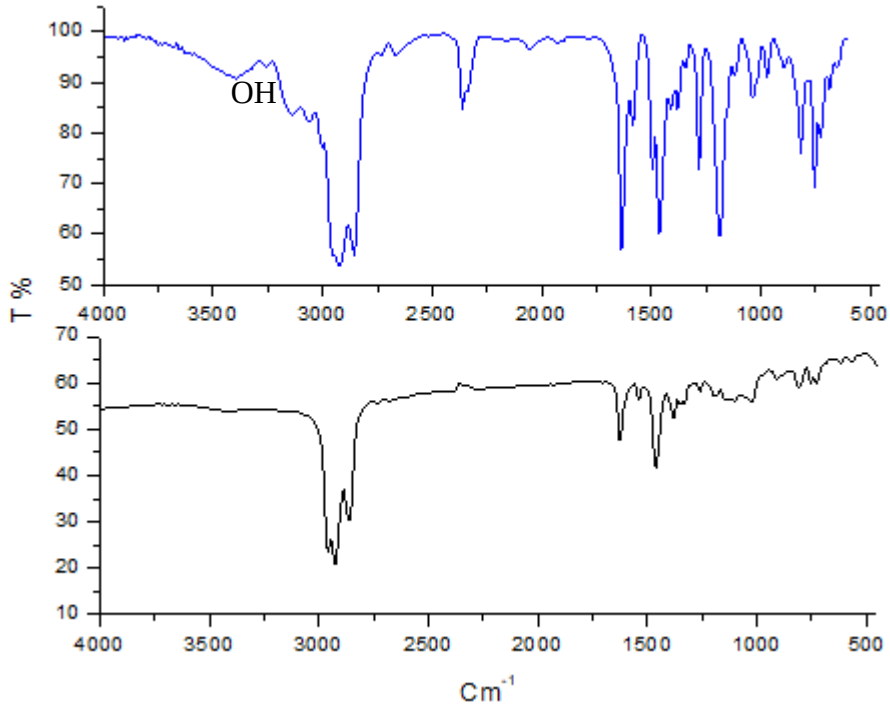
Espectros de IR de **L1** (azul) y **C1** (negro).



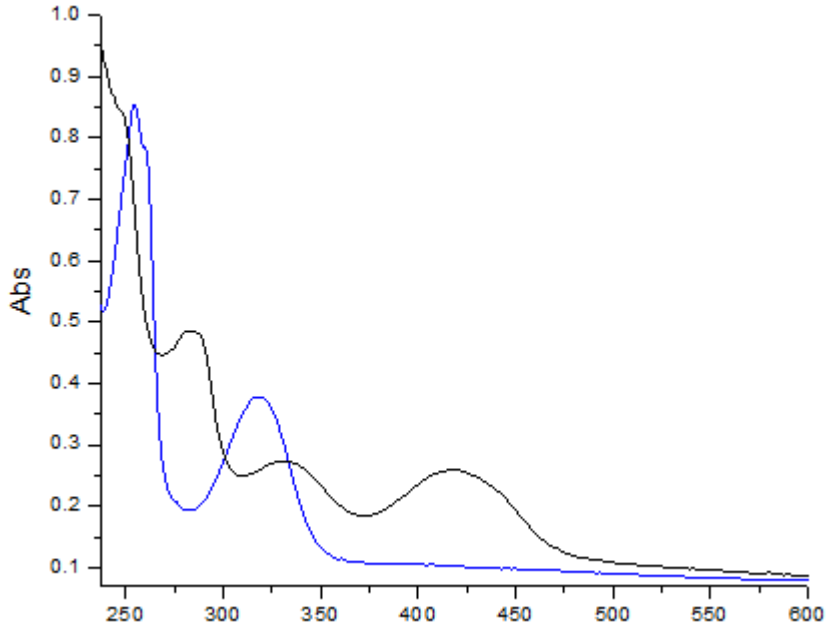
Espectros de UV/Vis de **L1** (azul) y **C1** (negro)



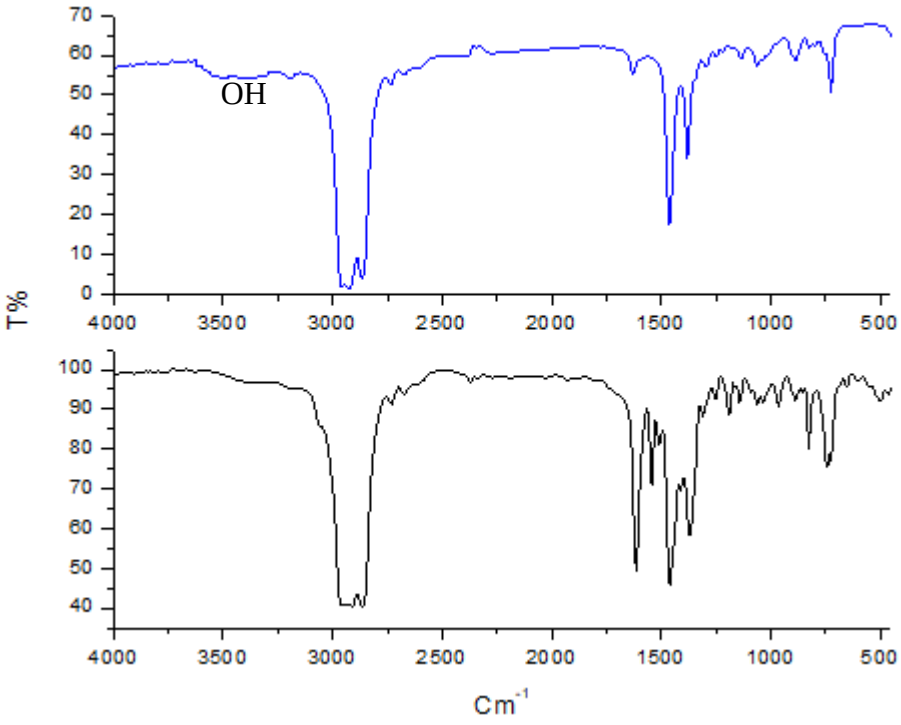
Espectros de IR de **L2** (azul) y **C2** (negro).



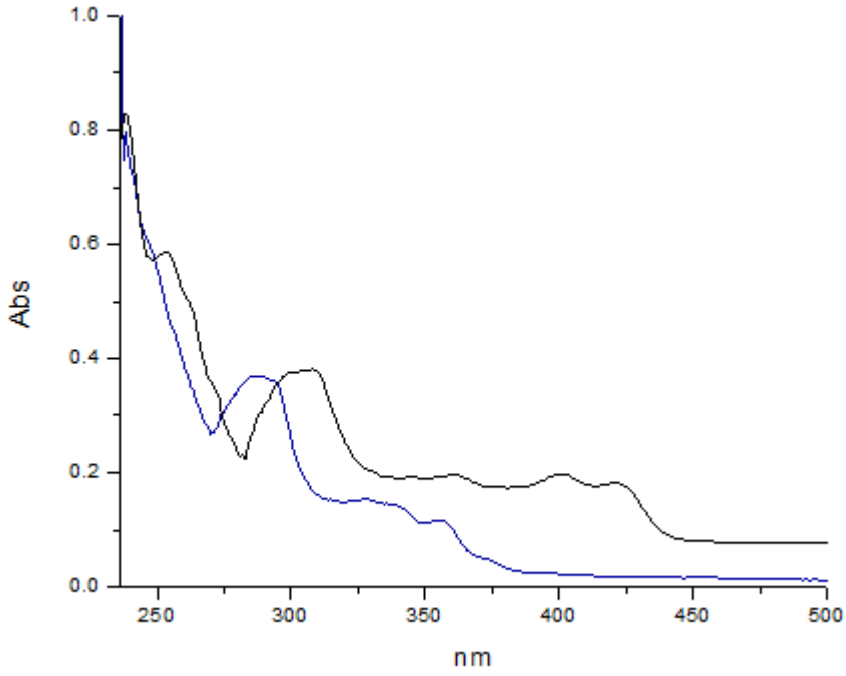
Espectros de UV/Vis de **L2** (azul) y **C2** (negro).



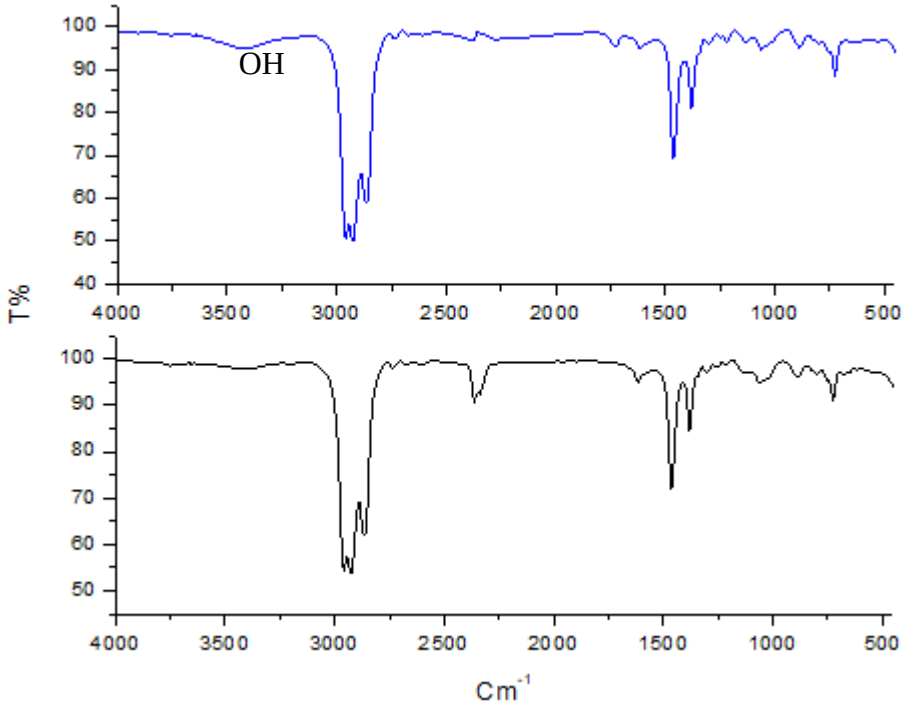
Espectros de IR de **L3** (azul) y **C3** (negro).



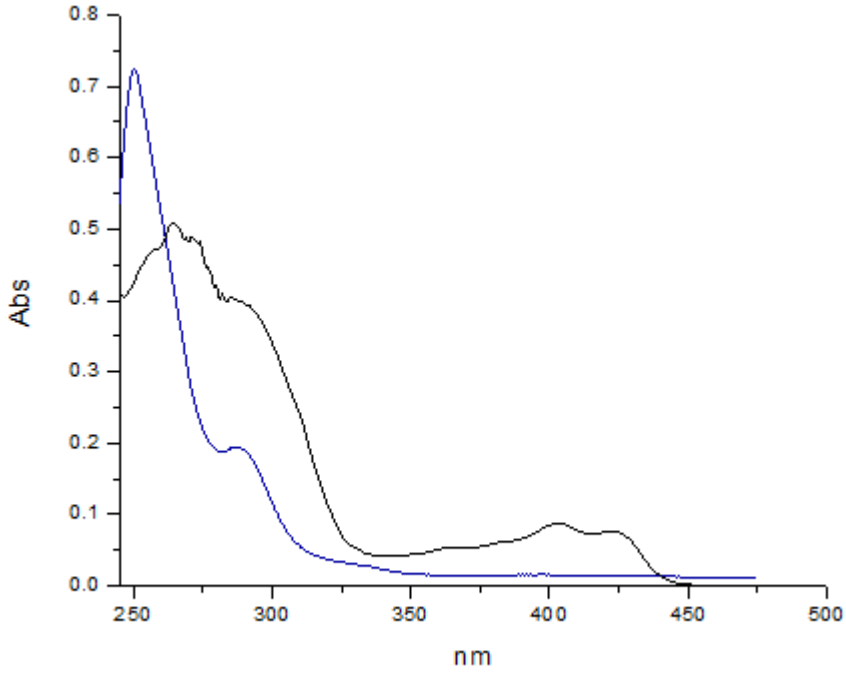
Espectros de UV/Vis de **L3** (azul) y **C3** (negro).



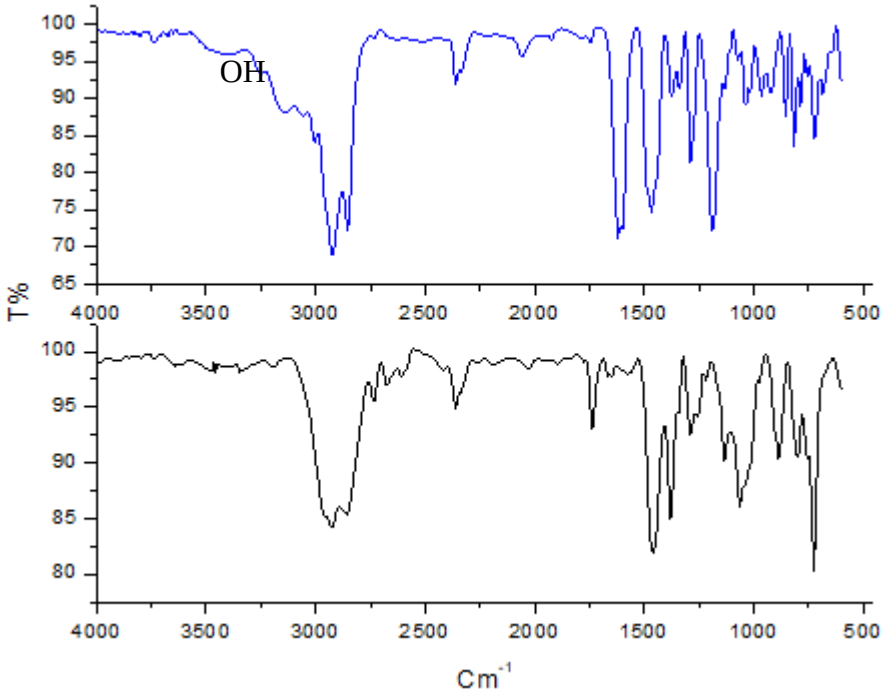
Espectros de IR de **L4** (azul) y **C4** (negro).



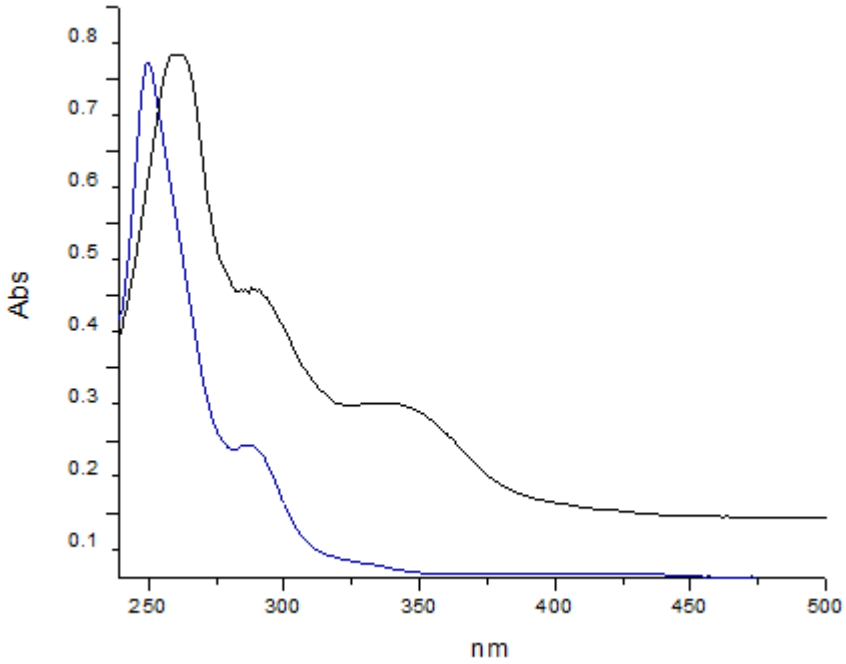
Espectros de UV/Vis de **L4** (azul) y **C4** (negro).



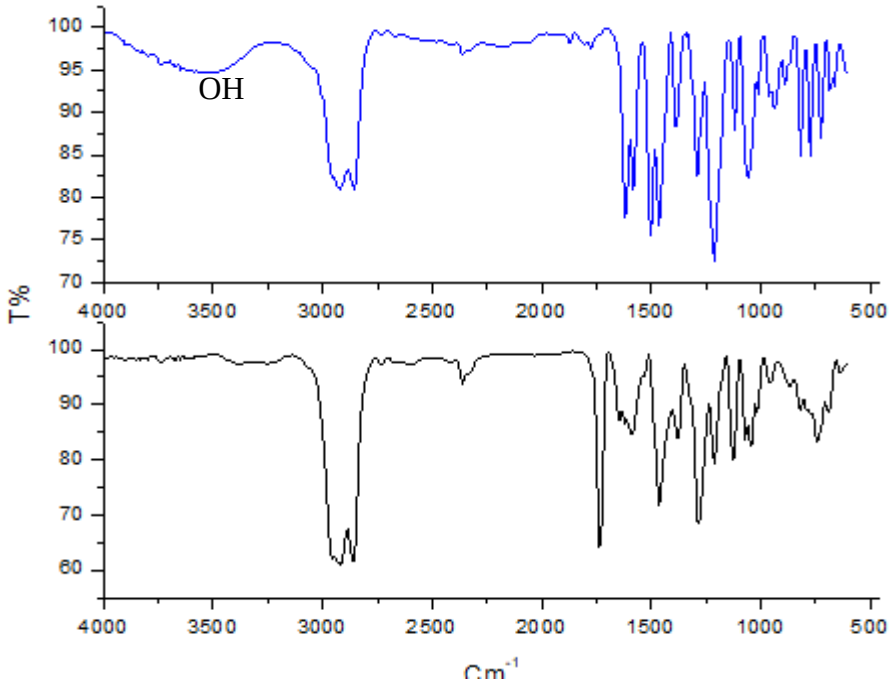
Espectros de IR de **L5** (azul) y **C5** (negro).



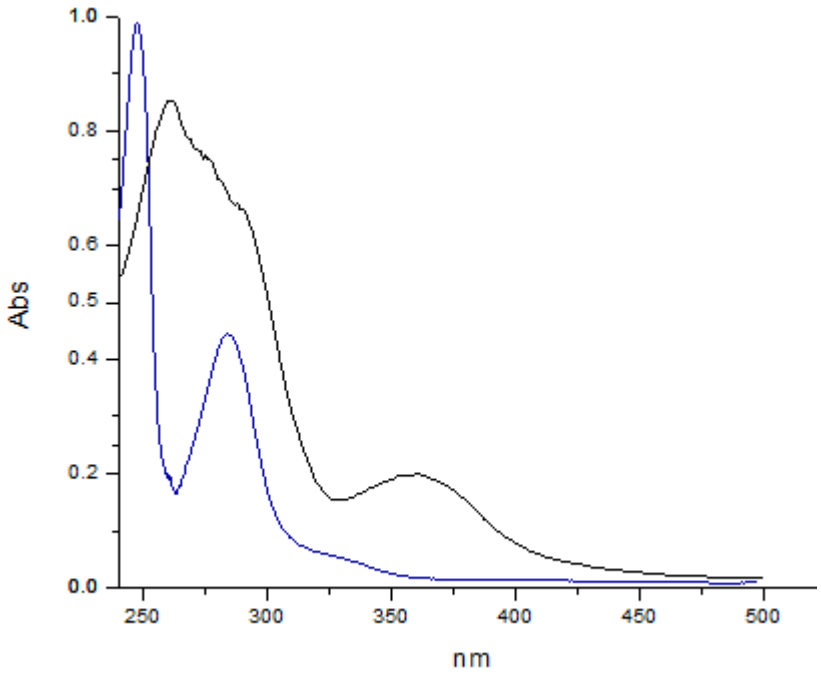
Espectros de UV/Vis de **L5** (azul) y **C5** (negro).



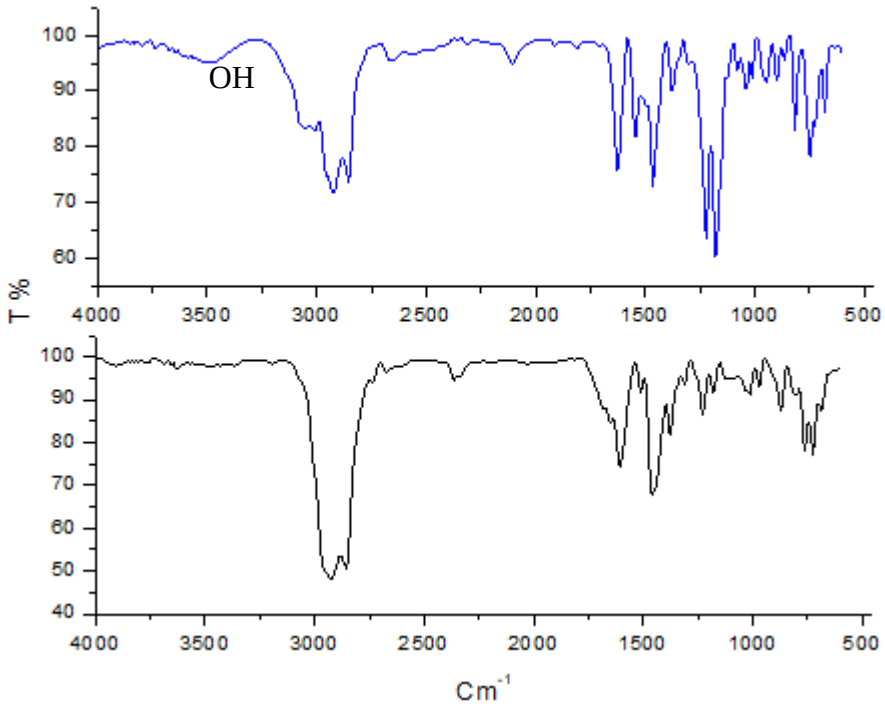
Espectros de IR de **L6** (azul) y **C6** (negro).



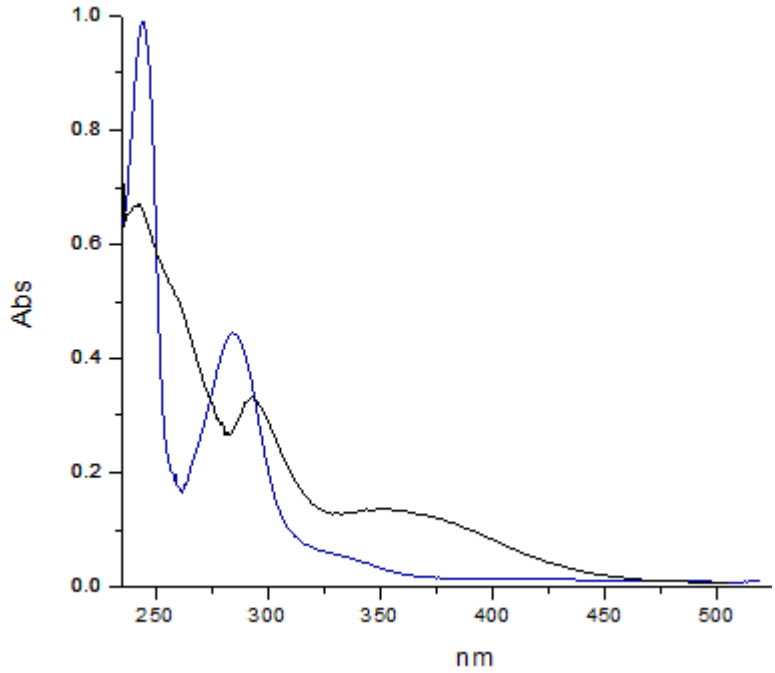
Espectros de UV/Vis de **L6** (azul) y **C6** (negro).



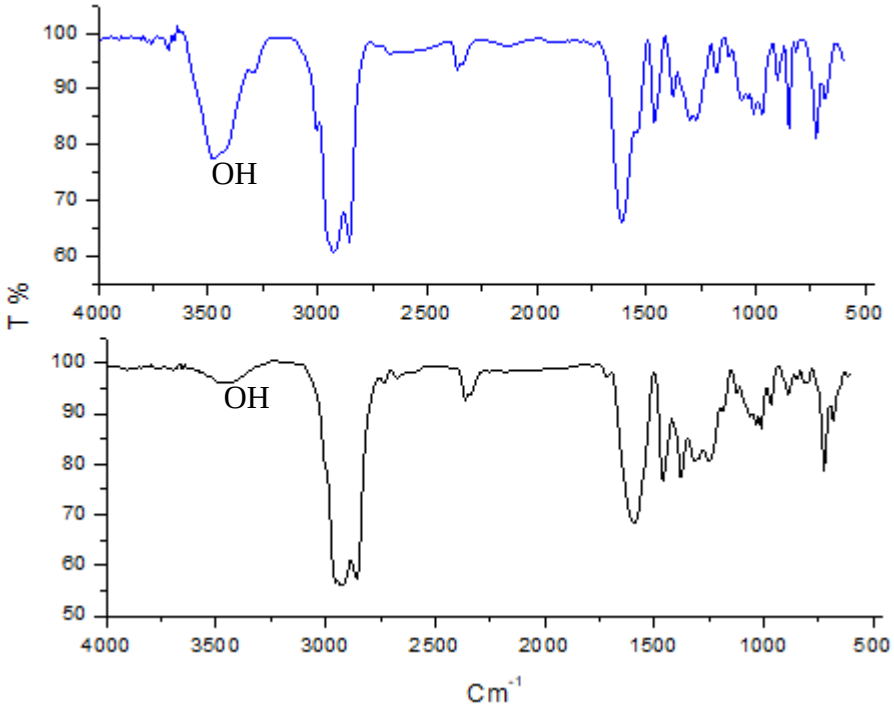
Espectros de IR de **L7** (azul) y **C7** (negro).



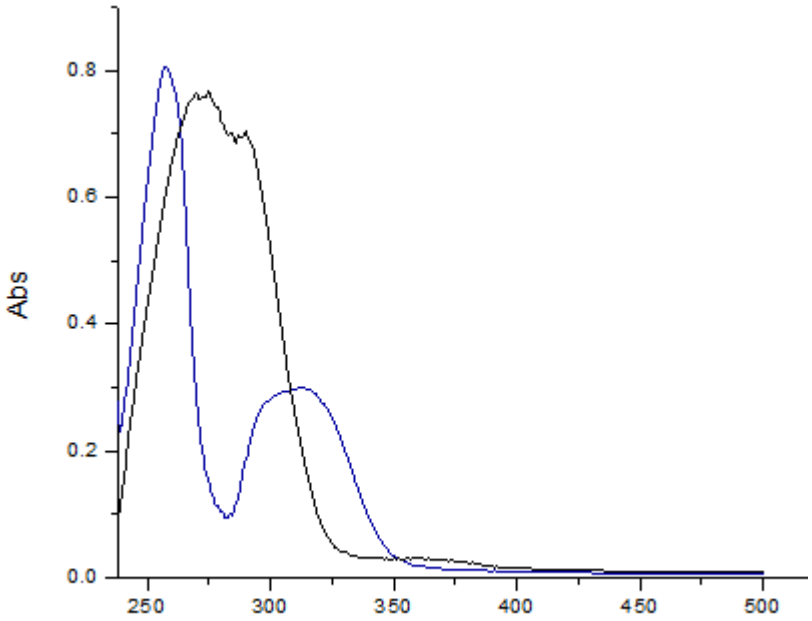
Espectros de UV/Vis de **L7** (azul) y **C7** (negro).



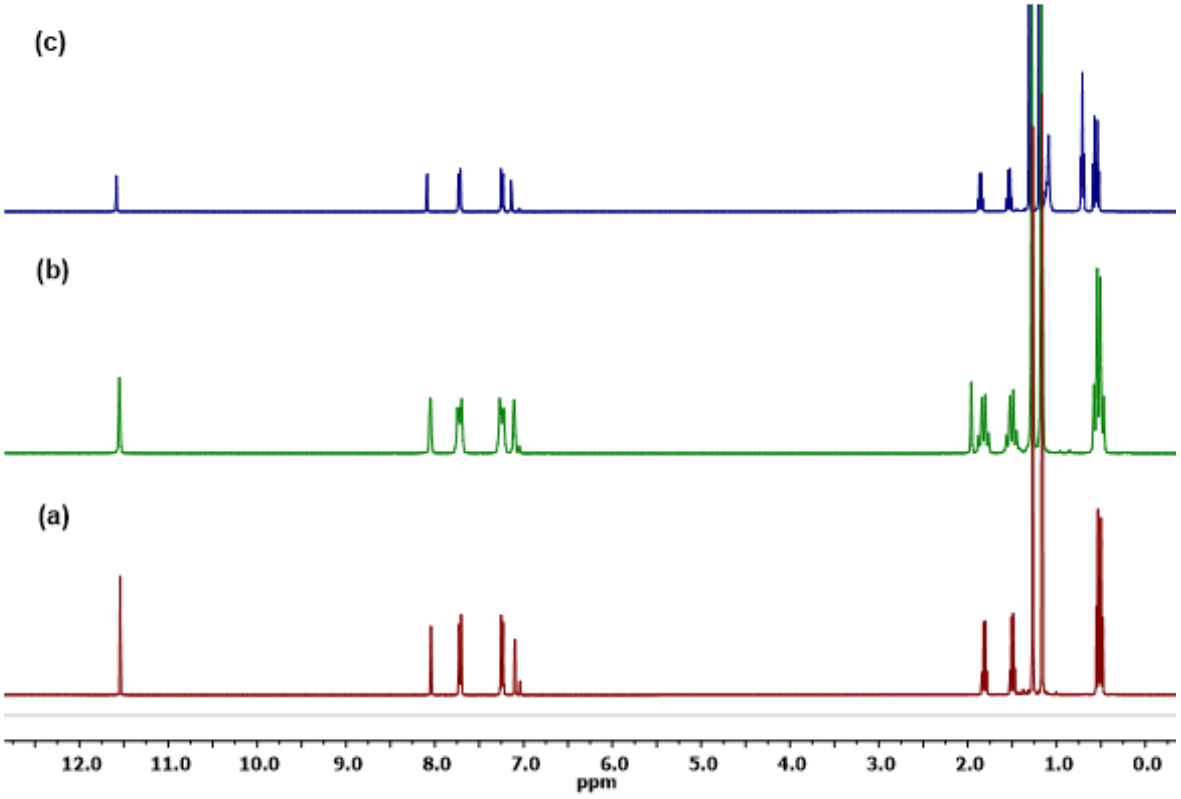
Espectros de IR de **L8** (azul) y **C8** (negro).



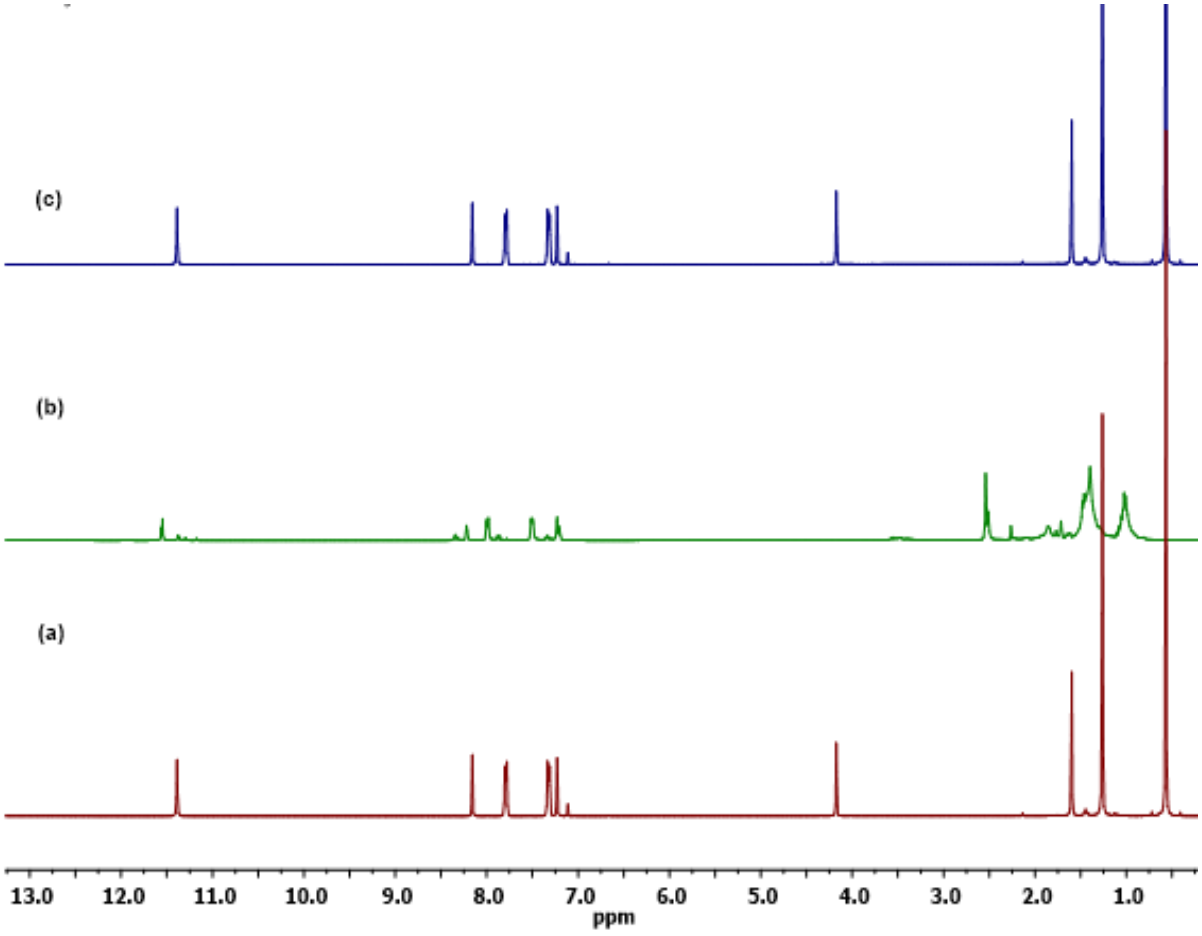
Espectros de UV/Vis de **L8** (azul) y **C8** (negro).



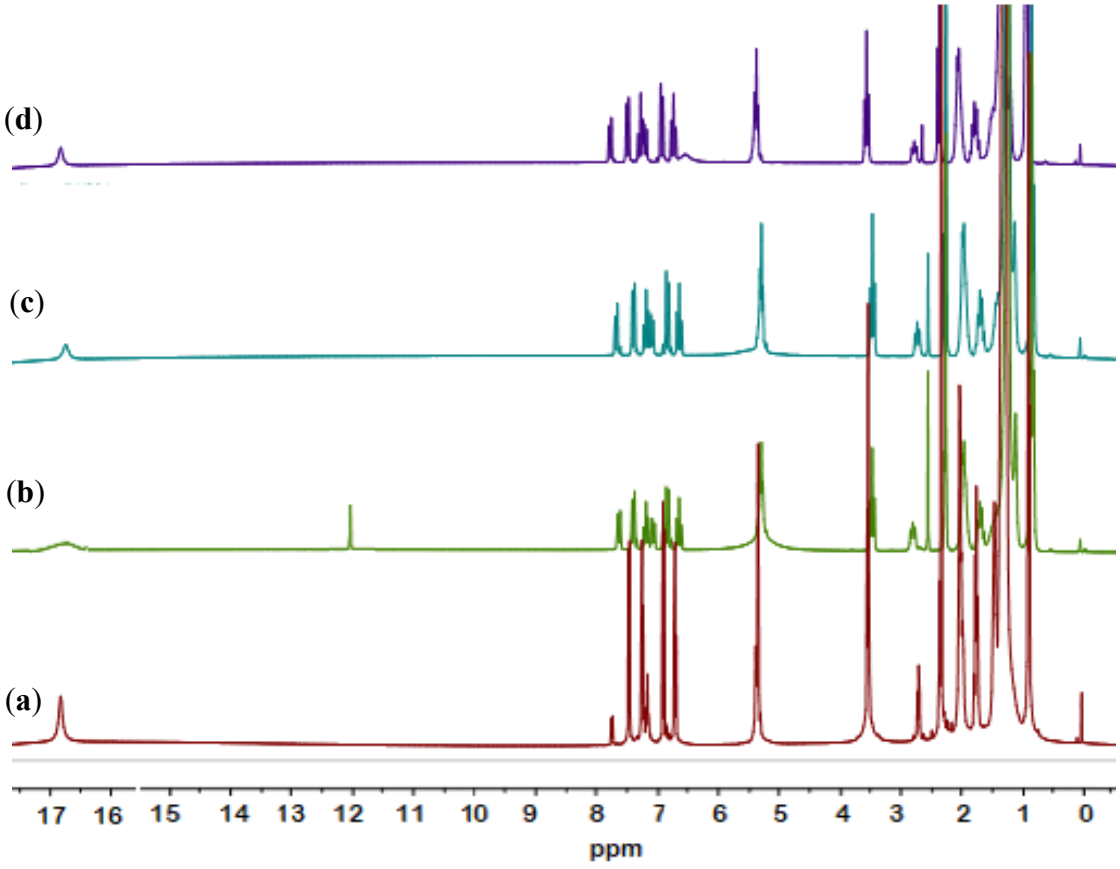
Análisis de estabilidad a través de ^{1}H RMN de **LA** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN; (**b**) pH = 1,0; (**c**) pH = 1,8.



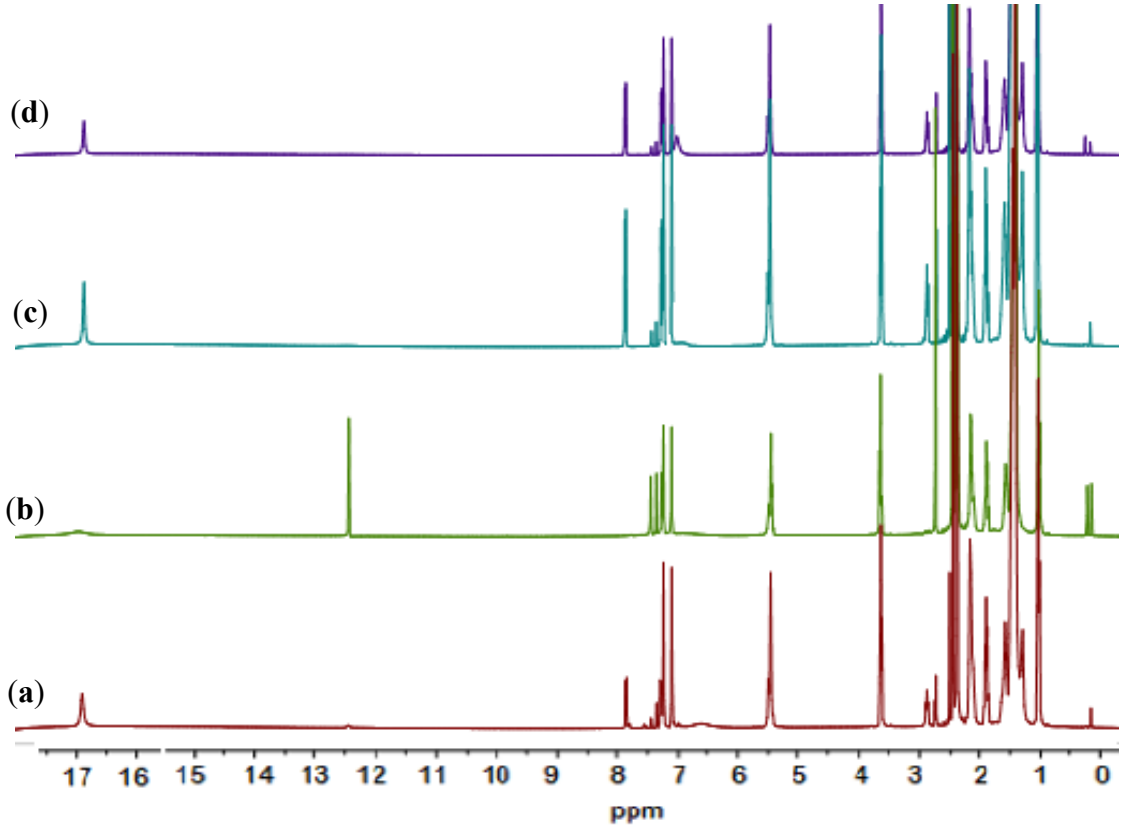
Análisis de estabilidad a través de ^{1}H RMN de **LB** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN; (**b**) pH = 1,0; (**c**) pH = 1,8.



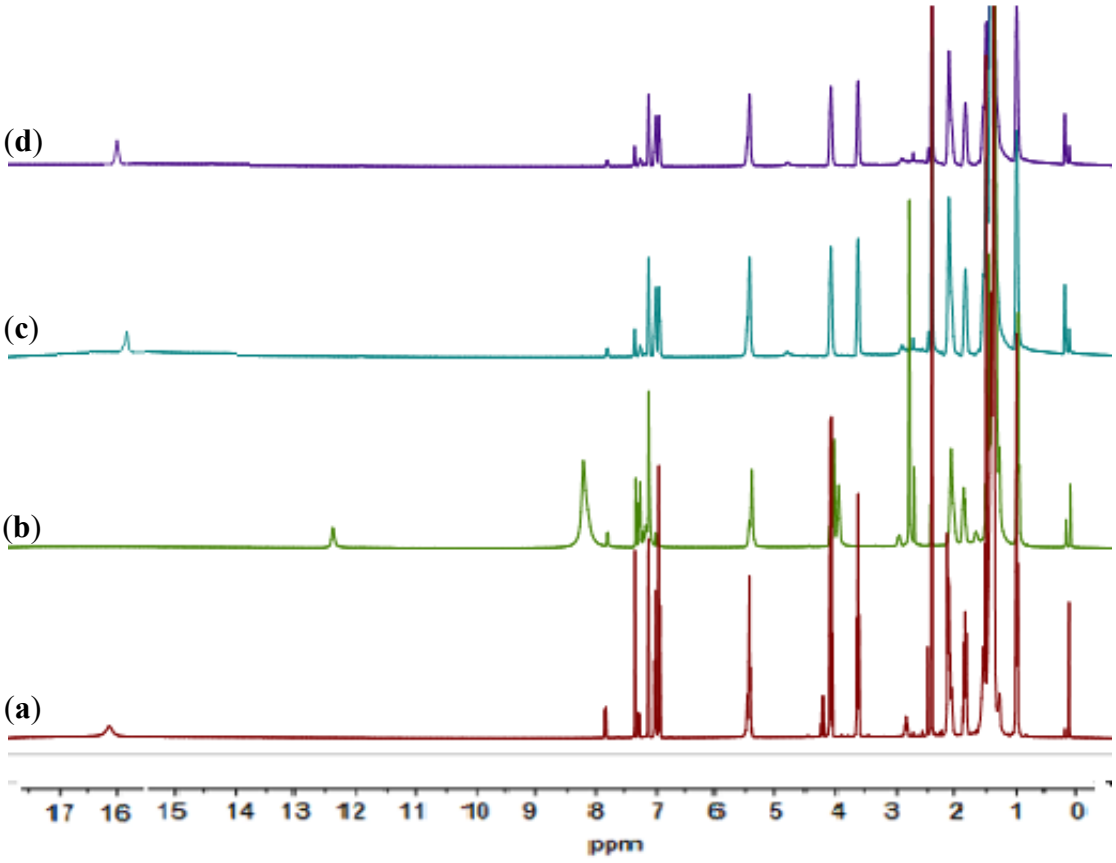
Análisis de estabilidad a través de ^{1}H RMN de **L1** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN; (**b**) pH = 1,8; (**c**) pH = 3,0 (**d**) pH = 4,5.



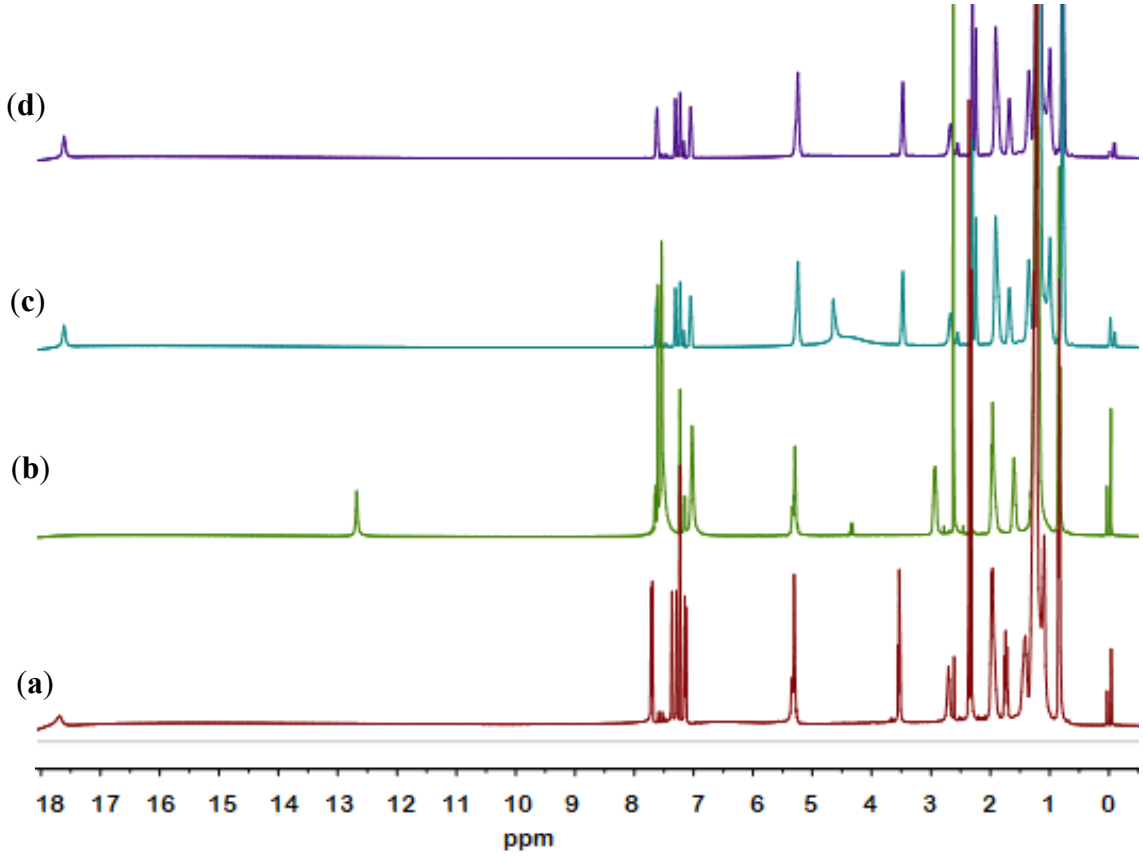
Análisis de estabilidad a través de ^{1}H RMN de **L5** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN; (**b**) pH = 1.8; (**c**) pH = 3,0 (**d**) pH = 4,5.



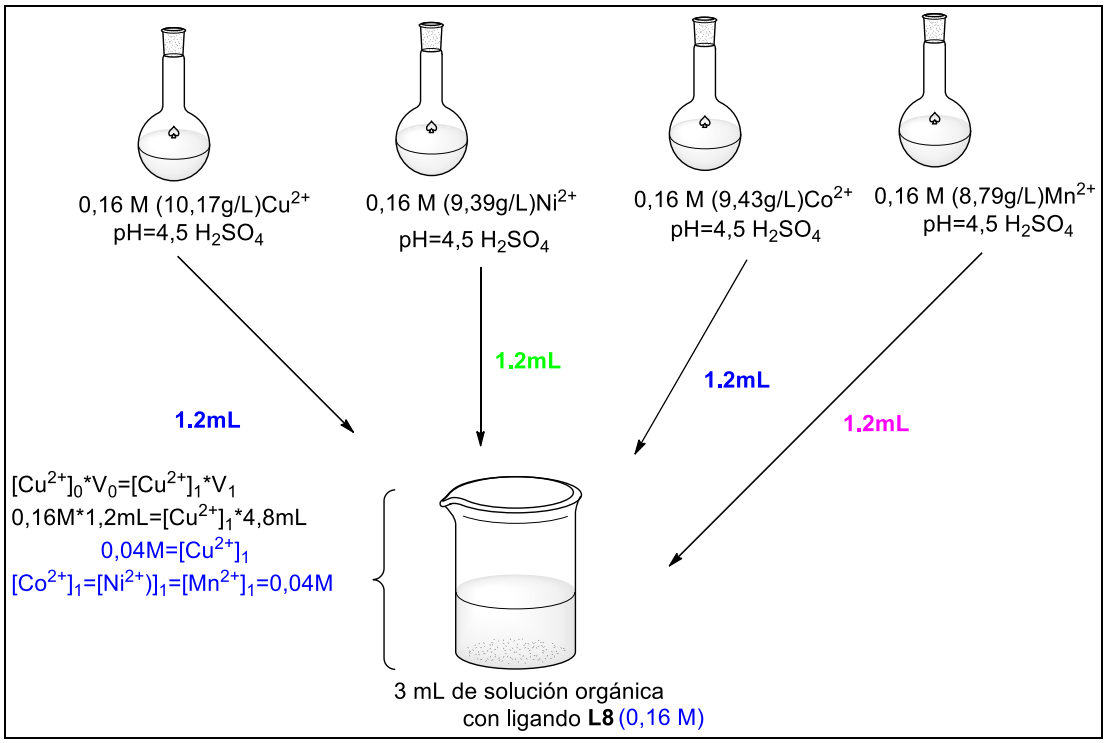
Análisis de estabilidad a través de ^{1}H RMN de **L6** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN; (**b**) pH = 1,8; (**c**) pH = 3,0 (**d**) pH = 4,5.



Análisis de estabilidad a través de ^{1}H RMN de **L7** a diferentes valores de pH en $CDCl_3$; (**a**) ^{1}H RMN; (**b**) pH = 1,8; (**c**) pH = 3,0 (**d**) pH = 4,5.



E_L8 experimentos de selectividad de carga de iones metálicos tales como Cu(II), Ni(II), Mn(II) y Co(II) para **L8** estequiometria orgánico/acuosa 2/1.



Curvas de especiación cálculos.

pH/especies	Cu^{2+}	$CuSO_4$ ac	HSO_4^-	SO_4^{-2}	$Cu(II)(OH)^+$	$Cu(II)_2(OH)^{3+}$	$Cu(II)_2(OH)_2^{2+}$	$Cu(II)_3(OH)_4^{2+}$	$Cu(II)(OH)_2$	$Cu(II)(OH)^{3-}$	$Cu(II)(OH)_4^{2-}$
0	1,29E-01	2,75E-02	2,81E-01	5,66E-03							
1	8,14E-02	7,56E-02	1,89E-01	4,94E-02							
1,6	5,22E-02	1,05E-01	1,02E-01	1,07E-01							
1,8	4,65E-02	1,11E-01	7,66E-02	1,26E-01							
1,9	4,42E-02	1,13E-01	6,54E-02	1,36E-01							
1,95	4,24E-02	1,14E-01	6,01E-02	1,40E-01							
2	4,24E-02	1,15E-01	5,52E-02	1,44E-01							
2,1	4,08E-02	1,16E-01	4,61E-02	1,52E-01							
2,6	3,63E-02	1,21E-01	1,69E-02	1,76E-01							
2,8	3,55E-02	1,22E-01	1,10E-02	1,82E-01							
2,9	3,57E-02	1,22E-01	8,84E-03	1,83E-01							
2,95	3,51E-02	1,22E-01	7,92E-03	1,84E-01							
3	1,34E-01	2,25E-02	3,32E-04	8,55E-03	1,70E-06	2,78E-05					
4	1,34E-01	2,27E-02	3,37E-05	8,66E-03	1,69E-05	2,75E-04	1,68E-05				
5	1,27E-01	2,24E-02		9,01E-03	1,60E-04	2,46E-03	1,50E-03	2,83E-05			
6	4,62E-02	1,58E-02		1,58E-02	6,09E-04	3,24E-03	2,11E-02	1,58E-02			
6,5	1,11E-02	5,90E-02		2,55E-01	2,55E-01	5,98E-04	1,20E-02	2,04E-02			
7	2,89E-03	1,94E-02		2,95E-01	3,87E-04		8,44E-03	3,91E-02			
7,5	6,55E-04	4,80E-03		3,09E-01	2,82E-04		4,43E-03	4,75E-02			
8	1,44E-04	1,06E-03		3,13E-01	1,96E-04		2,14E-03	5,04E-02			
9	6,73E-06			3,14E-01			4,70E-04	5,20E-02			
10	3,13E-07			3,13E-07				5,22E-02			
11	1,44E-08			3,14E-01				5,18E-02	2,38E-04	1,01E-04	3,74E-04
11,5	3,01E-09			3,14E-01				4,73E-02	4,99E-04	6,66E-03	7,80E-03
11,9	6,57E-10			3,14E-01				0,00E+00	7,22E-04	2,39E-02	6,57E-02
12	3,74E-10			3,14E-01					6,71E-04	2,77E-02	9,67E-02
12,5	5,53E-12			3,14E-01						1,36E-02	1,43E-01
13	5,90E-14			3,14E-01						4,73E-03	1,52E-02
14	6,05E-18			3,14E-01						6,92E-04	1,56E-01